

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



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
 BIBLIOTHEQUE — المكتبة
 Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES
En vue de l'obtention du diplôme

D'INGENIEUR D'ETAT EN GENIE CHIMIQUE

Thème

Formulation d'un détergent liquide-vaisselle

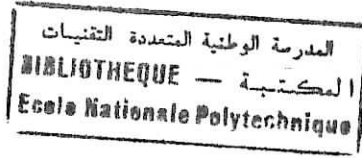
Proposé par :
Mr.C.E.CHITOU R
Mr.T. AHMED ZAID

Etudié par :
Mr.H.GHERBI

Dirigé par :
Mr.C.E.CHITOUR
Mr.T.AHMED.ZAID

PROMOTION JUIN 2003
ENP, 10 Avenue Hassen Badi EL-Harrach

Ministère de l'enseignement supérieur
Ecole Nationale Polytechnique
Département du Génie Chimique
Promoteur : Mr Le PR C.E. CHITOUR
Copromoteur : Mr .T.AHMED ZAID
Elève ingénieur : Mr H.GHERBI



الموضوع: تركيب سائل غسيل الأواني

الملخص: تهدف هذه الدراسة إلى تركيب سائل غسيل الأواني انطلاقاً من أربع مركبات رئيسية هي مادة فعالة أيونية ومادة فعالة غير أيونية والجليسرول وكلوريد الصوديوم. حيث درسنا تأثير هذه المركبات على الخصائص التالية: فعالية التنظيف واللزوجة ونقطة ظهور أو زوال الاضطراب والتعكر. وتم تقدير هذه التأثيرات ووضع نماذج لها باستعمال برنامج ستاتيسيتيكا حيث يسمح لنا استغلال مساحات الإجابة المتحصل عليها باختيار الحلول المثلى. التي تأخذ بعين الاعتبار كلا من فعالية المستحضر وكلفته. المفاتيح سائل غسيل الأواني نموذج رياضي التركيبية.

Sujet : Formulation d'un détergent liquide.

Résumé : L'objectif de ce travail est la formulation d'un détergent liquide vaisselle, en utilisant quatre ingrédients de base :

Un tensio-actif anionique (LABS de Na), un tensioactif non ionique (alcool gras éthoxylés), un protecteur dermique (glycérol) et un électrolyte (NaCl).

Les formules ont été évaluées par quatre propriétés :

Le pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses (PDVCL), la viscosité, le point de trouble et le point d'éclaircissement.

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

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

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

Subject: formulation of a dishwashing liquid detergent.

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

An anionic surfactant, a non ionic surfactant, a dermal protector, and an electrolyte.

Four properties of the formulated mixtures have been investigated:

Washing performance, viscosity, cloud point and clear point.

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

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

Key words: formulation, modelization, dishwashing liquid detergent.

Dédicaces

A la mémoire de ma chère grand-mère

A mes parents

A mes frères

A ma famille

A tout mes amies

Je dédie ce modeste travail

Hocine

*Ce travail a été réalisé dans le cadre des activités de
recherche du Laboratoire de Valorisation des Energies
Fossiles, sous la direction de monsieur le professeur
Chems Eddine Chitour , Directeur de recherches*

Equipe : Elaboration de tensio-actifs.

Membres :

Dr. Toudert. Ahmed Zaïd: Maître de recherche

Benmaza : Magister

Hocine Gherbi élève ingénieur

Remerciements

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

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

Je tiens aussi à remercier tous mes enseignants à l'Ecole Nationale Polytechnique pour la formation qu'ils m'ont prodiguée tout au long de mon cursus à l'ENP.

Que M^R.PR.R.KERBACHI trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance de ma thèse.

Je remercie également les membres de jury :

Monsieur E.H.BENYOUSSEF, maître de conférences à l'ENP,

Madame.S.HADDOUM chargée de cours à l'ENP.

MONSIEUR M.AKLI, ingénieur (ENAD/SEG), d'avoir bien voulu juger ce travail.

SOMMAIRE

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I

INTRODUCTION

I-1-Définition	3
I.2. Détergent.....	7
I.2.1. Historique	9
I.2.3. Plan d'expérience.....	9

CHAPITRE II

LES TENSIOACTIFS

II-1-Structures et propriétés des agents de surfaces

II-1-1-Définition.....	11
II-1-2-Classification des tensioactifs.....	11
Les agents de surface anioniques	11
Les agents de surface non-ioniques.....	13
Les agents de surface cationiques.....	14
Les agents de surface amphotères.....	14

II-2-Propriétés des tensioactifs

Tension superficielle.....	16
Micelles- concentration micellaire critique (CMC).....	16
Phénomène de synergisme.....	18
Balance lipophile-hydrophile.....	17
Mécanisme de la déterision.....	19
Phénomène de solubilisation	20

II-3- Propriétés physico-chimique des agents de surface

Point de Kraft.....	21
Point de trouble.....	21
Pouvoir moussant.....	22
Pouvoir détergent.....	22
Pouvoir émulsionnant.....	23
Pouvoir mouillant.....	24
Pouvoir dispersant.....	24

CHAPITRE III

SURFACES DURS ET SALISSURES

Surfaces dures.....	27
Les salissures	28

CHAPITRE IV

IV.1. LES DETERGENTS LIQUIDES

Les détergents liquides.....	31
Formulation des détergents liquides.....	31
Principes de formulation	32
Détergents liquides structurés	32
Détergents liquides non structurés	33
Les différents ingrédients et leurs rôles	33
Choix des différents ingrédients	37

IV.2. Facteurs affectant les performances d'un détergent liquide

Type du surfactants	40
Effet de la distribution de la chaîne du carbone	40
Effet des ions inorganiques	41
Effet de la température.....	42
La durée du nettoyage.....	43

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE V

PARTIE EXPERIMENTALE

V.1. Démarche adoptée.....	44
V.2. Mode opératoire	
Préparation des formules.....	48
Mesure des propriétés.....	48
Mesure de la viscosité.....	48
Test de lavage (PDVSL).....	48
Mesure du Point de trouble et d'éclaircissement.....	49
V. 3. Résultats et commentaires	
Modélisation du Pouvoir Détergent vis-à-vis des surfaces lisses (PDVSL).....	50
Modélisation de la viscosité.....	53
Modélisation du point de trouble.....	54
Modélisation du point d'éclaircissement.....	57

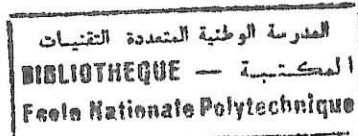
CHAPITRE VI

Conclusion.....	60
------------------------	-----------

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

CHAPITRE I

INTRODUCTION

CHAPITRE I**INTRODUCTION****I-1-Définition**

Depuis une vingtaine d'années environ, un terme nouveau est apparu dans la littérature professionnelle qui définit un ensemble d'activités présentant des caractéristiques communes malgré des domaines d'applications extrêmement divers : *la Formulation*. On peut la définir comme l'ensemble des connaissances et des opérations nécessaires au développement et à la fabrication d'un produit commercial caractérisé par sa **valeur d'usage** : un dentifrice, un médicament, un détergent, une colle, une peinture, un mortier ou un béton, un produit phytosanitaire (pesticide, herbicide). Ces produits répondent à un **cahier de charges** préétabli qui représente l'ensemble des contraintes qui définissent la valeur d'usage du produit formulé.

Un produit formulé résulte de l'association d'une ou plusieurs matières actives qui remplissent la fonction principale, et d'auxiliaires de formulation qui assurent des fonctions secondaires permettant la préparation et facilitant la longévité du produit. Le produit final peut être sous une forme gazeuse, c'est le cas d'un aérosol ou d'une mousse, sous une forme liquide, pâteuse (crème) ou gélifiée, ou encore sous une forme solide (un comprimé).

Au delà de cette série de définitions de la formulation, cet « art » ou cette « presque science », est très ancien. Ainsi l'encre de Chine a été inventée il y a 4000 ans par un scribe égyptien qui eut l'idée d'ajouter de la gomme arabique (une substance sécrétée par un type d'acacia que l'on a trouvé d'abord en Arabie) à du noir de carbone et de l'eau. C'est la gomme arabique qui, en se collant aux grains de noir de carbone, permet à ceux-ci de rester en suspension dans l'eau. Sans elle, le noir de carbone tombe au fond du récipient : il sédimente. La taille des « particules » est de l'ordre de quelques microns; on appelle ces solutions hétérogènes constituées de grains ou d'agrégats de molécules dispersés dans un milieu liquide, des solutions colloïdales.

La formulation : rendre compatibles des substances qui ne « s'aiment » pas

Les matières premières utilisées dans une formulation sont souvent incompatibles. Par conséquent leur mélange ne se fait pas de manière spontanée, c'est-à-dire sans apport d'énergie mécanique. Un exemple typique est celui d'une émulsion comme la mayonnaise obtenue en ajoutant du jaune d'œuf et de la moutarde à de l'huile tout en agitant fortement le

mélange. L'énergie fournie sous la forme de l'agitation est utilisée par le système chimique pour former des structures organisées « provisoires » à l'échelle moléculaire. Si l'on examine une crème avec un microscope puissant, on peut voir de fines gouttelettes d'eau dispersées dans une huile, ou encore une structure ressemblant à des pelures d'oignons : une organisation est apparue. C'est elle qui induit les propriétés particulières à la formulation. Toutefois l'émulsion obtenue est un système thermodynamiquement instable. Trois minutes, six mois ou 3 ans plus tard, l'émulsion cassera.

Tout système organisé obtenu en fournissant de l'énergie est instable dans le temps. Il est donc de l'intérêt d'une formulation tant pour des raisons fondamentales que de coût d'être obtenue en fournissant le minimum d'énergie.

Une conséquence importante de l'instabilité thermodynamique des émulsions est que l'ordre de l'addition des composants de l'émulsion peut avoir une influence décisive sur la formulation. Pour une **bonne mayonnaise** avec agitation manuelle, on ajoute l'huile goutte à goutte à la moutarde, au jaune d'œuf et au vinaigre.

Le comportement des solutions colloïdales se distingue totalement de celui de mélanges liquides monophasiques. La solution d'éthanol dans l'eau a les mêmes propriétés finales que l'éthanol ait été ajouté à l'eau ou au contraire, l'eau à l'éthanol. Les propriétés initiales pouvant être différentes.

Des composants primordiaux d'une formulation

Les exemples de formulation donnés plus haut, appartiennent à des domaines d'application complètement différents, mais ils utilisent tous quelques espèces chimiques fondamentales qui se retrouvent dans la plupart des formulations en tant qu'auxiliaires de formulation.

Les plus importants d'entre eux constituent la classe des **agents de surface**, encore appelés tensioactifs ou surfactants (de l'anglais *surface active agent*). Ces molécules, qui peuvent être naturelles ou synthétiques ont la particularité de comporter une portion polaire ou ionique qui possède des affinités avec l'eau et plus généralement avec tout composé polaire et une portion apolaire, formée le plus souvent d'une ou de plusieurs chaînes hydrocarbonées, ayant des affinités chimiques avec les huiles ou d'une manière plus générale avec des surfaces peu polaires. Un exemple de tensioactif naturel est celui de la lécithine, une protéine utilisée dans la fabrication d'une émulsion assez connue, le chocolat.

La plupart des tensioactifs utilisés sont des composés synthétiques dérivés des **industries pétrolières** ou, plus récemment, obtenus aussi à partir de **plantes** (soja, tournesol, arachide, betterave). Les savons font partie de cette classe de composés. Lorsqu'à deux

liquides non miscibles, comme une huile et de l'eau est ajouté un composé tensioactif, celui-ci se place spontanément à l'interface entre les deux liquides, la partie polaire dans l'eau, la partie apolaire dans l'huile. Le tensioactif ne rend pas l'eau et l'huile miscibles mais permet, sous l'effet de l'agitation, l'apparition de structures de type gouttelettes d'eau dispersées dans l'huile ou de gouttelettes d'huile dispersées dans l'eau.

Un exemple extrême est constitué par les **émulsions explosives** qui comprennent une huile et une espèce tensioactive incorporées à un explosif (nitrate d'ammonium par exemple). Le sel d'ammonium, composé ionique, ne se « mélange » évidemment pas à l'huile, mais par suite du procédé d'agitation utilisé, il forme des agrégats séparés les uns des autres par un film constitué par l'huile et le tensioactif, le film assurant la stabilité de l'explosif qui peut ainsi être transporté sans risque d'explosion. La prise en masse (accidentelle) du nitrate d'ammonium peut provoquer la déflagration. Une part importante de la physico-chimie des milieux colloïdaux s'intéresse à ces questions.

Un autre type de substance chimique impliqué dans nombre de formulations est représenté par des **polymères solubles** dans l'eau. On les appelle hydrosolubles. Ils sont caractérisés sur le plan moléculaire par des groupements chimiques qui se répètent sur un squelette hydrocarboné. Suivant leur masse moléculaire, ces substances ajoutées à une solution aqueuse peuvent augmenter considérablement la viscosité du milieu (la rhéologie) ce qui permet de contrôler la fluidité d'une formulation. On en voit l'application dans les peintures par exemple. Certains polymères ont d'ailleurs la particularité d'être également tensioactifs et peuvent donc occuper une double fonction : dispersant et épaississant.

Le formulateur

Le nombre de produits auxiliaires utilisé dans une formulation donnée peut être important. Un détergent typique peut comporter une quinzaine de composés dont la présence pour certains d'entre eux est liée au « marketing » du produit. Le tensioactif ne représente que 10 à 15 % en masse du détergent. On peut le considérer ici comme une substance active.

Aux tensioactifs (mélanges de tensioactifs ioniques et non ioniques) sont ajoutés des zéolites (silicoaluminate de sodium) comme produit anticalcaire, qui complexent (on dit aussi qui séquestrent) des ions lourds, un agent de blanchiment, le perborate de sodium, des enzymes, un azurant optique pour donner un aspect bleuté au linge, des produits anti-mousses, du carbonate et du disilicate de sodium comme alcalinisant, de l'argile comme adoucisseur, des parfums et quelques autres additifs de moindre importance. Le mode d'action de ces différentes molécules est complexe car elles interagissent aussi entre elles. Aussi, lorsqu'une

législation est modifiée, la formulation du détergent doit être revue en tout ou en partie. Ce fût le cas lors du remplacement des alkylbenzènesulfonates en 1965 qui formaient des mousses très abondantes polluant les cours d'eaux ou des polyphosphates remplacés par les zéolites dans les années 1990 car ils favorisaient la prolifération d'algues.

Le remplacement pour des raisons de toxicité de solvants organiques par l'eau dans nombre de peintures, impose l'addition de composés tensioactifs indispensables pour disperser les pigments de couleur minéraux ou organiques.

