

وزارة التربية الوطنية
MINISTRE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT *Genie Chimique*

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

*Application du modèle expérimental de
Plackett - Burman et de la programmation
linéaire à l'optimisation d'une
poudre à laver ménagère.*

Proposé par :

M^r P. S. E. CHITOUR

Etudié par :

**A. M. BENAZOU
L. LOUZRI**

Dirigé par

**M^r P. S. E. CHITOUR
M^r T. AHMED ZAID**

PROMOTION

Juillet 1993

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

STUDÉ

**APPLICATION DU MODELE EXPERIMENTAL
DE PLACKETT-BURMAN ET DE LA
PROGRAMMATION LINEAIRE A
L'OPTIMISATION D'UNE FORMULATION
D'UNE POUDRE A LAYER MENAGERE**

PROPOSE PAR :

Mr Pr S.E.CHITOUR

ETUDIE PAR : Mr A.M.BENAZOU
Mr L.LOUZRI

DIRIGE PAR :

Mr Pr S.E.CHITOUR
Mr T.AHMED ZAID

PROMOTION 92-93

ملخص : بتطبيق النموذج التجريبي لبلاكيت - بورمان نحصل على تحديد المركبات

التي تؤثر على ستة خصائص لها مسحوق التنظيف . تم بتطبيق الانحدار المتعدد

المفاعلة و البرمجة الخطية نتعلم على تركيب مسحوق تنظيف امثل ذات

خصائص تعادل او تفوق خصائص مسحوق تنظيف تجاري (اريس) .

Résumé :

Le modèle expérimental de Plackett-Burman est appliqué à la formulation d'une poudre à laver ménagère de cinq composés , afin de déterminer lesquels de ces composés qui affectent le plus six propriétés de la formulation .

L'analyse de régression et la programmation linéaire sont ensuite appliquées pour obtenir une formulation dont les spécifications égalent ou excèdent celles d'une poudre commerciale , [ISIS] .

Abstract :

Plackett-Burman experimental design is applied to five components powdered detergent formulation to determine which components affect six different properties of the formulation. Regression analysis and linear programming are then applied to the results of the Plackett-Burman analysis to obtain one formulation whose properties match or exceed the properties of a commercially powdered detergent .

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
PARTIE THEORIQUE	
I- Tensio-activité et agents tensio-actifs	2
II- Propriétés physico-chimiques spécifiques des agents de surface	15
III- La composition d'un détergent ménager	25
IV- Applications spéciales des agents de surface ..	35
V- Modèle expérimental PLACKETT-BURMAN	38
VI- Différents travaux d'optimisation d'une formulation d'un détergent	43
PARTIE EXPERIMENTALE	
I- Introduction	45
II- Les composés choisis	46
III- Les différentes propriétés étudiées	48
IV- Le modèle expérimental sélectionné	49
V- Préparation des formulations	51
VI- Résultats expérimentaux et leur analyse selon le modèle (PB)	52
PARTIE MODELISATION DES PROPRIETES	
I- Modélisation de la hauteur de mousse	69
II- Modèle pour la stabilité de la mousse	71
III- Modèle pour la concentration critique pour la formation des micelles	72

IV- Modèle pour l'alcalinité	73
V- Modèle pour le pouvoir détergent	
vis à vis des surfaces lisses	74
VI- Modèle pour le pouvoir détergent	
vis à vis des articles textiles (PDVAT)	75

**PARTIE OPTIMISATION DE LA FORMULATION
 PAR PROGRAMMATION LINEAIRE**

PARTIE CONCLUSION GENERALE	81
----------------------------------	----

PARTIE ANNEXE

ANNEXE A : Formulation générale d'un détergent	
menager en poudre	81
ANNEXE B : Tableau des modèles de PLACKETT-BURMAN	
à deux niveaux	82
ANNEXE C : Analyse de la regression multilinéaire	
et le programme MREG	84
ANNEXE D : La programmation linéaire	88
ANNEXE E : La loi de Student T(n)	92
ANNEXE F : Les références bibliographiques	93

DEDICACES

A ma mère et mon père avec ma infinie reconnaissance

*A mes soeurs et mes frères pour leur souhaiter beaucoup de succès
et*

A mes amis et qui me sont chers .

Je dedis cet ouvrage

A. M. BENAZOU

DEDICACES

A mes parents pour leur sacrifices dévoués .
mes frères .
toute ma famille .
la mémoire du regretté BOURKIZA MUHAMMED .
tout mes frères de "BAB DJDID" .
tout mes amis .