La législation devenant de plus en plus restrictive dans les pays développés, l'introduction d'auxiliaires de formulation nouveaux est délaissée pour une utilisation plus ordonnée, plus rationnelle, des composés déjà autorisés sur le marché. En effet, le nombre de substances chimiques autorisées sur le marché européen diminue régulièrement. Une meilleure connaissance physico-chimique (scientifique) du mode d'obtention de formulations données devient une nécessité vitale pour l'introduction de nouveaux produits sur le marché. Il ne faut jamais oublier que la formulation est une science directement en contact avec les activités commerciales, la concurrence, le problème des coûts.

Le formulateur nouveau

La formulation intervenant dans nombre de produits d'usage courant, l'activité des formulateurs s'est transformée depuis une vingtaine d'années. Le savoir-faire et l'art de la formulation se sont transformés en pratique pluridisciplinaire faisant intervenir de nombreux secteurs d'activité : matières premières de base, procédés de formulation (le Génie de la Formulation) concepts nouveaux tels que ceux de la chimiométrie¹, atelier de définition des cahier des charges, laboratoires d'application avec tests de performance, tests de toxicité et d'écotoxicité, réglementation (pouvoirs publics).

C'est dire que la formulation n'est pas simplement une discipline chimique nouvelle. La recherche en pharmacie dite Galénique travaille à la mise au point en fonction de la forme (la formulation) la plus adéquate pour administrer une molécule active donnée : ce peut être un comprimé, une solution liquide, un gel, une poudre, un aérosol, un suppositoire. Chaque formulation tient compte de la chimie de la molécule active mais aussi de la cible, de la partie du corps que l'on cherche à toucher. C'est la **vectorisation du médicament**. Chimistes, pharmaciens, physico-chimistes, médecins participent donc à cette recherche.

¹ Discipline nouvelle qui utilise des méthodes de probabilité pour tenter de prévoir les propriétés de produits formulés à partir d'un nombre restreint d'expériences

Un autre exemple, est celui des mousses. En plus de faire la joie des petits enfants elles trouvent de multiples applications : mousses au chocolat, mousses extinctrices des feux de pétrole, mousses de polyuréthanes, ou plus prosaïquement... le pain. D'une observation attentive de ces différents secteurs d'activité peuvent se dégager des concepts unificateurs utilisables par des formulateurs en dehors de leur strict domaine de compétence. La formulation est donc par essence une discipline ou la culture scientifique la plus large doit s'allier à de solides connaissances spécifiques.

Tout cela est rendu possible par un ensemble de techniques que l'on peut regrouper sous le nom, rappelé plus haut, de Génie des Procédés : mélanger, broyer des tonnes de substances souvent très visqueuses (chocolat) exige une instrumentation lourde. Cet aspect de la Formulation ne doit pas être perdu de vue pour une analyse complète de ces secteurs d'activité [1].

I-2 Les Détergents

Historique

En ce début de troisième millénaire, la propreté occupe une place importante dans nos vies. Cette recherche de salubrité ne s'observe pas seulement chez l'homme. Tout comme nous, les animaux tentent d'atteindre un certain stade de propreté. Par exemple, le chat lessive son pelage plusieurs fois par jour ainsi que les mamans animales qui nettoient leurs petits à leur naissance. 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 comme la terre et le sang d'animaux. En continuant de remonter le temps vers les temps historiques, il a été remarqué que les peuples de l'ancienne Égypte prenaient régulièrement des bains composés d'huile. Des documents trouvés, datant d'environ 1500 avant Jésus-Christ, révèlent que les Égyptiens fabriquaient du savon avec du sel alcalin et de l'huile animale ou végétale à des fins médicales.

Cependant, les Égyptiens n'étaient pas les seuls à être conscients de la propreté du corps. Par la suite, Les Grecs et les Romains l'étaient aussi. Ils enrobaient leur corps avec de l'huile d'olive contenant du sable. À l'époque romaine, une légende suppose que le savon

aurait été découvert par des femmes lavant leur linge le long du Tibre, rivière située au bas du mont Sapo à Rome.

Ces dames avaient 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 graisses et les cendres provenant de sacrifices d'animaux qui se faisaient dans les temples situés au sommet 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.

Avec le déclin de l'empire romain, les habitudes d'hygiène corporelle suivent le même courant. Mais vers le VIII^e siècle apparaît le savon à base d'huile végétale et à partir du XIII^e siècle, ce procédé se développe peu à peu à Marseille.

Après une crise au moment de la révolution, l'industrie du savon retrouve un nouvel essor avec l'exploitation, dès 1808, du procédé Leblanc pour la fabrication de la soude. En 1823, les travaux de Chevreuil sur les corps gras donnent la première théorie exacte de la saponification en montrant la formation du glycérol parallèlement à celle du savon et ouvrent ainsi de larges perspectives à l'industrie. Grâce à l'utilisation de nouvelles huiles, la production du savon progresse en qualité et en quantité (120 000 tonnes à Marseille en 1900).

Le premier détergent synthétique a été développé en Allemagne pendant la Première Guerre mondiale, mais il n'a pas été manufacturé. Après 1930, le savon subit la concurrence des poudres à laver puis des détergents synthétiques, liés à l'évolution des tissus et des techniques de lavage. Ce n'est que pendant la Seconde Guerre mondiale que la production de détergents a réellement commencé aux Etats-Unis, étant donné l'interruption de l'approvisionnement en corps gras et en 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.

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

De même en ce qui concerne les récurrents, les poudres ont laissé la place à des formules sous forme de crème, faciles à utiliser et permettant d'atteindre les moindres recoins, cette tendance est également vraie pour les lessives textiles.

Cette mode a gagné l'Amérique dans les années 70, pour arriver en Europe au milieu des années 80.

Prenant l'exemple du *Wisk*, le transfert de formule n'a pas été facile, si le concept fut facilement accepté, le produit américain ne convenait pas à la ménagère européenne. Nous retrouvons ici l'importance primordiale des habitudes de lavage. Les ménagères européennes n'ont pas apprécié à l'époque la formule américaine dans les performances n'étaient pas à la hauteur de leurs attentes. Une reformulation complète a été réalisée pour que la ménagère européenne « accroche » à ce nouveau segment. Malgré cette modification assez importante, le produit ne répondait pas aux attentes des consommateurs du point de vue performance.

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

Un produit liquide permet un traitement local du tissu taché, ce qui est difficile avec un détergent en poudre (il faut le transformer en pâte avec l'eau, ce qui nécessite une opération supplémentaire). La mise en solution est quasi immédiate, ce qui permet aux divers ingrédients d'entrer en action dès le début du cycle. En dernier lieu, il est en plus pratique de ranger un flacon de 1.5 litre ou même de 3 litres qu'un baril de poudre de 5kg ou de 8 kg.

II.3. Le plan d'expérience

On cherche à établir des relations entre les causes (*facteurs*) et les effets (*réponses*). La planification des essais vise à tirer le maximum de résultats pour une dépense aussi faible que possible. C'est un moyen de rationaliser les essais et de ne pas "tourner en rond".

Car la méthode " Une variable à la fois " qui consiste à fixer tous les facteurs sauf un, pour connaître son effet sur la réponse, est coûteuse en nombre d'essais, et inefficace : elle ne permet pas d'optimiser le processus ni de trouver un modèle prédictif s'il existe des interactions entre les facteurs (*couplage de paramètres*). Dans un plan d'expérience au contraire, toutes les données sont utilisées simultanément pour calculer chaque effet. D'où *une précision accrue et un faible nombre d'essais*. Le résultat de l'essai peut être expérimental ou découler d'une simulation numérique.

Issue des travaux de Fisher (1925), remise en vogue dans les années soixante par le Docteur Taguchi, la planification des expériences a connu, ces dernières années, de

nombreuses innovations. Mais elle gardait encore certaines rigidités. La construction des plans d'expériences est facilitée par l'utilisation de logiciels spécifiques. L'interprétation des plans d'expériences nécessite de nombreux calculs et nombreux graphiques. Là encore, les logiciels de plan d'expériences sont les bienvenus car ils facilitent la construction des plans d'expérience les plus classiques, ils permettent d'effectuer les calculs nécessaires à l'interprétation des résultats et ils donnent la possibilité de tracer de nombreux graphiques qui illustrent les résultats.

Les plans composites

Un plan composite est constitué de trois parties :

1. Un plan factoriel à deux niveaux par facteur ;
2. Au moins un point expérimental situé au centre du domaine expérimental ;
3. Les points axiaux. Ces points sont situés sur les axes de chacun des facteurs.

L'intérêt des plans composites réside dans le fait qu'ils prennent facilement la suite d'un premier plan factoriel dans les résultats sont inexplicables par un modèle de premier degré. Il suffit d'effectuer les expériences correspondant aux points en étoile et de faire les calculs sur l'ensemble de toutes les expériences. Les plans composites sont parfaitement adaptés à l'acquisition progressive des résultats. Le nombre de niveaux d'un plan composite est de cinq par facteur : le point central, les deux niveaux du plan factoriel et les deux niveaux du plan en étoile [2].

CHAPITRE II

LES TENSIOACTIFS

CHAPITRE II**LES TENSIOACTIFS****II-1-Structures et propriétés des agents de surfaces****II-1-1-Définition**

Les tensioactifs ou agents de surface sont des molécules d'origine naturelle ou synthétique possédant d'une part une chaîne à caractère lipophile (ou queue hydrophobe) et d'autre part, un groupement à caractère hydrophile (aussi appelé tête polaire) comme illustré sur la figure n°1. Ces composés sont dits amphiphiles [3].

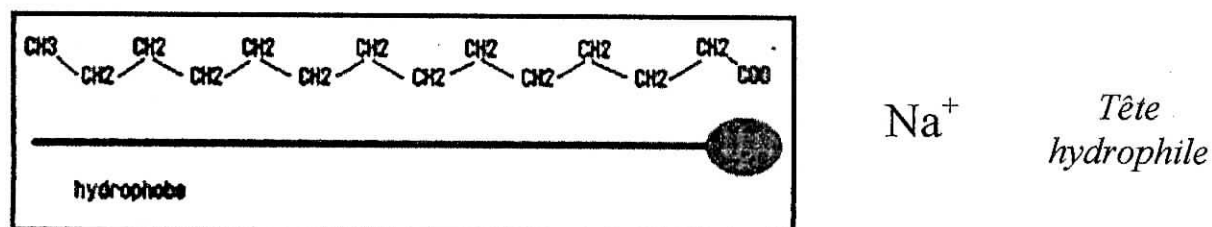


Figure 1 : structure d'un tensioactif

II-1-2-Classification des tensioactifs

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

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

a- Les tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques sont historiquement les agents de surface les plus fréquemment rencontrés et utilisés, et représentent actuellement le plus grand volume de production mondiale. 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 C15 à C20 (qui possède entre 15 et 20 atomes de carbone), ramifiée ou linéaire. Les tensioactifs anioniques possèdent un pouvoir détersif important et sont particulièrement efficaces contre les particules (les substrats

rencontrés étant souvent chargés négativement, les terminaisons anioniques favorisent la dispersion des particules par répulsion électrostatique). 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).

Ils sont sensibles à la dureté de l'eau et certains sont susceptibles de subir une hydrolyse partielle dans la solution nettoyante. *Ils sont bien appropriés aux verres céramiques, mais pas aux surfaces métalliques.* Parmi les plus importantes classes de tensioactifs anioniques on peut citer :

Les sulfonates

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

Exemple :

Le dodécylbenzènesulfonate de sodium, principal agent de surface utilisé dans la formulation des détergents ménagers en poudre (Isis) . Les autres sulfonates sont représentés par :

- Les alcanes sulfonates : obtenues par sulfonation avec un mélange de dioxyde de soufre et d'air, d'alcane linéaires activés par les radiations ultraviolettes.
- Les alcènes sulfonates: obtenues par sulfonation en continu au trioxyde de soufre gazeux des alpha-oléfines.
- Les sulfosuccinates: comme par exemple le diéthylhexyle sulfocinate de sodium obtenus par sulfonation au bisulfite de sodium du maléate de diéthyl-hexyle.

N.B :

Les LAS : Linear Alkyl benzène Sulfonate sont aussi de bons détergents, leur pouvoir moussant et leurs propriétés émulsifiantes sont un peu moins bonnes que les ABS. Les LAS de sodium sont solubles dans l'eau jusqu'au C₁₆, mais le maximum de pouvoir détergent est obtenu pour C₁₂₋₁₃. Les LAS en C_{9-C12} s'utilisent comme agents mouillants, alors que ceux en C_{15-C20} s'utilisent comme surfactifs et émulsifiants. Les détergents d'usage domestique contiennent souvent un LAS comme surfactif principal

Les sulfates

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

Exemple : le laurylsulfate de sodium.

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

Exemple : le lauryléthoxyéthersulfate de sodium

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

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

Les savons

Parmi les **détergents** (du latin *detergere* signifiant nettoyer), le savon est le plus ancien puisque déjà fabriqué et utilisé dès l'Antiquité. Les savons sont des mélanges d'ions carboxylate et de cations métalliques (ions sodium ou potassium).

Les savons de luxe, tout au moins dans le passé, étaient produits exclusivement à partir d'une huile végétale noble, d'où certaines marques comme "Palmolive".

En Europe, les savons ne sont plus utilisés dans les poudres détergentes que comme antimousse. Ils sont employés dans les lessives liquides ou les gels douche à base savon. Dans les pays en voie de développements, ils sont utilisés en général pour tout usages.

b-Les tensioactifs non ioniques

Les tensioactifs non ioniques constituent la catégorie des agents de surface qui connaît le plus fort développement actuellement. Leur partie hydrophile est en général de type éther de polyglycol $((\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n)$, 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 (en particulier de modifier le HLB). À titre d'illustration, Lynn précise que la partie éthoxylée doit représenter 60 à 70 % en masse de la molécule entière pour assurer une solubilité totale dans l'eau à température ambiante. (Référence de Lynn).

Les tensioactifs non ioniques sont caractérisés par une faible sensibilité à la dureté de l'eau et au pH, ainsi que de faibles CMC, permettant une efficacité satisfaisante à basse température et en milieu neutre ou faiblement alcalin. Certains d'entre eux, dont le HLB est bas (inférieur à 8), nécessitent la présence dans la solution nettoyante d'agents hydrotropes pour permettre leur solubilisation. Le pouvoir détergent des tensioactifs non ioniques est considéré optimal lorsque la température est juste en dessous du point trouble. La valeur de ce paramètre peut être modifiée par la présence dans la solution nettoyante d'électrolytes ou d'autres agents tensioactifs, notamment les anioniques.

Les surfactifs non ioniques sont de bons détergents, agents mouillants et émulsifiants. Certains ont d'excellentes propriétés moussantes. Aujourd'hui on trouve des surfactifs nonioniques dans une grande quantité de produits d'usage domestique ou industriel, conditionnés sous forme de poudre ou de liquide. Les deux tiers des agents de surface non ionique sont obtenus par condensation d'oxyde d'éthylène sur des corps hydrophobes comportant un ou plusieurs hydrogènes actifs : alcools gras, acides gras, alkylphénols, amines grasses, propylèneglycols, etc....