Je dédie ce modeste travail qui couronne mes longues années
d'étude et de persévérances .

L. LOUZRI

REMERCIEMENTS

Nous sommes heureux de pouvoir exprimer ici notre profonde et respectueuse reconnaissance à Messieurs le Pr . CHITOUR et AHMED ZAID , qui ont toujours suivi notre travail avec un intérêt bienveillant et qui nous ont souvent donné de précieux conseils .

Nous tenons également à remercier respectivement :

- Monsieur le Pr S. RAHAL ,
- Monsieur H. SARI ,
- Mme ABBAS TURKI ,

qui nous ont honoré de leur présence parmi le jury de notre thèse .

CHAPITRE IINTRODUCTION

L'élaboration d'une formulation d'un produit commercial devant correspondre au meilleur rapport qualité - prix n'est pas une tâche facile pour un fabricant .

Généralement , ce dernier est tenté de procéder par des approximations successives guidé avant tout par l'expérience et l'empirisme .

En réalité une telle démarche a souvent fort peu de chance d'aboutir à de bons résultats dès lors qu'il s'agit d'un système multicomposants comme le cas d'une formulation d'un détergent .

Pour traiter ce genre de problèmes , des méthodes statistiques ont été développées . Généralement , dans une première étape des modèles expérimentaux et l'analyse de régression sont appliqués pour trouver des corrélations entre les propriétés et la composition du système .

Par la suite des techniques d'optimisation sont utilisées pour réaliser une formulation optimale .

Le travail que nous présentons est une stratégie d'optimisation d'une formulation d'une poudre à laver ménagère , partant de l'application du modèle expérimental de PLACKETT-BURMAN de l'analyse de régression linéaire multiple et de la programmation linéaire .

CHAPITRE I

I- TENSIO-ACTIVITE ET AGENTS TENSIO-ACTIFS

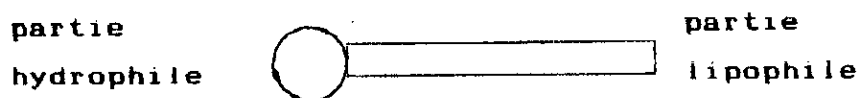
Certains solutés possèdent la propriété étonnante de changer, d'une façon importante, l'énergie superficielle de leurs solvants, même aux concentrations les plus faibles. Il s'agit très généralement d'une diminution plutôt que d'un accroissement de l'énergie superficielle. De tels corps dissous ont été appelés agents tensio-actifs ou surfactants, et leur effet particulier, la tensio-activité. Il semble bien que le plus connu et le plus ancien des agents tensio-actifs soit le savon.

La tensio-activité a été particulièrement bien étudiée dans les solutions aqueuses pour lesquelles elle est mieux connue. Ainsi la plus part des agents tensio-actifs sont des corps solubles dans l'eau.

Néanmoins, la tensio-activité peut être mise en évidence en solution non aqueuse. Par exemple, l'acide oléique dissous dans les hydrocarbures est nettement tensio-actif.

I.1- DEFINITION D'UN TENSIO-ACTIF :

Les agents tensio-actifs sont des substances naturelles ou synthétiques de structure particulière : ce sont des molécules formées de deux parties d'affinité opposées ; une partie est hydrophile ou polaire, l'autre partie est hydrophobe, lipophile ou apolaire.



De par leur double polarité , ces molécules sont appelées substances amphiphiles .

Le comité international des dérivées tensio-actifs (CID, 1972) a défini un agent tensio-actif comme étant "un composé chimique, dissous ou dispersé dans un liquide , est préférentiellement adsorbé à une interface , ce qui détermine un ensemble de propriétés physico - chimiques ou chimiques d'intérêt pratique" .

De par leur structure amphiphile , les agents de surface s'adsorbent aux interfaces liquide - gaz , liquide - liquide ou liquide - solide . La double polarité des surfactants implique de plus , que ces molécules en solution aqueuse sont capables de se grouper pour donner naissance à des micelles .

GIBBS [1] a montré que les agents de surface qui abaissent en solution la tension superficielle de l'eau , se concentraient dans la région superficielle , avec une concentration plus grande et leur potentiel chimique est le même qu'à l'intérieur de la solution où la concentration est relativement plus faible .