Les autres produits tensioactifs non ioniques sont:

- Des esters de polyols (par exemple les esters de sorbitanne, de glycérol, de polyglycérol de sucres, etc.) obtenus par réaction d'un acide gras sur le polyol correspondant ;
- des éthers du polyols (par exemple les éthers du glucose) synthétisés par réaction entre un alcool gras et le glucose.
- des alcanolamides, par exemple les alkylmonoalkylolamides ou les alkylodialkylolamides résultant de la condensation d'un ester méthylique d'acide gras a une alcanolamine monoéthanolamine, diéthanolamine, etc.

c- Les tensioactifs amphotères

Les surfactifs dits amphotères possèdent deux groupes fonctionnels, l'un anionique, l'autre cationique. Dans la plupart des cas, c'est le pH qui détermine le caractère dominant du fait qu'il favorise l'une ou l'autre des dissociations possibles : anionique à pH alcalin, cationique à pH acide. Près de leur point isoélectrique, ils sont réellement amphotères, c'est-à-dire qu'ils possèdent les deux charges à la fois, et présentent souvent un minimum d'activité superficielle. Ces surfactifs sont en général très peu irritants, compatibles avec les autres surfactifs et dans la plupart des cas, ils peuvent s'utiliser dans des formules pharmaceutiques ou cosmétiques. Presque tous les amphotères possèdent un groupe cationique de type amine ou ammonium, lequel peut être éventuellement bloqué par une quaternisation.

d- Les tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques sont surtout utilisés comme adoucissant des textiles.

$R-N^+(CH_3)_2 Cl^- \{ R ; R' \} = C_{16-18}$ chlorure de tétralkylammonium| R', ils peuvent faciliter la contamination d'une surface de verre, mais sont de bons détergents pour les surfaces métalliques, car ces dernières sont positivement chargés, ce qui implique une répulsion avec la partie cationique du tensioactifs.

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

Ces nitriles sont ensuite hydrogénés catalytiquement sous pression :

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

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

Dans tous les cas on remarque que l'obtention d'une amine ou d'un alkyl ammonium quaternaire met en jeu toute une série de réactions chimiques, plus ou moins complexes et plus ou moins sélectives. C'est principalement pour cette raison que les surfactifs cationiques sont nettement plus chers que les anioniques et même les nonioniques. De ce fait, ils ne seront utilisés, commercialement, que dans les cas où on ne peut les substituer par des anioniques ou des nonioniques. On les trouve comme principe antistatique des produits adoucissants et démêlants pour textiles et cheveux. On les utilise aussi dans l'industrie textile comme retardateurs d'adsorption des colorants avec lesquels ils rentrent en compétition, de façon à obtenir une coloration plus uniforme. Pour des raisons similaires, ils sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion, particulièrement en milieu acide, où ils rentrent en compétition avec les protons [3] [4].

II.2. Propriétés des tensioactifs

II.2.1. La tension superficielle

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

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

Cette concentration à la surface provoque une diminution de la tension superficielle du fait de la substitution progressive des molécules de solvant par des molécules du soluté (molécule amphiphile), dès les très faibles concentrations.

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

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

Avec :

γ : Tension superficielle

C : concentration de la solution.

R : constante molaire de gaz.

T : température absolue [5].

II.2.2. Micelles- concentration micellaire critique (CMC)

Il est bien connu que les tensioactifs sont des molécules amphiphiles, qui sont associées d'une façon dynamique en solution aqueuse.

Au dessus d'une certaine concentration critique dite CMC le surfactant existe généralement sous forme de monomère, au dessus de le CMC, il existe un équilibre dynamique entre les micelles et les monomères. Quand on se rapproche de la CMC on a formation de micelles ellipsoïdales, sphériques comme le montre la figure II-3 :

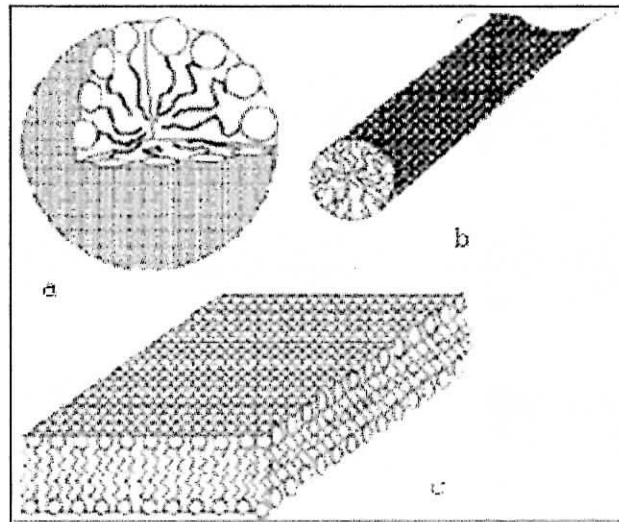


Figure II-3: Différentes formes des micelles [4]

La CMC est détectée par la discontinuité marquée de certaines propriétés physiques de la solution, notamment la conductivité molaire, comme on le voit dans la figure II-4 :

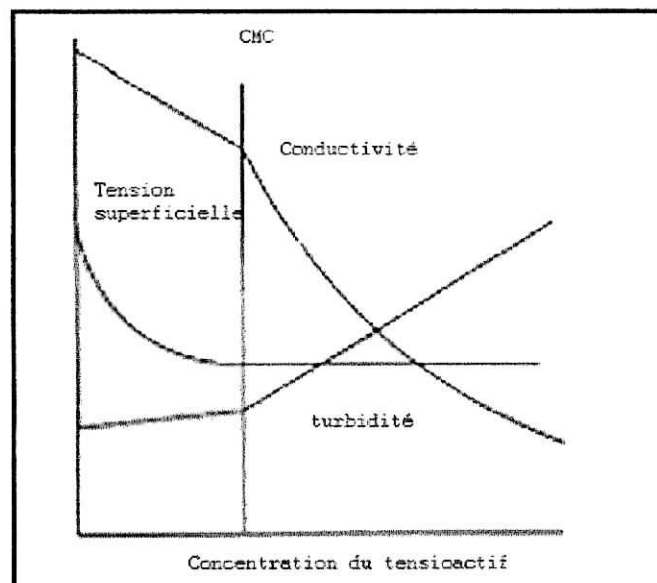


Figure II-4 : Evolution des propriétés physique au alentour de la CMC [6].

II.2.3. Balance lipophile-hydrophile

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

Le C.I.D. (Comité International des Dérivées tensioactifs) note pour le rapport hydrophile lipophile : L'importance relative du (ou des) groupement(s) polaire(s) et de la partie apolaire, conditionne les affinités respectives de la molécule pour l'eau et pour les solvants organiques peu polaires. Elle représente le rapport hydro-lipophile du composé Cette définition ne concerne que les produits émulsionnants.

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

$$HLB_m = [HLB_A \times X + HLB_B \times (1-X)]/100 \quad [8]$$

Avec :

HLB_m : valeur de la H.L.B. du mélange des tensioactifs

HLB_A : valeur de la H.L.B. du tensioactif lipophile

HLB_B : valeur de la H.L.B. du tensioactif hydrophile

X : quantité exprimée en grammes du surfactif lipophile

II.2.4. Le phénomène de synergisme

Le concept de synergisme est plus important dans l'étude des effets pratiques des agents tensioactifs. Ce terme s'applique à un mélange de deux agents tensioactifs, ou plus, dont l'efficacité est supérieure à celle des composants employés séparément. On rencontre couramment des exemples de synergisme dans le mouillage et l'émulsification aussi bien que dans la détergence.

Le synergisme doit être distingué de l'effet produit par l'adjuvant, parce que dans ce cas, chaque constituant possède une tensio-activité propre. Pour mieux le comprendre considérons deux détergents X et Y ; on mesure séparément leurs pouvoirs détergents dans des conditions bien déterminées sur un tissu souillé étalon et on exprime les résultats en pourcentage de souillure éliminée.

Supposons que X à la concentration 0.1% donne un taux d'élimination de 20% et aussi Y à la même concentration, si le mélange X+Y ; 50 /50 ; à la concentration de 0.1%(soit 0.05%de x et 0.05%de y) donne un taux supérieur à 20%, alors X et Y sont synergiques. Considérons maintenant un adjuvant B avec X ; le taux pour X à 0.1% est 20%pour B à toute concentration 0%.si l'on atteint un taux supérieur à 20% avec un mélange de X à 0.1% avec une certaine concentration B; alors B est un véritable adjuvant ou détergent additionnel [5].

II.2.5. Le « mécanisme » de la déterision

La détergence est un processus de nettoyage durant lequel des salissures sont séparées d'un milieu solide par mise en suspension ou en solution dans un bain de nature aqueuse. Le substrat est mis en présence de la solution de nettoyage et l'air est chassé de l'interface substrat / solution. Il y a ainsi mouillage du substrat .

On peut distinguer deux étapes ou phénomènes principaux dans le processus : enlèvement des salissures du substrat et stabilisation des salissures dans la solution de nettoyage (pour prévenir une redéposition sur le substrat). L'action de la solution de nettoyage 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.

Dans le schéma (a) de la surface est recouverte de graisse. En (b), en ajoute de l'eau qui est incapable de déplacer la saleté, du fait de sa tension superficielle, élevée et de son mouillage inefficace.

En (c) le détergent est ajouté, sa partie hydrophobe s'accroche à la graisse, et à la surface du solide, en réduisant ainsi l'adhésion de la graisse au solide .La saleté graisseuse peut alors être délogé de la surface, par action mécanique. En (d) la saleté graisseuse est maintenue en suspension dans la solution du fait que les molécules du tensioactif s'y accrochent, et que la surface est recouverte d'une couche monomoléculaire de tensioactifs. On obtient à partir d'une certaine concentration de tension actifs : une micelle ayant comme noyau le globule graisseux, ce qui facilite par la suite sa suspension, dans la solution, Comme les détergents sont généralement ioniques, les micelles sont chargées ce qui empêche leur coagulation (coalescence) [3] [7].

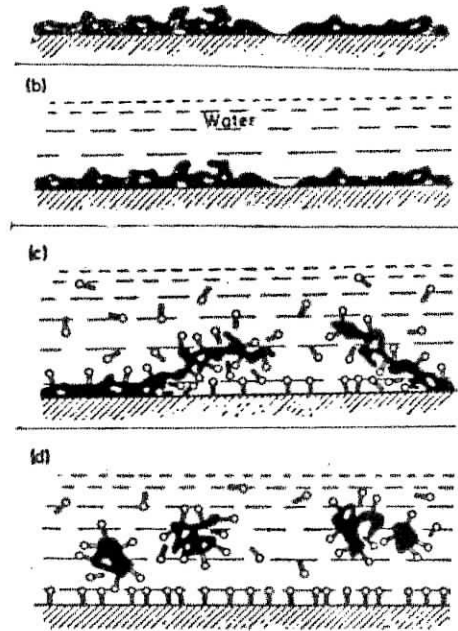


Figure II-5: mécanisme de la détercion [7]

II.2.6. Le phénomène de solubilisation

Lorsque leur concentration augmente, les molécules d'agents tensioactifs ont tendance à s'assembler pour former des micelles. On peut définir les micelles comme des globules dont la paroi est formée par les molécules de tensioactif alignées côte à côte, leur partie hydrophile orientée vers l'extérieur (la solution de nettoyage), et leur partie hydrophobe (ou lipophile) vers l'intérieur.

Les micelles ainsi formées ont la capacité de solubiliser ou encore d'absorber une certaine quantité de composés insolubles dans l'eau tels les acides gras, les alcools gras, les triglycérides ou encore les hydrocarbures. La solubilisation par les micelles permet donc de prévenir la redéposition des salissures de nature huileuse ou grasseuse de la même façon que l'émulsification.

La formation des micelles n'est possible que lorsque la concentration en agents tensioactifs atteint une valeur seuil : la CMC. De plus, la quantité d'huile absorbable par une micelle dépend de sa géométrie, qui est elle-même déterminée par la structure des parties hydrophobes et hydrophiles de l'agent tensioactif considéré. Ainsi les tensioactifs de type non ionique formeraient des micelles de plus grande capacité que les composés anioniques. Lynn souligne de plus que le pouvoir solubilisant des tensioactifs non ioniques augmente avec leur rapport hydro-lipophile. [3]

II.3. Les propriétés physico-chimiques des agents de surface**II.3.1. Le point de kraft**

Une des propriétés des tensioactifs anioniques est leur solubilité augmentant avec la température. Cette solubilité croit brusquement quand l'agent de surface devient suffisamment soluble pour former des micelles.

On appelle point de Kraft la température à laquelle la solubilité est égale à la CMC ou encore, la température à laquelle les micelles deviennent solubles. En ce qui concerne les non ioniques, nous avons vu que la solubilité est due aux liaisons hydrogènes de la chaîne polyoxyéthylénée cependant, l'énergie du pont hydrogène est telle qu'en chauffant il y a déshydratation, ce qui a pour effet de diminuer la solubilité.

Ce comportement est à l'opposé de celui des anioniques dont la solubilité, comme nous l'avons signalé plus haut, augmente avec la température. On appelle point de trouble la température à laquelle le non ionique en question devient insoluble (ceci se traduit par un trouble [8]).

II.3.2. Point de trouble

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

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

La connaissance de ce point de trouble est importante car les diverses propriétés tensioactives des solutions d'agents de surface non ioniques varient notablement au voisinage de cette température. La température de trouble est influencée par la concentration de la solution en agent de surface, par le pH, par la présence de sels, ou d'agents de surfaces anioniques.

Ce phénomène ne se produit plus dans une solution ne contenant pas d'électrolytes, un produit 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. [5]

II.2.3. Le pouvoir moussant

La principale propriété de l'interface solution-air est le pouvoir moussant.

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

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

On cite ici qu'une eau douce donne par agitation une mousse importante et persistante, une eau dure ne mousse dans les mêmes conditions, qu'après précipitation, de sels de Ca et de Mg sous formes de savons insolubles, la composition du milieu à traité et la présence d'impuretés organiques et leurs concentrations, la présence de mousse indique la présence de déchets organiques[3].

On cite aussi qu'il n'y a pas de relation directe entre le pouvoir moussant et les autres propriétés de surfaces (mouillage, détersion...). Le pouvoir moussant étant le degré d'aptitude qu'on certaines substances tensioactives à former la mousse.

II.3.4. Le pouvoir détergent

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

- Mouillage de la salissure et de son support,
- Rupture de la liaison salissure support,

- Dispersion de la salissure et maintien en suspension,

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

- Le pouvoir mouillant,
- La tension d'adhésion,
- La tension superficielle et interfaciale,
- La charge ionique,
- Le pouvoir émulsionnant,
- Le pouvoir dispersant, etc.

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

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

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

- Le pouvoir détergent vis-à-vis des articles textiles,
- Le pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses.