De même , LANGMUIR [1] a montré que l'excès de ces substances en surface constitue une seule assise de molécules orientées formant une monocouche donnant lieu à ce phénomène d'adsorption .

En effet , alors qu'à l'intérieur de l'eau , l'ensemble de la molécule semble s'accommoder de l'environnement en molécules d'eau à la surface seule la partie polaire est en contact avec l'eau , la chaîne hydrocarbonée qui est hydrophobe émerge car elle n'a pas d'affinité pour l'eau . Les molécules tenderont donc à s'accumuler en surface en position verticale , mais les molécules qui à un moment donné possèdent une énergie cinétique suffisante , pourront

"s'arracher" de la surface et repasser en solution : c'est la désorption .

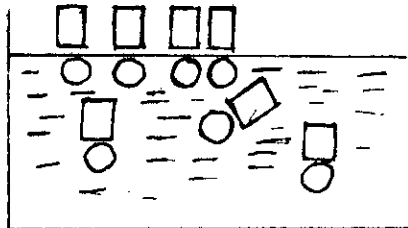


FIG 1 : ORIENTATION DE L'AGENT DE SURFACE EN SOLUTION AQUEUSE

Afin d'interpréter ce phénomène d'adsorption à l'interface solution - air , GIBBS a établi en 1876 une equation reliant Γ , l'excès de la substance adsorbée à la couche superficielle , c la concentration de l'agent de surface dans la solution et γ la tension superficielle tel que :

$$\Gamma = \frac{-c}{RT} \frac{d\gamma}{dC} \quad (1)$$

Dans le cas d'une interface liquide-liquide, une couche similaire tend à se former à l'interface, de telle façon que la partie polaire soit en contact avec l'eau et la partie apolaire avec l'autre liquide immiscible .

De même qu'à l'interface liquide-solide un phénomène similaire se produit .

Dans tout ces cas, il existe un équilibre entre les molécules de l'agent de surface qui s'adsorbent et ceux qui quittent la surface .

Il est possible de classer les agents de surface de différentes manières (BHL, importance économique , application ...).

Le classement le plus rationnel à l'heure actuelle, est celui fondé sur le caractère ionique de ces agents de surface .

Il existe quatre (4) classes qui sont :

- * Les agents de surface anioniques .
- * Les agents de surface cationiques .
- * Les agents de surface amphotères .
- * Les agents de surface non-ioniques .

Cette classification sera détaillée dans la partie "composition d'un détergent industriel" .

I.2- BALANCE HYDROPHILE-LIPOPHELE :

Le grand nombre de tensio-actifs et leurs utilisation à des fins variées a conduit de nombreux auteurs à chercher une classification rationnelle de ces produits . A l'heure actuelle la classification qui permet de guider le mieux le choix de l'utilisation et d'éviter ainsi de nombreux essais préliminaires est celle qui tient compte de la balance hydrophile-lipophile . Cette notion, proposée par GRIFFIN en 1949 est désignée par le sigle BHL qui est censée représenter l'équilibre entre les groupements hydrophiles et lipophiles et sa valeur et d'autant plus élevée que l'agent de surface est plus hydrophile . (en Anglais H.L.B; Hydrophilic, Lypophilic, Balance) .

La valeur B.H.L est une fonction directe de la partie hydrophile dans la molécule du surfactant aux environs de la valeur 10 il y'a équilibre entre les caractères lipophiles et hydrophiles . Les valeurs inférieures à 10 donnent des surfactants à prédominance lipophile tandis que celles supérieures donnent des surfactants à prédominance hydrophiles [2] . L'intérêt de cette

classification , fondée sur la B.H.L est, qu'il est aisé de connaître, d'emblée, les principales propriétés des agents de surface .

En effet, GRIFFIN a montré que les surfactants anti-moussants ont en général une B.H.L comprise entre 1,5 et 3, les émulsionnants du type eau dans l'huile une B.H.L entre 3 et 7, les moussants entre 7 et 9, les émulsionnants du type l'huile dans l'eau une B.H.L entre 8 et 13, les détergents une B.H.L entre 13 et 15 et les solubilisants une B.H.L comprise entre 15 et 20 .

Selon GRIFFIN, les valeurs B.H.L sont additives, ainsi lorsque deux agents de surface sont mélangés, la B.H.L prend une valeur intermédiaire entre les B.H.L des deux agents .

$$B.H.L_m = \frac{B.H.L_A \cdot X + B.H.L_B (100-X)}{100} \quad (2)$$

B.H.L_m : valeur de la B.H.L du mélange .