II.3.5. Le pouvoir émulsionnant

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

Le phénomène d'émulsification augmente avec la concentration en agents tensioactifs et se stabilise lorsque la concentration micellaire critique (CMC) est atteinte. Kaler souligne les différences existant entre l'émulsion et la microémulsion : la microémulsion, caractérisée notamment par de plus fines gouttelettes, forme une seule phase (eau / huile / tensioactifs) en équilibre thermodynamique stable alors que l'émulsion est constituée de deux phases

thermodynamiques (eau et huile) stabilisées de façon cinétique par agitation et / ou action des tensioactifs [3].

II.3.6. Le pouvoir mouillant

La diminution de la tension superficielle de l'eau est relativement facile à réaliser, même si le groupement hydrophobe n'est pas très grand. Par contre si le solide est recouvert d'une couche d'huile, pour mouiller sa surface, il faudra d'abord déplacer cette couche (action détersive), ce qui nécessite une diminution de la tension interfaciale huile eau . Dans ce cas l'agent tensioactif doit posséder un caractère lipophile plus prononcé.

Il est à noter que la rugosité des surfaces même à l'échelle moléculaire, entraîne une modification de la mouillabilité du solide réel par rapport au solide idéal. Nous pouvons distinguer deux causes de modification de la mouillabilité dues à la rugosité.

- 1- l'aire réelle est plus grande que l'aire mesurée.
- 2- Le phénomène est d'autant moins réversible que la rugosité est plus grande.

Le phénomène de mouillage est irréversible.

Le pouvoir mouillant est la capacité d'un produit à favoriser la mouillabilité (tendance à s'étaler sur une surface). Si on diminue l'angle de raccordement entre la surface solide et la solution, on augmente alors la mouillabilité, l'étalement est simplement le mouillage qui correspond à un angle de raccordement nul.

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

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

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

II.3.7. Pouvoir dispersant

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

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

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

L'industrie utilise de très nombreuses dispersions :

- boues de forage.
- colorants pour teinture.
- soufre et produit phytosanitaires.
- pigments pour peinture.
- Ciment.

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

- les lignosulfonates.
- les polynaphtyméthanesulfonates.

CHAPITRE III

*SURFACES DURES ET
SALISSURES*

CHAPITRE III**SURFACES DURES ET SALISSURES****III-1- Surfaces dures**

S'il est facile de parler des textiles ou de la peau, il semble plus compliqué d'évoquer les autres surfaces, notamment à cause de leur diversité.

Les produits pour laver la vaisselle font partie de cette catégorie qui regroupe des détergents destinés à nettoyer les surfaces dures : la vaisselle, certaines pièces de la maison comme la salle de bains, la cuisine, les toilettes, les vitres et les soles de toute nature .

Pour compliqué un peut la tâche du formateur, les produits doit s'attaquer à différents types de salissures selon les pièces ou les surfaces ou ils sont utilisés, ce qui implique des compositions adaptées à chaque utilisation. Pour les surfaces concernés par le lavage de la vaisselle à la main sont simple à imaginer puisqu'elles consistent en tout article ménager à utiliser dans la cuisine, par exemple assiettes, couverts, parts divers, casseroles, verrerie...

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

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

Tableau III-1- Principales surfaces de lavage de la vaisselle [8]

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

III-2-Les salissures

Dans tout processus de nettoyage, les caractéristiques des salissures rencontrées représentent un déterminant important des conditions d'opération. Les différentes variables importantes pour la détergence et 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 métalliques), ou encore l'état chimique (degré de polymérisation, de décomposition, nature « carbonisée »). Un facteur de complexité supplémentaire dans la caractérisation des différentes salissures vient du fait qu'elles sont souvent formées de plusieurs composés sous différentes phases et disposées de façon irrégulière sur le substrat. Des interactions entre les différents composants peuvent également survenir, facilitant ou non le nettoyage.

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

- Les glucides (sucres, féculents, hydrates de carbone...);
- Les lipides (graisses végétales ou animales);
- Les protides (viande, lait, poisson...);
- Des sels minéraux;
- Des additifs divers (colorants...);

Bien que souvent les salissures se trouvent sous forme de combinaisons, les difficultés d'enlèvement de salissures d'une surface dépendent de l'énergie que l'on apporte : la somme des énergies thermiques (eau chaude), chimique (le détergent) et mécanique doit être supérieure aux énergies qui assurent la cohésion de la salissure et son adhésion aux surfaces (schéma de la figure III.1).

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

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

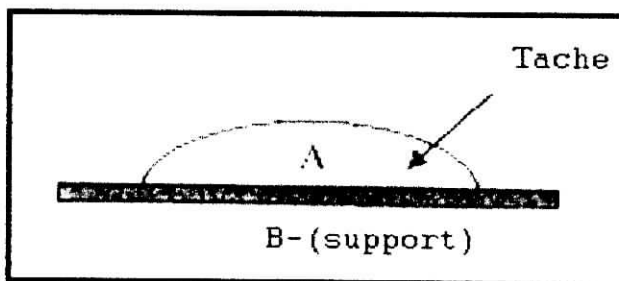


Figure III.2 : Adhésion d'une salissure à un substrat [8].

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

On peut représenter d'une manière simple la difficulté d'enlèvement avec le graphe de la figure III.3.

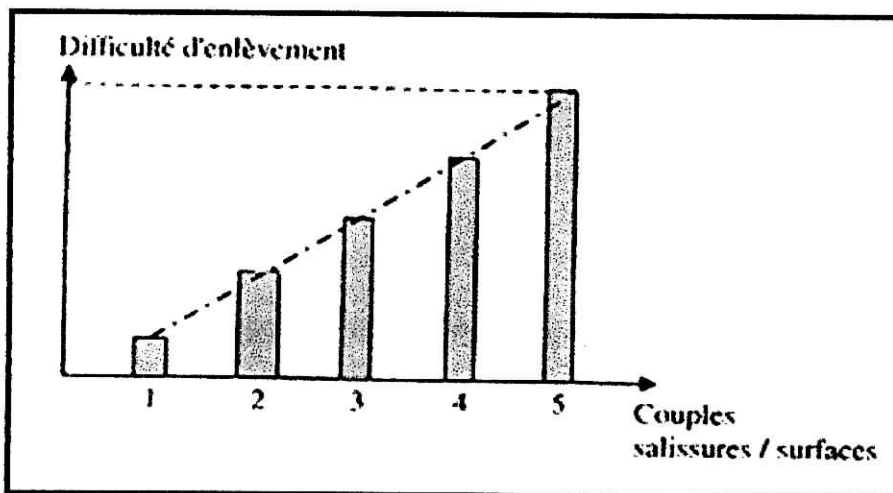


Figure III.3 : Difficulté d'enlèvement selon les couples salissures/surfaces [8].

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

En cas de mauvais résultat, c'est la ménagère qui fera la différence en augmentant l'énergie mécanique (en utilisant au besoin des tampons plus ou moins abrasifs) ou/et en faisant tremper les articles très fortement attachés dans une solution à haute température de produits vaisselle (énergies chimiques et thermiques) [8].

CHAPITRE IV

LES DETERGENTS LIQUIDES

CHAPITRE IV**LES DETERGENTS LIQUIDES****IV.1.1. Les détergents liquides [8]**

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

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

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

La mise en solution est quasi immédiate, ce qui permet aux divers ingrédients d'entrer en action dès le début du cycle de lavage. En dernier lieu, il est en plus pratique de ranger un flacon de 1,5 litre ou même 3 litres qu'un baril de poudre de 5 kg ou de 8 kg.

IV.1.2. Formulation des détergents liquides

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

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

IV.1.3. Principes de formulation

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

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

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

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

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

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

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

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

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

IV.1.4. Détergents liquides structurés

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

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

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

IV.1.5. Détergents liquides non structurés

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

Formulation des détergents liquides non structurés

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

IV.1.6. Les différents ingrédients et leurs rôles

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

- **Les tensioactifs**

Le paramètre de base dans la formulation d'un liquide vaisselle concerne la mousse. La mousse doit être abondante, stable et présente tout au long de l'opération de lavage. Pour la ménagère, le premier signe d'un bon produit est la quantité de mousse qu'il développe lorsqu'il est mis en solution dans l'eau. Puis au fil du lavage (c'est-à-dire au fil de l'introduction d'une

quantité de salissures de plus en plus importante), il devient difficile puis impossible de faire mousser le bain de lavage. Le produit n'a plus d'effet.

C'est donc bien, aux yeux de la consommatrice, ce critère qui va déterminer son efficacité (les autres paramètres étant moins importants, comme par exemple la viscosité, la vitesse avec laquelle le produit se mélange à l'eau). Le développeur doit donc tenir compte de ce facteur en tout premier lieu avant de formuler un produit vaisselle. C'est la raison pour laquelle les compositions contiennent en général des niveaux élevés d'anioniques (moussants). Les non-ioniques (peu moussants) ne sont utilisés qu'en faible quantité, principalement pour contrôler et stabiliser mousse et faciliter le drainage de l'eau sur les articles.

- **Les différentes combinaisons**

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

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

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

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

- **Les autres systèmes de tensioactifs**

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

Les mélanges de *Secondary Alkyl Sulphonates* (SAS, par exemple Hostapur, C₁₄ - C₁₇) et LES ont de très bonnes propriétés de pouvoir moussant en eau dure comme en eau douce. Ils présentent en outre une bonne compatibilité avec la peau, autorisant une utilisation fréquente [8].

Les mélanges alcool-sulfates PAS/LES sont très performants mais plus chers que les combinaisons classiques LAS/LES : on les associe généralement à des alcanolamides et au toluènesulfonate.

La présence du sulfate de magnésium permet une synergie dans des systèmes LAS/LES/PAS si le niveau de Mg^{2+} est maintenu à environ 0,5 fois la concentration molaire en alcool sulfates, les pourcentages d'alcanolamide peuvent être limités à 3-4 % et les formules obtenues sont à la fois plus actives et douces pour la peau [9].

- **Ingrédients complémentaires**

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

Tableau IV.1 - Propriétés des différents tensioactifs utilisés dans les formules de liquide vaisselle à la main [8].

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

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

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

La plupart des liquides vaisselle se disent doux pour la peau. Beaucoup d'entre eux ne comportent cependant pas d'ingrédients spécifiques et se contentent d'un choix judicieux de matières premières. Par exemple le LAS dégraisse fortement la peau, ce qui peut provoquer dans des cas limites des dessèchements de la main. La plupart des fabricants tendent à

diminuer ou même à supprimer l'utilisation de LAS dans leur formule de liquide vaisselle à la main. D'autres incluent des agents destinés à protéger les mains tels que :

- Additifs protéiniques
- Additifs, à base de lanoline ou ses dérivés [9].
- Tensioactifs émoullissants

IV.1.7. Choix des différents ingrédients

- **Choix des tensioactifs**

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

Par exemple :

- un mélange de 18-20 % de non-ionique (il s'agit le plus souvent d'un alcool oxo en C14 et C15 condensé avec 7 molécules d'oxyde d'éthylène) et 6-8 % de LAS permet à la fois d'excellentes performances sur les salissures grasses et une bonne stabilité au froid ;
- savon : un mélange eutectique 40/60 d'acide oléique et d'huile de coprah peut être utilisée ; l'oléate est responsable de la liaison avec le calcium, tandis que le laurate (principal composant de l'huile de coprah) est responsable de la solubilité de l'oléate.!

En général le formateur utilise une formule de base dans laquelle différentes combinaisons vont être testées (exercice de mapping) en employant un diagramme ternaire classique (figure IV.2)

Pour chacun des points testés, il faudra évaluer :

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

Ce qui permettra de sélectionner le meilleur compromis

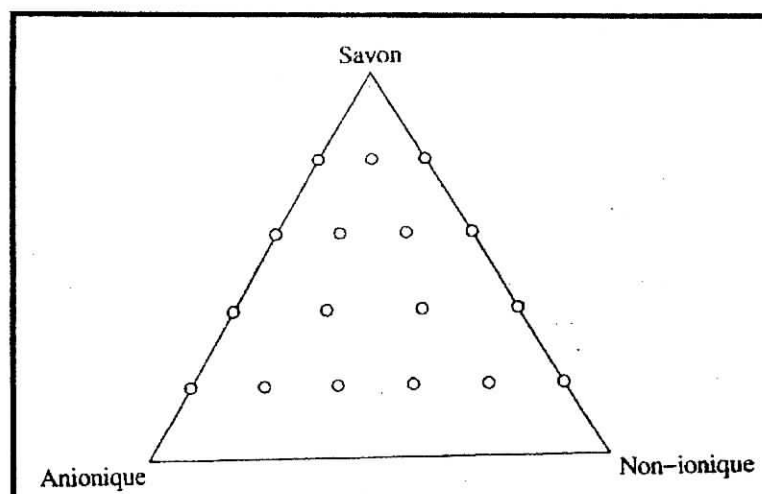


Figure IV.2 Diagramme ternaire pour lessives liquides isotropes [8].

- **Choix des hydrotropes**

Lorsque les types et les taux d'actifs sont connus, il faut trouver le ou les hydrotropes qui vont permettre à la formule d'être stable dans toutes les conditions de stockage.

La quantité à utiliser est ajustée au fil des observations des produits stockés.

Les ingrédients utilisés seuls ou en addition sont du type propylène glycol, éthanol, triéthanolamine.

- **Autres ingrédients : Les adjuvants**

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

Les séquestrants

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

Les antiredéposition

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

Les agents de blanchiment

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

Les azurants optiques

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

Les régulateurs de la mousse

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

Les inhibiteurs de corrosion

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

Les enzymes

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

Les parfums

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

Les colorants

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

Les opacifiant

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

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

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

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

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

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

Ce savon :

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

IV.2. Facteurs affectant les performances d'un détergent liquide

La solution de nettoyage, constituée d'eau et de la préparation détergente, doit être adaptée d'une part au type de salissures à nettoyer et d'autre part à l'équipement employé. Ainsi, la dilution du concentré doit être optimisée pour offrir le meilleur compromis coût / efficacité, c'est-à-dire que l'on doit s'assurer d'une part que la nature et la concentration des tensioactifs utilisés soient adaptées aux mécanismes que l'on désire mettre en jeu, et d'autre part que les adjuvants soient également présents en quantité suffisante pour soutenir l'activité des tensioactifs. De plus, comme il sera vu plus loin, chaque système de nettoyage aqueux se basant sur un ou plusieurs des mécanismes de détergence décrits plus haut, il est primordial d'utiliser une préparation adaptée au type de mécanisme qui sera privilégié.

a) Type du surfactants

Les détergents en général ont un meilleur pouvoir détergent s'ils contiennent un mélange de surfactants. C'est mieux si le mélange inclut une variété de types de surfactants aussi bien qu'une variété de longueurs de la chaîne.

b) Effet de la distribution de la chaîne du carbone

Beaucoup d'auteurs ont décrit l'effet de la longueur de la chaîne alkyl sur la performance de lavage. Pour le linéaire alkyl benzène (LAS), le surfactant le plus utilisé pour les détergents liquides, la longueur et la distribution des atomes de carbones de la chaîne influe énormément sur sa performance. La longueur optimum qui donne une mousse stable dépend de la dureté de l'eau.