B.H.L_A : valeur de la B.H.L du surfactant lipophile .

B.H.L_B : valeur de la B.H.L du surfactant hydrophile .

x : Quantité exprimée en gramme du surfactant lipophile .

Notons que les valeurs des B.H.L peuvent être déterminées par 2 types de méthodes : expérimentalement ou par calcul . [2]

I.3- PHENOMENE D'AGREGATION ET CMC :

Il est bien connu que les molécules d'agents de surface sont associées d'une façon dynamique en solution aqueuse . Mais au dessus d'une certaine concentration dite concentration micellaire critique (CMC) Ces molécules forment de grands agrégats moléculaires de dimensions colloïdales appelées micelles . A une

concentration plus faible que la CMC l'agent de surface existe généralement sous forme monomère . Au dessus de la (CMC) , il existe un équilibre, dynamique entre les monomères et les micelles.

Les formes et les dimensions des micelles peuvent être mesurées par divers moyens physico-chimiques. Selon la nature chimique et l'architecture de l'agent de surface, la teneur en sel dans la solution et la température, les micelles peuvent être de forme sphérique, ellipsoïdale ou cylindrique où les groupements hydrophiles sont dirigés, pour être en contact avec la solution aqueuse et former une surface polaire, les chaînes hydrocarbonées étant dirigés vers l'intérieur pour former le coeur de la micelle [6] .

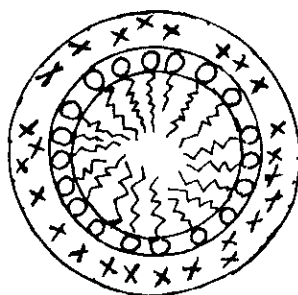


FIGURE 2 : REPRESENTATION BIDIMENSIONNELLE
D'UNE MICELLE SPHERIQUE [1]

La formation des micelles peut avoir lieu dans des solvants non polaires. Dans ce cas on parle de micelles inverses qui ont un intérêt considérable . Dans de tels systèmes , le groupement hydrophile est tourné vers le coeur de la micelle et la chaîne hydrocarbonée est alors en contact avec le solvant non polaire .

Il a été remarqué que différentes propriétés subissent une variation brusque quand la concentration micellaire critique est atteinte .

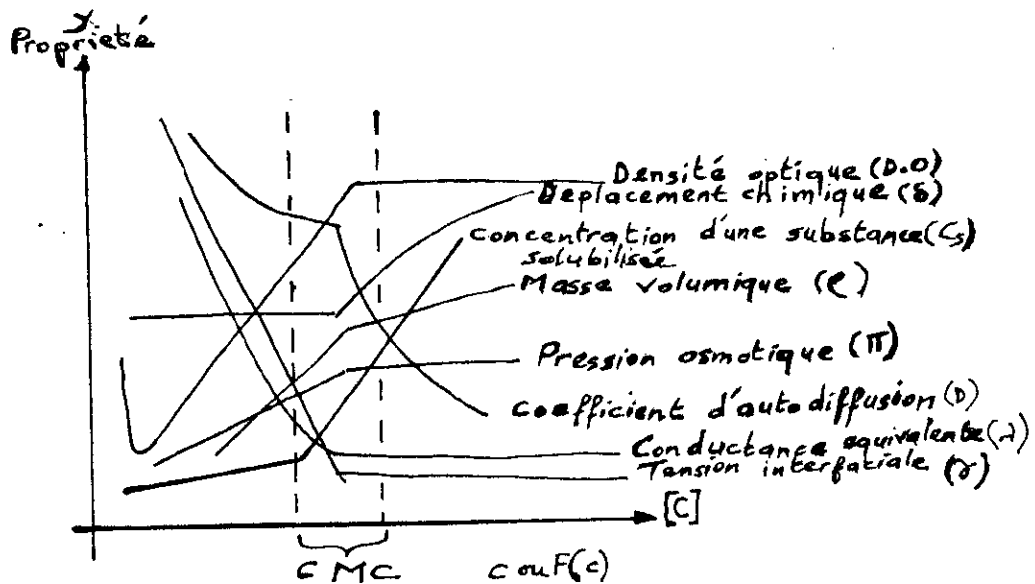


FIGURE 3 :

VARIATION DE DIFFERENTES PROPRIETES
EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DU SURFACTANT

I.4 PHENOMENE DE SOLUBILISATION :

La solubilisation est une propriété importante des solutions d'agents de surface, qui est en relation avec leur structure micellaire . lorsqu'on ajoute des substances organiques insolubles dans l'eau , à des solutions d'agents ^{de surface} suffisamment concentrées, ces substances peuvent se dissoudre de façon colloïdale : on dit qu'elles se solubilisent .

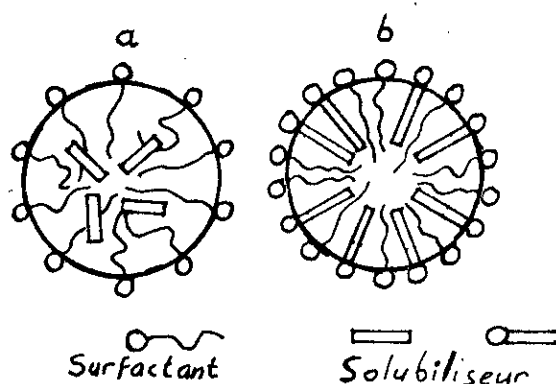


FIGURE 4 : ILLUSTRANT LA SOLUBILITE DES HYDROCARBURES (a) ET DES SUBSTANCES ORGANIQUES POLAIRES (b) [4]

La quantité de substance organique dissoute dans une série homologue d'agent de surface augmente avec la longueur de la chaîne de l'agent de surface. Elle est aussi proportionnelle à la concentration du surfactant et elle croît fortement quand les micelles sont formées.

La solubilisation dépend aussi de la structure de la substance organique qui se dissout dans la solution de l'agent de surface. Ainsi la solubilité augmente, lorsque sa masse moléculaire diminue et lorsqu'elle contient un groupement polaire dans sa structure moléculaire.

Lors de la solubilisation par les micelles, les substances organiques s'introduisent dans celles-ci, en s'arrangeant entre les extrémités des chaînes hydrocarbonées de l'agent de surface. Ceci a été confirmé par l'analyse de diffraction par les rayons X qui a

montré que la distance entre les molécules du surfactant dans une micelle augmente à la solubilisation .

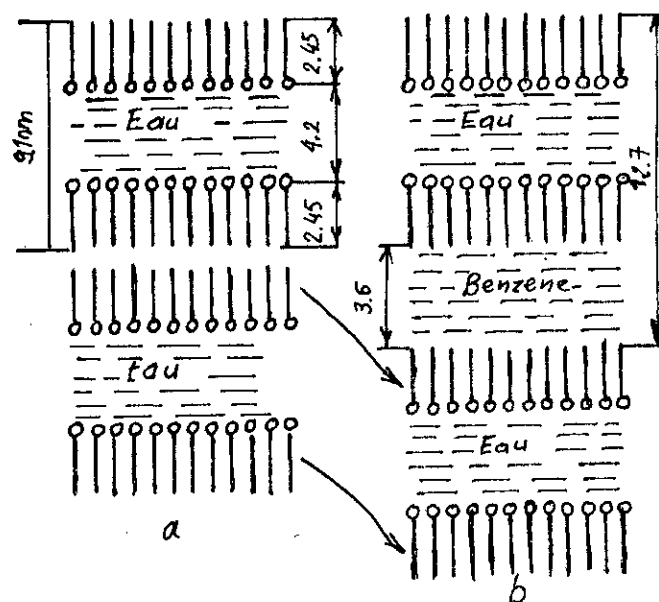


FIG 5 : SOLUBILISATION DU BENZENE DANS L'OLEATE DE SODIUM
 (a) Solution micellaire avant solubilisation
 (b) Après solubilisation [4]

1.5- DETERGENCE ET MECANISME DE DETERSION :

La détergence est définie comme l'élimination de toutes sortes de salissures d'un support solide (surface dure ou tissu par exemple) par action d'un bain de nettoyage contenant une substance tensio-active , appelée dans ce cas détergent .

L'action détergente peut se résumer ainsi :

1/ Mouillage :

Le support à nettoyer est mis en contact avec la solution détergente . Les propriétés tensio-actives de celle-ci permettent:

a/ d'abaisser les tensions interfaciales eau-air ; eau-salissure, ce qui a pour effet de faciliter le mouillage et l'élimination de l'air .

b/ De diminuer les forces de liaison salissure-support par enrobage des particules de la salissure dans une couche monomoléculaire .