IV.3. Longueur de la chaîne en fonction de la dureté de l'eau [12].

Dureté de l'eau (ppm)	L'optimum pour une mousse stable
0	C ₁₃
50-150	C ₁₁ -C ₁₂
>150	C ₁₀ -C ₁₁ -C ₁₂

La localisation du groupement phényle dans le groupement alkyl (dans les limites du commerce disponible) a un effet limité sur la performance. Pour le LAS, l'anionique le plus largement utilisé en Europe sa sera vrai, pour le SAS seulement et le mélange (SAS/AEOS). L'alcool éthoxylés est utilisé d'une façon limité parce qu'il mousse peut, mais ses dernières années son utilisation a augmenté.

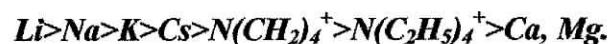
Le composé nous donne un exemple typique de l'effet de la longueur de la chaîne carbone. Dans ce cas deux facteurs affectent la détergence : la longueur de la chaîne et l'éthylène oxyde. On pense qu'on réduisant la longueur de la chaîne on peu augmenté la performance du surfactant et amélioré son habilité de pénétrer le sol.

c) Effet des ions inorganiques :

L'effet des ions inorganiques est très important dans la formulation d'un détergent liquide. Elle se presente comme impureté dans les surfactants commercialisés, on utilise généralement le carbonate de calcium et de magnésium, les sulfates et les chlorites dans l'eau.

Le plus grand effet des électrolytes est bel et bien les diminutions de la CMC. Ce qui a un effet direct sur la détergence. Les électrolytes font ça pour les anioniques, en augmentant leurs solubilités et en fixant leur groupement fonctionnelle dans les micelles.

L'ajout du sel diminue la CMC dans cet ordre :



Plus l'ions est plus polaire, plus il a une grande valence plus la diminution de la CMC sera importante. Plus le rayon de l'ion hydrate et petit plus la diminution de la CMC sera importante. Un effet similaire a lieu au sein de la double couche électrique qui entoure l'objet sujet du lavage, par exemple le verre, la céramique et les métaux avec une couche oxydante. Le premier repousse les surfactants avec la même charge et attire le surfactant avec une charge opposé et diminue l'adsorption comme charge. Dans les détergents liquides beaucoup de surface a lavé sont négativement chargées, mais le principale surfactant utilisant dans leurs formulation est l'anionique.

beaucoup de surface a lavé sont négativement chargées, mais le principale surfactant utilisant dans leurs formulation est l'anionique.

L'ajout de sel augmente l'adsorption de l'anionique sur les charges négatives de la surface. Pour le non polaire, comme le polypropylène ou le polythène, les électrolytes augmentent l'adsorption des surfactants anioniques parce qu'il y a une mutuel répulsion entre la tête des grandeurs lipophiles. Il y aussi un effet de la force du ionique sur la stabilité des émulsions quand les assiettes sont lavées.

L'émulsion en générale diminuée avec l'augmentation de la concentration des électrolytes. Une goutte d'huile dans l'eau est entourée par une double couche électrique parce que ces gouttes portent des surfaces négativement chargées. L'émulsion qui est stabilisé par les particules chargées, change par exemple sera formée par les surfactants ioniques par une faible concentration électrolyte, la longueur de la double couche électrique est diminuée.

Le plus important effet des électrolytes est le Ca^{+2} et le Mg^{+2} qui agissent sur la performance de lavage. Le Ca^{+2} forme un complexant avec les surfactant anionique. Ce complexe permet à l'anionique d'être absorbé d'une façon plus importante sur les surfaces négatives. La façon la plus adéquate d'ajouter le magnésium et de l'ajouter sous forme de MgO et de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pour neutraliser les surfactants.

Après leurs formations par la sulfonation où la sulfatation. Cette méthode est préféré parce qu'on additionnant le magnésium par le biais du sel nous obligeras à ajouté des hydrotropes. Le magnésium est plus recommandé que le Calcium parce que le sel du surfactant du calcium est moins soluble. Il est aussi possible d'ajouté des métaux divalents dans la formule comme simple sels, comme le MgSO_4 [10].

d) Effet de la température

La température joue un rôle important dans les systèmes de nettoyage aqueux. Ainsi Ho Tan Tai rapporte que même si elle exerce peu d'influence sur le mouillage, son augmentation améliore l'adsorption des tensioactifs aux interfaces, accélère la cinétique de réactions chimiques comme la saponification et facilite l'action séquestrante de certains adjuvants, notamment les phosphates. Lynn précise que 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. Les températures d'opération pour le nettoyage aqueux se situent de façon typique, suivant les procédés utilisés, entre 40 et 80°C.

e) La durée du nettoyage

Il paraît évident que l'efficacité du nettoyage dépend du temps alloué au contact entre le substrat et la solution de nettoyage. 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. Cependant, les exigences de productivité des procédés industriels mis en jeu déterminent en général un temps de séjour maximal à l'étape de nettoyage, temps de séjour dont la courte durée peut cependant être contrebalancée par un apport supplémentaire d'énergie mécanique ou l'augmentation de la température de nettoyage. Soulignons que dans certains cas une durée de nettoyage trop importante peut favoriser la corrosion des pièces métalliques [3].

CHAPITRE V

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE V

PARTIE EXPERIMENTALE

Dans le présent travail nous avons formulé un détergent liquide vaisselle, et on s'est fixé comme objectif l'étude de l'influence des différents ingrédients sur la performance de lavage ainsi que d'autres propriétés du produit.

Le produit formulé est composé de quatre ingrédients principaux :

- Un tensioactif anionique ;
- Un tensioactif non ionique ;
- Un hydrotrope (glycérine) ;
- Un sel (*NaCl*) ;

Le tensioactif anionique est l'alkyl benzène sulfonate de sodium (LAS), sous forme de pâte contenant 78% massique de matière active anionique. Le tensioactif non ionique est un alcool gras éthoxylé à 16 - 18 atomes de carbones, et contenant 11 molécules d'oxyde d'éthylène.

La glycérine, est une solution aqueuse à 80 % massique en glycérol, elle est utilisée à la fois comme protecteur dermique et contribue également à augmenter la viscosité du mélange.

Pour ajuster la viscosité on a utilisé le *NaCl* dont a fait varier la valeur de 0.3 et 0.9 %.

Les propriétés étudiées sont les suivantes :

- Le pouvoir détergent : vis-à-vis des surfaces lisses (selon la norme NF T 73-802 (1985) donnée en annexe 2) ;
- La viscosité : (selon la norme NF T 60-100) ;
- Le point de trouble (cloud point) : L'essai consiste à laisser refroidir une petite quantité de détergent dans un tube à essai dans une enceinte réfrigérée, jusqu'apparition du trouble, on note la température à laquelle le trouble apparaît.
- Le point d'éclaircissement (clear point) : Le tube à essai est ensuite l'essai réchauffé à température ambiante jusqu'à disparition du trouble à une température appelée point d'éclaircissement.

V.1. Démarche adoptée

La stratégie adoptée dans le présent travail repose sur la planification d'expériences et l'utilisation d'un logiciel de statistique : STATISTICA [11].

On a choisi un domaine de travail suggéré par les résultats des travaux précédents et certaines indications trouvées dans la littérature [8].

Le tableau V.1. Indique les différents niveaux de concentrations utilisés pour chacun des ingrédients composant le système

Tableau V.1. Niveaux de concentration utilisés pour notre système :

Facteur	Niveau inférieur (% poids)	Niveau moyen (% poids)	Niveau supérieur (% poids)
Anionique	6	8	10
Non ionique	5	10	15
Glycérine	4	6	8
Chlorure de Na	0.3	0.6	0.9

Nous avons maintenu constant d'autres facteurs tels que :

- ❖ La température de lavage, voisine de 25°C ;
- ❖ La quantité et la nature de salissure appliquée par assiette (150µL d'huile d'olive) ;
- ❖ La concentration en détergent liquide de la solution nettoyante (1 mL /3 L);
- ❖ La dureté de l'eau (eau de ville d'Alger de dureté moyenne comprise entre 37.5 degrés français, qui peut être donc qualifiée d'eau très dure).

Afin d'étudier l'influence de chacun de ces ingrédients sur les propriétés étudiées on a utilisé la méthodologie des surfaces de réponse. Cette approche s'avère très efficace pour étudier les cas où plusieurs variables indépendantes influent en même temps sur une ou plusieurs variables dépendantes.

A cet effet, nous avons mis en œuvre un plan composite central. Ce plan est constitué par une matrice de 2^k observations (ou k est le nombre de facteurs), à laquelle sont ajoutés $2k$ points axiaux et un certain nombre de points centraux (indispensable pour apprécier l'erreur expérimentale).

Notons que les plans composites centrés consistent en une partie étoile. La position des points étoile détermine si le plan est orthogonal (c'est-à-dire, si les effets de facteurs sont orthogonaux) ou isovariant par rotation. L'isovariance par rotation signifie que le plan peut extraire la même quantité d'information (c'est-à-dire, faire des prévisions avec la même

précision) dans toutes les directions de la surface ajustée. Un plan est orthogonal si les estimations de tous les termes du modèle du 2^{ème} ordre ne sont pas corrélées.

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

Le tableau (V.2) nous donne les 30 essais effectués dans un ordre aléatoire :

Tableau V.2. Plan Composite central utilisé et résultats expérimentaux.

2 ⁽⁴⁾ composite centré, nc=16 ns=8 n0=2 Essai26 (new.sta)								
	ANIONIQU	NONIONIQ	GLYCEROL	NACL	PDVSL	VISCOSIT	CLOUD_PT	CLEA_PT
3	-1	-1	1	-1	11	11.73	-4	2
29 (C)	0	0	0	0	17	24.84	-6,5	3
22	0	0	2	0	21	23.46	-7	1
12	1	-1	1	1	22	49.68	-4,5	0
17	-2	0	0	0	16	11.04	-6,5	0,5
2	-1	-1	-1	1	12	11.04	-5,5	4
30 (C)	0	0	0	0	18	30.36	-7	2,5
7	-1	+1	1	-1	8	124.2	-7	3
6	-1	+1	-1	1	6	11.73	-5	2
21	0	0	-2	0	17	28.98	-7,5	5
27 (C)	0	0	0	0	17	27.60	-3	3
1	-1	-1	-1	-1	11	11,73	-3	1
23	0	0	0	-2	22	27.60	-7,5	3
11	-1	-1	1	-1	22	111.78	-5	5
5	-1	+1	-1	-1	11	16.56	-2	2
19	0	-2	0	0	12	16.56	-10	3
9	1	-1	-1	-1	13	64.86	-12	2
20	0	2	0	0	10	41.03	-11	5
13	+1	+1	-1	-1	13	133.86	-9	3
4	-1	-1	1	1	14	12.42	-5	2
28 (C)	0	0	0	0	16	26.22	-5	4
24	0	0	0	2	20	27.6	-5	4
16	10	+1	1	1	22	86.94	-7	1
15	+1	+1	1	-1	15	115.92	-10,5	3
18	2	0	0	0	20	387.78	-6	-1
14	+1	+1	-1	1	12	56.58	-11,5	4
10	+1	-1	-1	1	15	13.8	-3	0,5
26 (C)	0	0	0	0	7	29.23	-4	3
25 (C)	0	0	0	0	17	30.36	-4	4
8	-1	+1	1	1	7	13.8	-7	2,5

V.2. Mode opératoire

V.2.1. Préparation des formules

On mélange tout d'abord la glycérine et l'anionique, on ajoute une petite quantité d'eau distillée chaude on mélange bien notre solution avec une spatule pour bien dissoudre l'anionique, on ajoute ensuite le non ionique et le NaCl et on complète pour faire 100 g avec de l'eau distillée. Après avoir préparé 30 échantillons ; On procède à l'analyse des différentes propriétés (viscosité, point de trouble, point d'éclaircissement et PDVSL qui mesure la performance de lavage).

V.2.2. Mesure des propriétés

Mesure de la viscosité

La viscosité a été mesurée à température ambiante (au voisinage de 23°C) à l'aide d'un viscosimètre capillaire de type Ubbelohde, de constante viscosimétrique égale à 1,36 cSt/sec, appareil qui convient pour la mesure des viscosités dans le domaine allant de 60 à 600 cSt.

Test de lavage (PDVSL)

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

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

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

Principaux paramètres de lavage :

- Lot de vaisselle souillée et **auxiliaire de lavage** : Nous avons effectué tous nos tests sur des assiettes plates en céramique de 20 cm de diamètre et utilisé une bassine carré en matière plastique de 35 cm de coté pouvant contenir le volume nécessaire (3 litres) de

solution lavante. Le lavage est effectué manuellement à l'aide d'une lavette carré dimensions **12 x 14 x 0,5**.

- Nature de la souillure et mode d'application : Les assiettes sont au préalable souillées à l'aide d'huile d'olive. 150 μ L d'huile d'olive sont prélevés en utilisant une micropipette et étalés uniformément avec l'indexe sur toute la surface de chaque assiette. Cette quantité a été déterminée lors de tests préliminaires destinés à évaluer la quantité nécessaire pour couvrir toute la surface de l'assiette.
- Préparation de la solution lavante : Une quantité de 1 mL de détergent liquide soigneusement mesuré à l'aide d'une éprouvette graduée de 10 mL est introduite dans la bassine. Puis on y verse 3 litres d'eau de ville à l'aide d'une fiole jaugée de 1 litre maintenue à 30 cm au-dessus du bord de la bassine et ce pour favoriser la formation de mousse.
Cette façon de procéder est également suggérée dans la norme ASTM D4009 (*Standard Guide for Foam Stability of Hand Dishwashing Detergents*).
- Lavage des assiettes : Une fois la solution lavante préparée, on y introduit la lavette et on commence à nettoyer les assiettes souillées une par une de la manière suivante :

L'assiette est placée au centre de la bassine, à moitié immergée dans la solution de lavage en position inclinée à environ 45 ° par rapport au fond de la bassine. On frotte les deux côtés de l'assiette à l'aide de la lavette en effectuant des mouvements de rotation durant environ 15 à 20 secondes. L'assiette est alors rincée sous le robinet. Le nombre d'assiettes est arrêté lorsque les trois observations suivantes sont notées :

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

Mesure du Point de trouble et d'éclaircissement

On mesure deux températures correspondant successivement au point de trouble et point d'éclaircissement. On utilise pour ce faire un tube à essai et un bêcher contenant un mélange de glace et de sel.

V.3. Résultats et commentaires

Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau V.2 où sont consignées également les valeurs des niveaux de concentration pour chacun des ingrédients.

V.3.1- Modélisation du Pouvoir Détergent vis-à-vis des surfaces lisses (PDVSL)

Au seuil de signification de 5 % ($\alpha = 0,05$), on remarque que le terme linéaire de la teneur en matière active anionique et quadratique du non ionique ont un effet significatif sur le PDVSL comme le montre le diagramme de Pareto (figure 1 ci-dessous). Rappelons que le diagramme de Pareto représente l’histogramme des effets classés par ordre croissant.

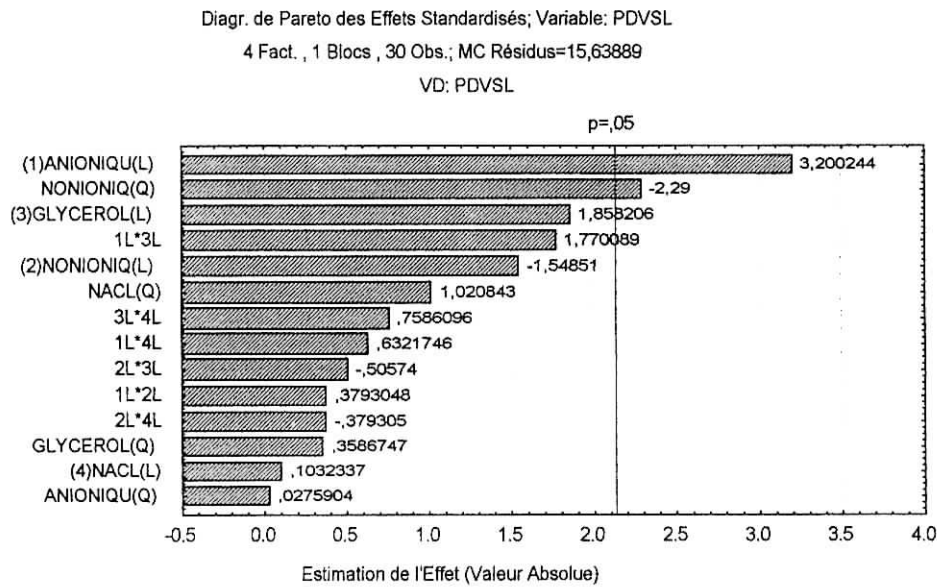


Figure V.3 Diagramme de Pareto pour le PDVSL (seuil $\alpha = 0,05$)

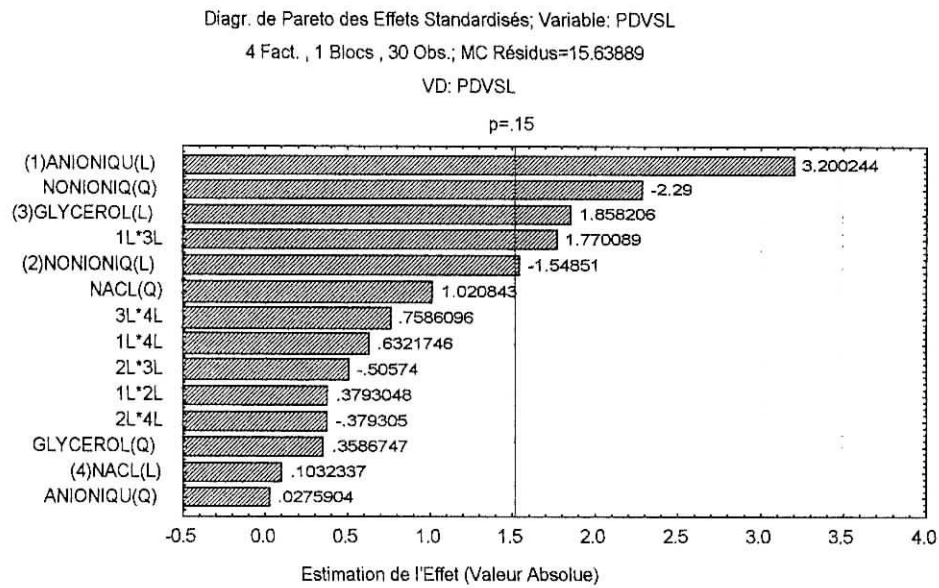


Figure V.4. Diagramme de Pareto pour le PDVSL (seuil $\alpha = 0,15$)

Si l'on choisi un seuil de signification 15 %, on remarque que d'autres termes interviennent dans le modèle, le terme non ionique (L : linéaire) et le terme glycérine

(L) affectant le PDVSL. Dans le mécanisme de nettoyage, la glycérine, généralement utilisée comme hydrotrope, on augmentant la solubilité ce qui va améliorer la performance de lavage [10] [8].

Si on ajoute les termes non significatifs au terme d'erreurs on aura la surface de réponse de la figure (V. 5) :

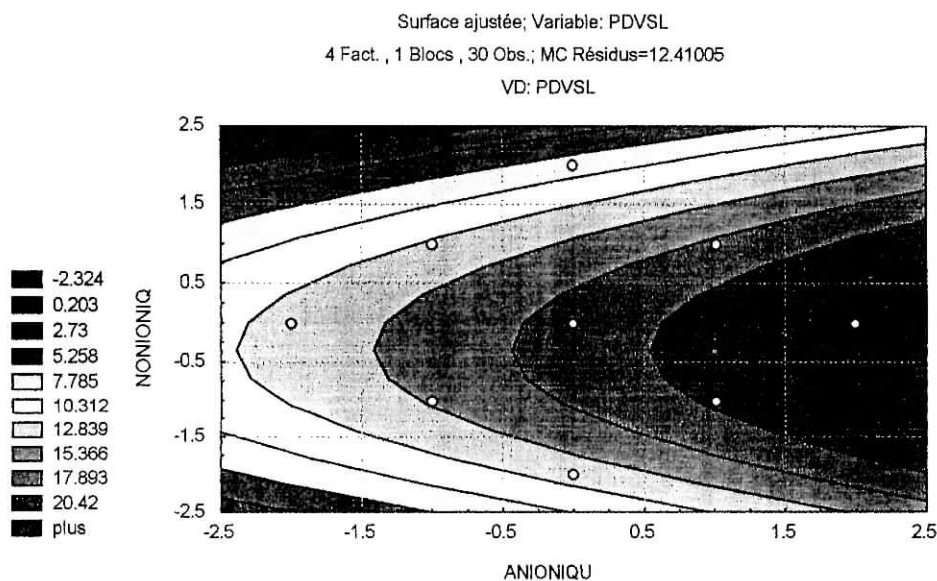


Figure V.5. Surface de réponse de pour le PDVSL en fonction de la teneur en matière active anionique et non ionique.

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

$$\text{PDVSL} = 16,28 + 2,58 X - 1,25 Y - 1,85 Y^2$$

Avec : X : % du tensioactif anionique Y : % du tensioactif non ionique.

On remarque que plus on augmente la proportion de l'anionique plus on a une bonne performance de lavage. Le non ionique favorise également le PDVSL, mais au delà d'une certaine concentration voisine de 10 %, c'est l'effet inverse qui est observé, le non ionique ayant des propriétés anti-mousse marquées [8].

La précision du modèle est appréciée par la figure V.6 (Valeurs observées en fonction des valeurs prévues par le modèle)

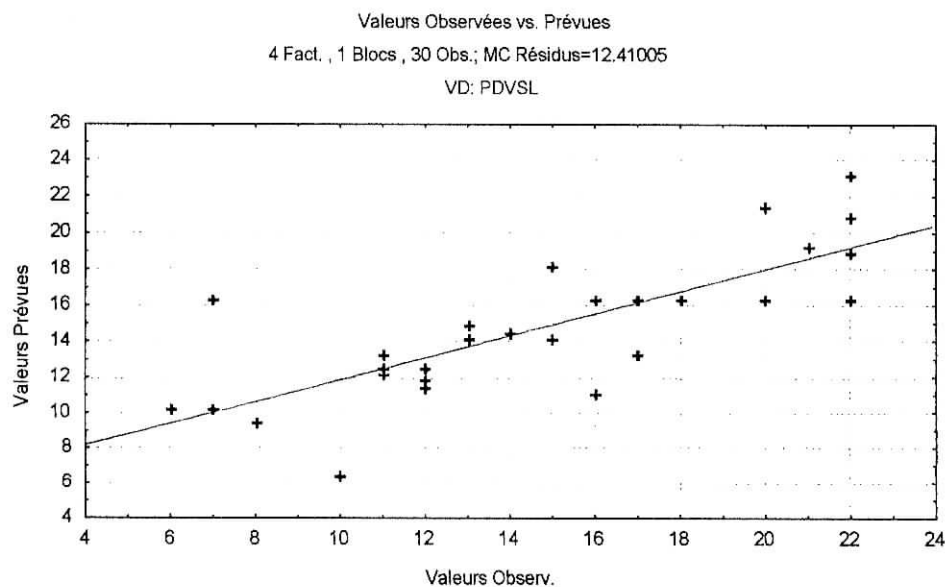


Figure V. 6. Valeurs observées en fonction des valeurs prévues par le modèle.

Avec un coefficient de détermination multiple $R^2 = 0.61$.

V.3.2. Modélisation de la viscosité

Au seuil de signification de 5 % ($\alpha=0,05$), seul le tensioactif anionique a un effet significatif sur la viscosité comme le montre le diagramme de Pareto (figure V.7 ci-dessous)

Notons que les deux termes (linéaire **L** et quadratique **Q**) relatifs à l’anionique sont significatifs.

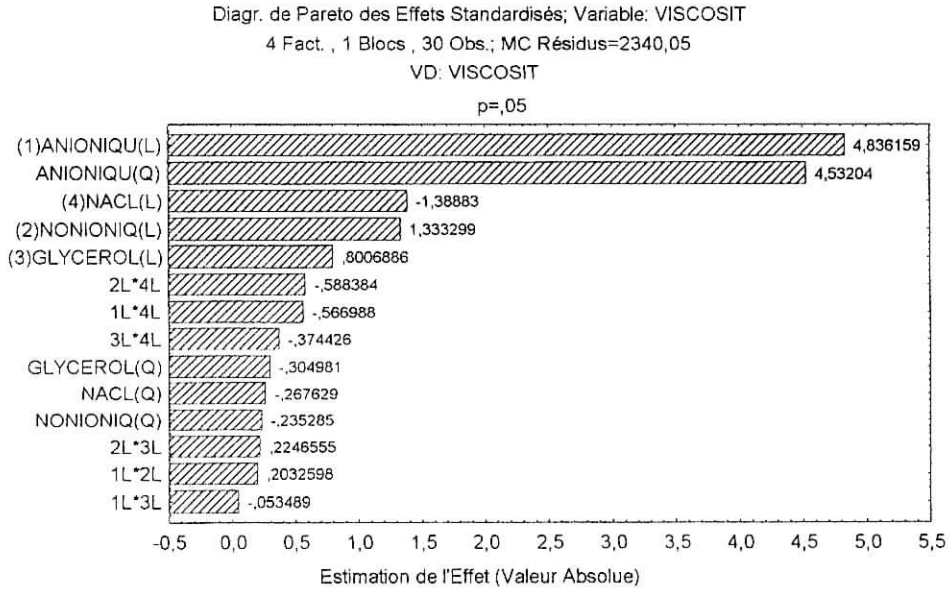


Figure V.7. Diagramme de Pareto pour la viscosité (au seuil $\alpha=0.05$)

Au seuil de signification 05 %, en mettant les termes non significatifs dans le terme d’erreur, la surface de réponse est donnée par la figure (V.8) :

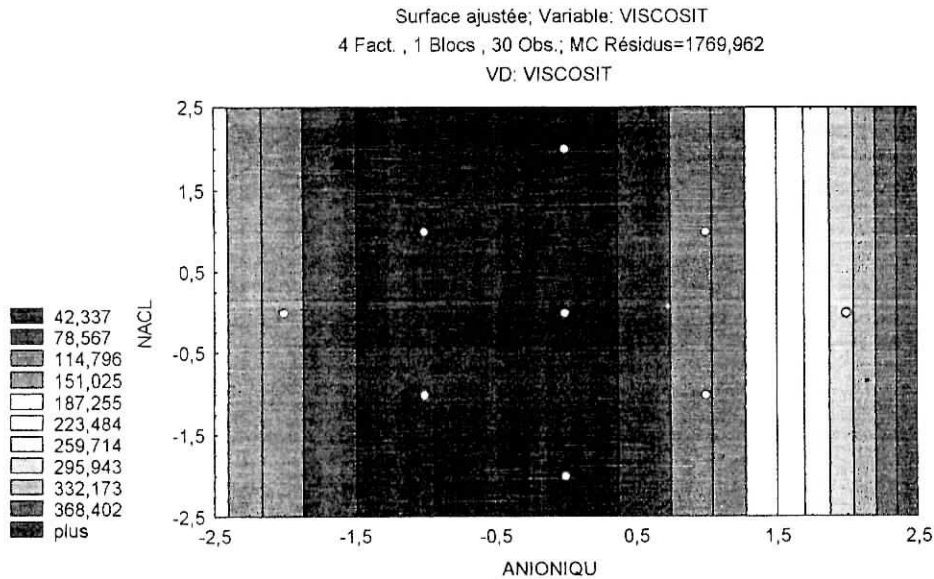


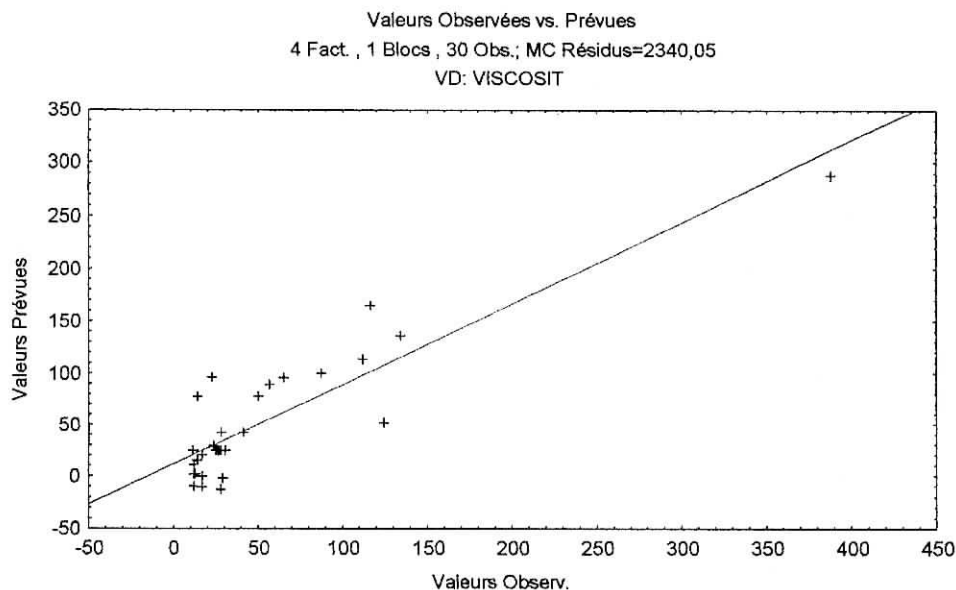
Figure V.8 -Surface de réponse pour la viscosité en fonction de la teneur en anionique et de la glycérine

On remarque que plus on augmente la proportion de l'anionique on aura une augmentation de la viscosité.

Au seuil de signification 05%, si on néglige les effets non significatifs, la viscosité suit le modèle suivant :

$$\text{Viscosité} = 18,43 + 47,75 X + 42,69 X^2$$

La précision du modèle est appréciée par la figure (V.9) qui nous donne les valeurs observées en fonctions des valeurs prédites :



V. 9. Valeurs observées en fonction des valeurs prévues par le modèle.

Dans ce cas on aura un coefficient de détermination multiple $R^2=0.77$.

V.3.3. Modélisation du point de trouble

Au seuil de signification $\alpha = 0,05$, seul le terme quadratique du non ionique a un effet significatif sur le point de trouble.

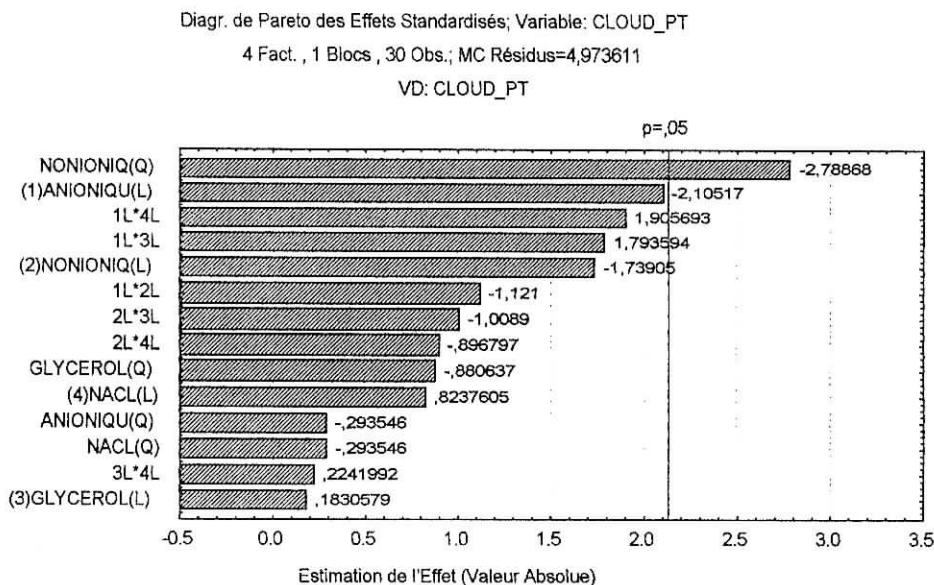


Figure V.10. Diagramme de Pareto pour le Cloud point (seuil $\alpha = 0,05$).

Si on passe au seuil de signification de 11% on remarque que le terme anionique linéaire, le NaCl et la Glycérine et même le terme non ionique linéaire deviennent significatifs et influent sur le point de trouble.

Nous voyons bien l'influence favorable du non ionique qui contribue à diminuer le point de trouble, ce qui est conforme à notre hypothèse de départ qui privilégie de fortes concentrations en non ionique pour l'obtention d'une bonne stabilité à froid [8].

Pour ce qui est de la glycérine il est connu que les hydrotropes affectent le point de trouble et le point d'éclaircissement par obtention d'une très bonne stabilité à froid [10].

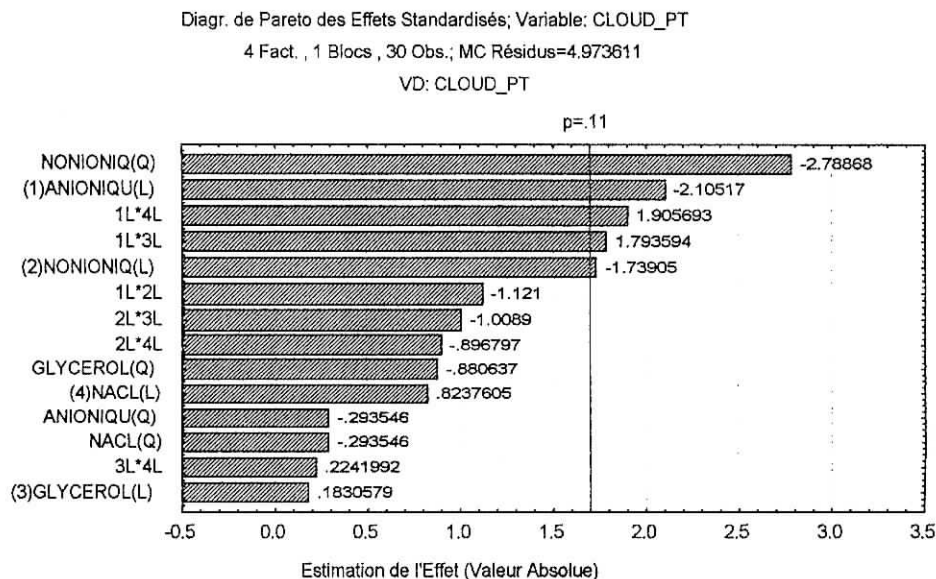


Figure V.11. Diagramme de Pareto pour le point de trouble (au seuil $\alpha = 0.1$)

La précision du modèle est appréciée par la figure (V.12) ci-dessous (Valeurs observées en fonction des valeurs prévues par le modèle).

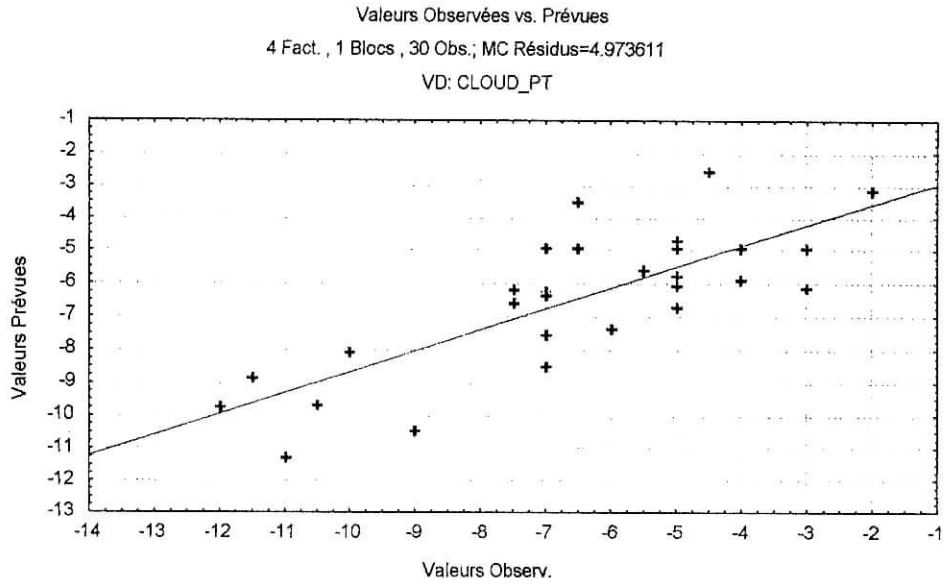


Figure V.12. Valeurs observées en fonction des valeurs prévues pour le point de trouble.

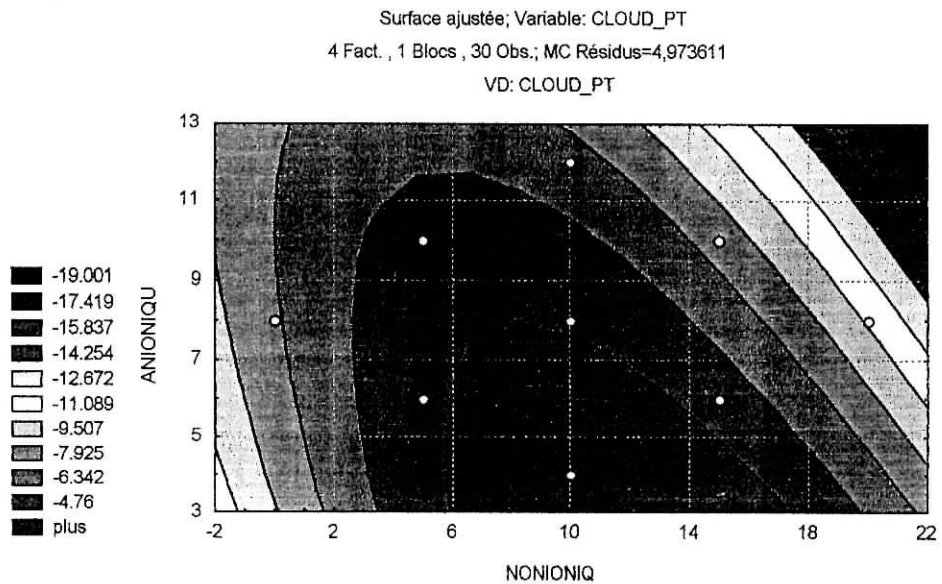


Figure V.13. Surface de réponse pour le point de trouble en fonction de la teneur en matière active anionique et non ionique.

Si on néglige les terme non significatifs pour le seuil 11% on trouvera la surface de réponse représenté par la figure (V.13). La surface de réponse confirme les constatations du diagramme de Pareto plus on augmente le taux du ionique on aura une diminution du Cloud point et plus on augmente le taux du non ionique on aura une diminution du Cloud point. La

valeur optimum est en dehors de notre domaine d'études, ces valeurs non pas de signification physique.

En mettant les termes non significatifs dans le terme d'erreur, le point de trouble suit le modèle suivant :

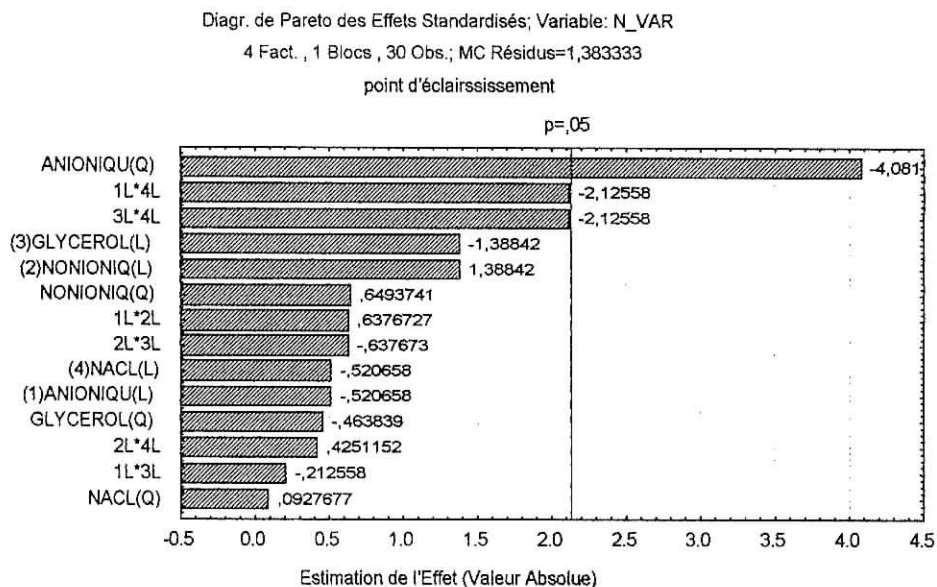
$$\text{Point de trouble} = - 5.47 - 0.96 Y - 0.79 X - 1.12 X^2$$

Avec : X : % en non ionique et Y : % en anionique.

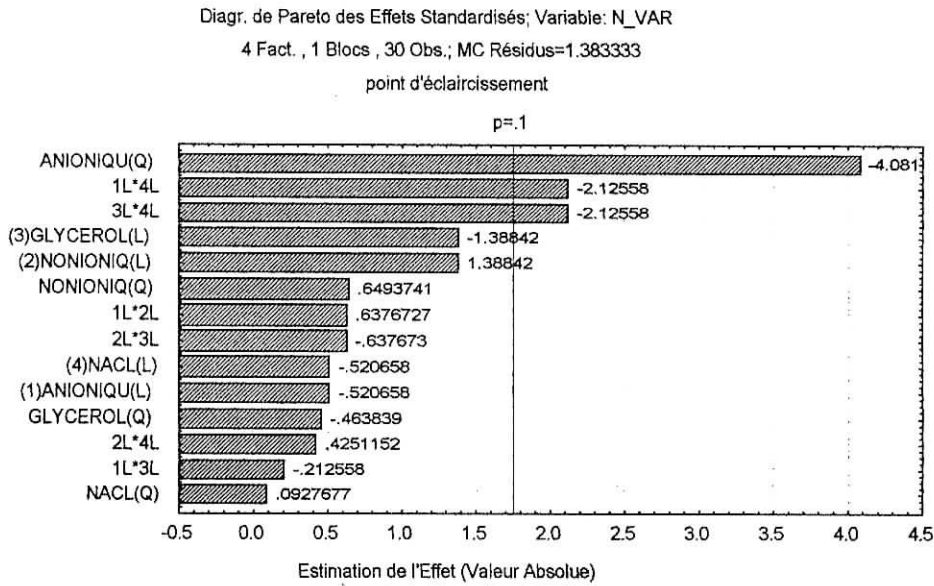
Avec un coefficient de détermination $R^2=0.64$.

V.3.4. Modélisation du point d'éclaircissement

Au seuil de signification 5% on remarque que seul le terme quadratique de l'anionique a un effet significatif sur le point d'éclaircissement. Si on admet un seuil alfa égale à 0.1, deux termes supplémentaires interviennent dans le modèle (le sel et la glycérine).



V.14. Diagramme de Pareto pour le point d'éclaircissement (au seuil $\alpha = 0.05$)



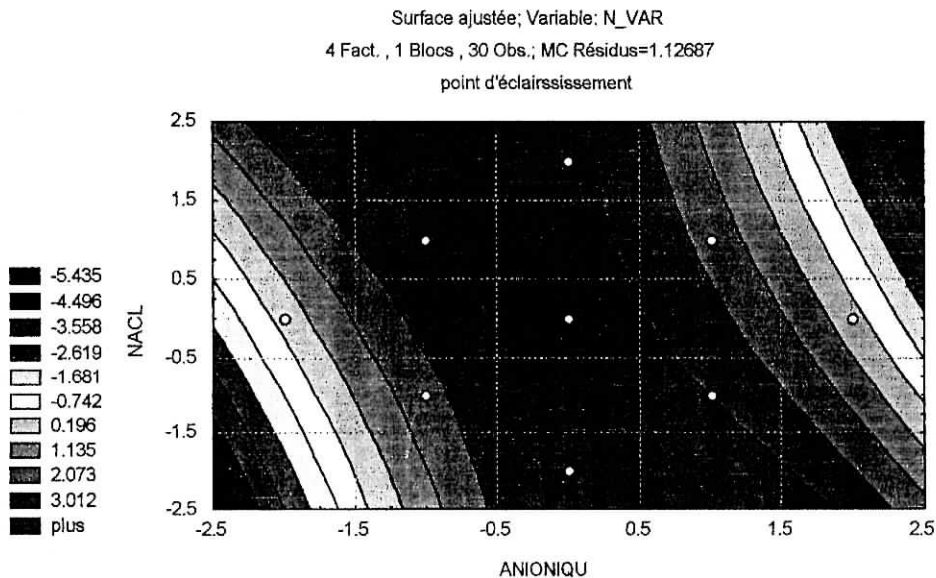
V. 15. Diagramme de Pareto pour le point d'éclaircissement (au seuil $\alpha = 0.1$)

Si on néglige les effets non significatifs dans le terme d'erreurs on aura la surface de réponse représentée par la figure (V.13) avec l'équation suivante :

$$\text{Point d'éclaircissement} = 3.30 - 0.92 X^2 - 0.625 X Y$$

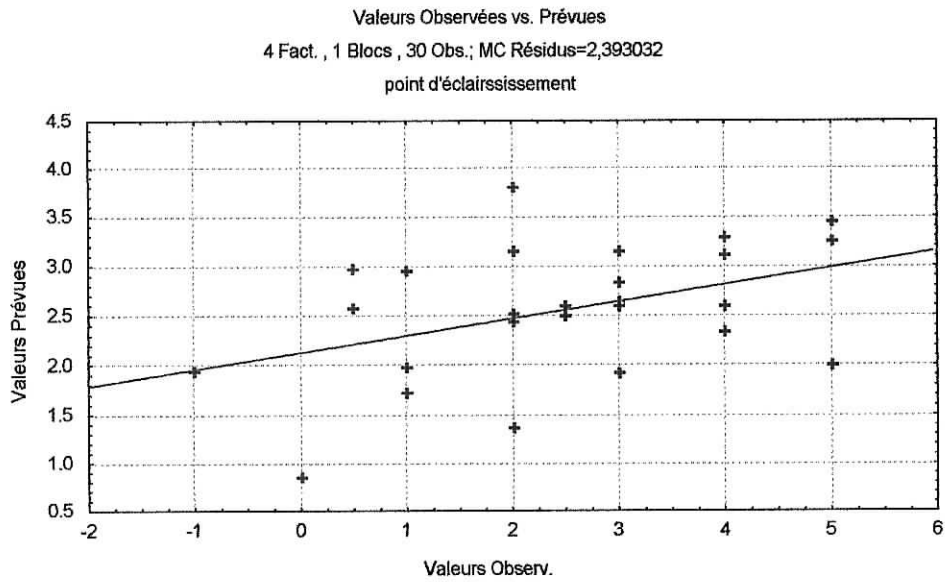
Où : X : % d'anionique Y : % de NaCl.

Avec un coefficient de détermination multiple $R^2 = 0,69$.



V.16. surface de réponse pour le point d'éclaircissement en fonction de l'anionique et du NaCl.

La précision du modèle est appréciée par la figure (V.15) représentant les valeurs observées en fonction des valeurs prédites



V.17. Valeurs observées en fonction des valeurs prévues par le modèle.

CHAPITRE VI

Conclusion

VI. Conclusion

L'étude de la formule du détergent liquide « *NOOR VAISSELLE* », nous a permis d'évaluer quelques difficultés auxquelles sont confrontés les formulateurs. L'exemple étudié dans le présent travail nous donne un aperçu sur ces difficultés comme par exemple l'influence du tensioactif non ionique sur le pouvoir détergent (PDVSL) du produit formulé. On pourrait penser initialement que plus la teneur en non-ionique est élevée, plus le pouvoir nettoyant est meilleur.

Cela n'a pas été constaté, du fait qu'aux fortes teneurs en non-ionique, on note une diminution de la quantité et de la stabilité de la mousse qui est précisément utilisée pour apprécier le PDVSL. De plus, si l'on effectue les tests de lavage à des températures voisines du point de trouble, la performance du non ionique sera maximale. Dans le domaine de concentrations exploré dans la présente étude, on peut dire que nous avons enregistré de bas points de trouble (inférieurs à 0° C) et des performances de lavage tout à fait acceptables.

Cette étude nous a permis d'atteindre certains objectifs sur le plan scientifique :

- La modélisation des propriétés (élaboration des relations propriétés-compositions) ;
- La mise en évidence d'interactions qui existent entre les variables indépendantes et, dans le cas présent, l'interaction entre les ingrédients du mélange tels que l'interaction anionique – nonionique cités précédemment.

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

BIBLIOGRAPHIE

- [1] :
- Formulation in Traité « Génie des Procédés ». Techniques de l'Ingénieur J.M. Aubry, G. Schorsch, J2-110 pp. 1-20, (1999).
 - G. SCHORSCH. Réflexions sur la Formulation in « l'Actualité Chimique », Journal de la Société Française de Chimie, 250 rue Saint-Jacques, Paris 75005. No.12, pp.20-24, décembre 2000.
 - P.G. de GENNES et J. BADOZ, Les objets fragiles, Plon (1994).
 - C. Treiner, Dr. de recherche CNRS, Groupe Formulation de la Société Française de Chimie.
- [2] : Techniques de l'ingénieur P 230, plans de surfaces, J. GOUPY, analyse des plans d'expériences
- [3] : La substitution des par les nettoyants aqueux « Le dégraissage des métaux » Jérôme Lavoué ; Denis Bégin ; Michel Gérin, université de Montréal, faculté de médecine (Mars 2002 B-064).
- [4] : L. BENSARI, Formulation d'un détergent liquide, Projet de fin d'études Ecole Nationale Polytechnique, Département de Génie chimique, juin 2002.
- [5] : M.MOUSSAOUI, L.SACI, Optimisation des formulations d'un détergent liquide, projet de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique, Département de Génie chimique, juin 1994.
- [6] : M. SEILLER Agents de surface et émulsions, techniques et documentation, Lavoisier, 1983.
- [7] : C.E. CHITOUR : Physico-chimie des surfaces « volumes 1 », Editions OPU Alger, (1992).
- [8] : Louis HO TAN TAI, Détergents et produits de soins corporels, Dunod, Paris 1999.
- [6] : Tensioactifs et oléagineux : Étude sur les matières premières oléagineuses disponibles sur le marché européen, publié par l'agence de l'environnement et de maîtrise de l'énergie (ADEM) Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie. Edition : Novembre 2001.
- [9] : Douglas C. Montgomery, Design & Analysis of Experiments, John Wiley & Sons (1976).
- [10] : Kuo Yann Lai, Liquid detergent, Surfactant Science séries, n° 65, Marcel Dekker (1997)
- [11] : Logiciel STATISTICA, kernel version 5.5, éd.StatSoft France (1984-2000).

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 étalonée de matière active cationique, (chlorure de benzéthonium) en présence d'un indicateur qui est un mélange de colorant cationique (bromure de dimidium) et de colorant anionique (bleu de disulfine VN 150).

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

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

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

5 RÉACTIFS

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

Les réactifs doivent répondre aux caractéristiques suivantes:

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

5.2 Acide sulfurique, solution 5 N.

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

5.3 Acide sulfurique, solution 1,0 N.

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

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

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

5.5.1 Contrôle de la pureté du laurylsulfate de sodium

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

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

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

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

Ajouter quelques gouttes de phénolphthaléine (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

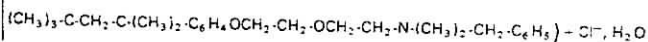
Peser, à 1 mg près, 1,14 à 1,16 g de laurylsulfate de sodium, et faire dissoudre dans 200 ml d'eau. Transvaser dans une fiole jaugée de 1 l, munie d'un bouchon rodé, et compléter au volume avec de l'eau.

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 benzydiméthyl [(*p*-tétraméthyl-1,1,3,3, butylphénoxy)-2 éthoxy] - 2 éthyl] ammonium, monohydraté.



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

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

NOTES

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

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

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.

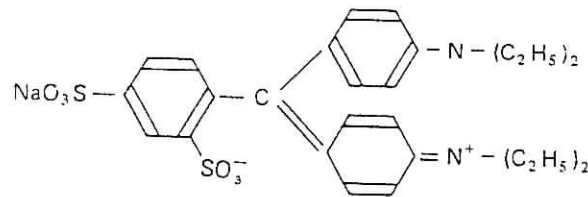
Dissoudre 1 g de phénolphthaléine dans 100 ml d'éthanol à 95 % (V/V)

5.8 Solution d'indicateur mixte.2)

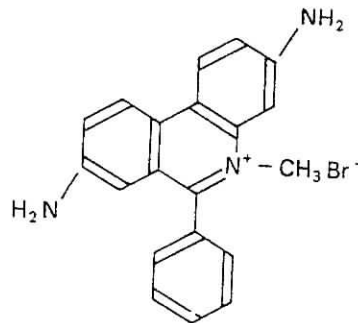
5.8.1 Solution mère

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'' triphénylméthane)



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



5.8.1.3 Préparation de la solution mère

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

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

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

5.8.2 Solution acide d'indicateur mixte

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

6 APPAREILLAGE

Matériel courant de laboratoire, et notamment :

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

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

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

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

7 MODE OPÉRATOIRE

7.1 Étalonnage de la solution de chlorure de benzéthonium

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

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

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

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

où

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

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

7.2 Prise d'essai

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

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

TABLEAU — Masse de la prise d'essai

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

7.3 Détermination

Dissoudre la prise d'essai dans de l'eau. Ajouter quelques gouttes de phénolphaléine (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 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 effectués 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.

Voir définition dans l'ISO 882.

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.

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

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

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

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

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

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

6.1 Remarques générales

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

6.2 Étapes de l'opération de lavage

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

L'opération complète peut inclure les étapes suivantes :

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

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

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

a) Dosage et facilité de dissolution du détergent

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

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

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

c) Caractéristiques de moussage, comprenant

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

d) Vitesse de l'égouttage.

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

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

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

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

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

De même, les effets sur les mains, suite à la fréquence des contacts, sont un aspect extrêmement important pour le choix du produit. Cependant, l'évaluation de ces effets, comme les propriétés toxicologiques et écologiques, se trouvent être en dehors des préoccupations portées 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.

Lot de vaisselle souillée

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.

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 supplémentés 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

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

7.2 Lot de vaisselle souillée — Paramètres

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

7.2 Lot de vaisselle souillée — Paramètres (fin)

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

8 Opération de lavage

8.1 Remarques générales

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

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

L'objectif fondamental du nettoyage est de vaincre les forces d'adhésion entre la souillure et le support. Au cours de l'opération 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 8.2 ont une forte influence sur les résultats du lavage. Lors de l'établissement d'une méthode d'essai comparatif, les paramètres devraient être choisis en tenant compte des conditions locales et leurs valeurs correspondantes devraient être fixées selon les exigences locales.

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

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

8.2 Opération de lavage — Paramètres

Paramètre principal	Paramètre secondaire	Conditions essentielles pour l'essai	Commentaires	
Matériel de lavage	Bassine à laver Bassine à vaisselle	Spécifier le matériau, le type et la taille de la bassine à vaisselle.	Le choix dépend des habitudes du consommateur.	
	a) manuel	Instrument auxiliaire	Utiliser un instrument auxiliaire de lavage bien défini et habituellement employé tel que brosse, éponge, lavette.	Le même que celui utilisé dans les foyers.
	b) mécanique	Instrument mécanique	Utiliser un dispositif bien défini, qui correspond à la pratique du consommateur.	Des contrôles sont nécessaires pour produire une énergie mécanique vraiment constante. Les résultats doivent correspondre à la pratique du consommateur.
Eau	Dureté	Contrôler la dureté totale et le rapport Ca/Mg. Une eau adoucie peut modifier la performance du produit. Plusieurs essais à différentes duretés peuvent être exigés, en fonction de l'étendue de la dureté de l'eau dans le pays 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	Opérer calmement et régulièrement avec un mouvement aussi constant que possible pour maintenir l'apport d'énergie mécanique ou le temps aussi constant que possible, ou utiliser une méthode qui englobe l'ensemble des différences entre opérateurs.	C'est un point fondamental pour des essais comparatifs fidèles sur les produits de lavage de la vaisselle, et il peut être la cause d'écarts importants dans les résultats.	
	a) manuelle	Le dispositif mécanique travaille avec un mouvement constant pour un temps donné exactement défini.	La pression entre le dispositif et les articles souillés doit être constante.	
	b) mécanique	Durée du lavage	Laver chaque type d'articles dans un temps donné et contrôler le temps qui s'écoule entre les articles. L'emploi d'un chronomètre est nécessaire.	En pratique, le consommateur fait varier la durée du lavage selon le degré et le type de souillure sur les articles à laver et les lave jusqu'à ce qu'ils soient propres.

8.2 Opération de lavage — Paramètres (fin)

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

8.3 Difficultés de l'évaluation de la performance

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

Les modifications sont dues

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

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

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

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

9 Méthodes d'appréciation des caractéristiques liées à la performance

9.1 Bases et objectifs d'appréciation

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

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

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

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

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

9.2 Efficacité du nettoyage

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

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

9.3 Moussage

La disparition de la mousse est souvent considérée par le consommateur comme un critère commode d'observation de la disparition du pouvoir de nettoyage de la solution de lavage de la vaisselle, quoique, techniquement, ces effets ne soient pas nécessairement directement reliés. Lorsque la disparition de la mousse est considérée comme le point final d'un essai, le classement relatif des différents produits peut varier avec le type de puillures. Pour être réaliste, l'essai devrait être répété en utilisant un nombre de souillures différentes, chacune représentant des 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 puillures. 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 de laisser égoutter. La propreté des articles, résultant de ces opérations, est évidemment acceptable pour le consommateur effectuant le lavage de la vaisselle, mais, en fonction du critère retenu, les articles peuvent montrer des différences quant à la «propreté» dans un essai d'évaluation.

9.6 Estimation globale de la performance technique

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

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

9.7 Autres caractéristiques

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

10 Compte rendu des résultats et leur interprétation

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

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

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

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

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

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



Standard Guide for Foam Stability of Hand Dishwashing Detergents¹

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

1. Scope

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

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

2. Summary of Guide

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

3. Significance and Use

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

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

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

4. Recommended Conditions

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

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

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

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

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

5. Materials

5.1 **Plain White Glazed Dinner Plates in Sound Condition**—200 to 230 mm (8 to 9 in.) in diameter, with 160 to 165 mm (6 ¼ to 6 ½ in.) indented bottom.

5.2 **Dishpan (conventional)**—Bottom diameter = 280 mm (11 in.), top diameter = 370 mm (14 ½ in.), depth = 140 mm (5 ½ in.). Sheet metal or plastic are suitable materials.

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

5.4 Any suitable reservoir of 4-L capacity, that can be readily loaded with test water and that can deliver its contents through a 9.5-mm (¾-in.) (inside diameter) drainage tip. Preferably, this drainage tube is an open-shut style to permit full flow immediately upon opening.

6. Standard Soils

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

6.1.1 Soil A:

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

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

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).

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.