2/ Mise en suspension :

Les particules de la saleté, ainsi enrobées sont détachées du support par action mécanique et maintenues en suspension dans le bain de lavage dans une micelle .

3/ Rinçage :

Les particules de la saleté, ainsi piégées dans le bain sont éliminées par rinçage abondant [7] .

D'après 1/ , on remarque que la tension interfaciale est la première force qui s'oppose au déplacement de la saleté liquide d'un support . Ainsi pour avoir une action détergente très efficace, cette tension doit être minimisée . Une manière qui permet de réduire cette tension consiste en la création de couches d'adsorption mixtes appropriées comprenant des surfactants de nature différente .

A titre d'exemple, pour le système eau-huile d'olive , un minimum de la tension interfaciale est obtenu lorsque la composition du détergent contient un mélange d'un surfactant anionique (n dodecyl sulfate de sodium : SDS) avec un surfactant non-ionique (l'ether glycol octaéthylène phénoI : NP8) dans un rapport molaire SDS/NP8 = 4/1 .

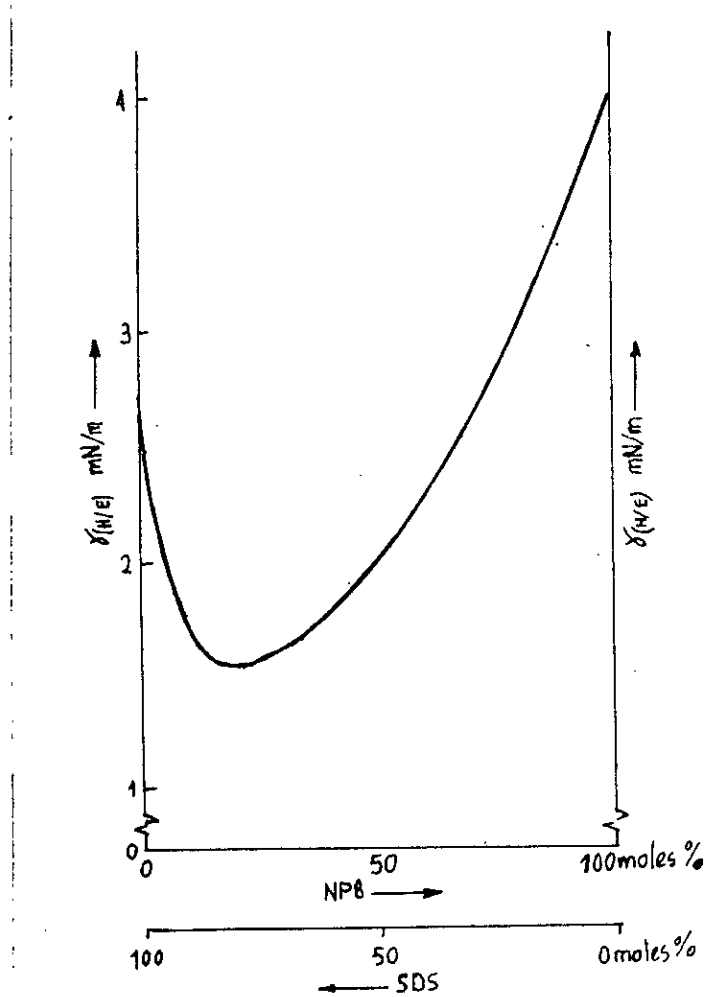


FIG 5 : INFLUENCE DE LA COMPOSITION D UN MELANGE
 DE SURFACTANTS SUR LA TENSION INTERFACIALE
 EAU-HUILE D'OLIVE
 CONCENTRATION 10^{-9} mole/l
 T =30° C , dureté de l'eau 8 ppm , [5]

L'énergie mécanique requise pour effectuer le déplacement de la saleté est directement proportionnelle à la tension interfaciale solution détergente - salissure et diminue avec l'augmentation de la concentration du détergent .

Notons qu'après leur déplacement du support , les saletés

doivent subir une émulsification spontanée pour empêcher leur redéposition sur le support .

Notons aussi que la solubilisation joue un rôle important dans le processus de lavage , ainsi l'augmentation de la concentration du détergent conduit à l'abaissement des tensions interfaciale et superficielle jusqu'à ce qu'on atteigne la (CMC) où le déplacement de la salissure atteint son maximum .

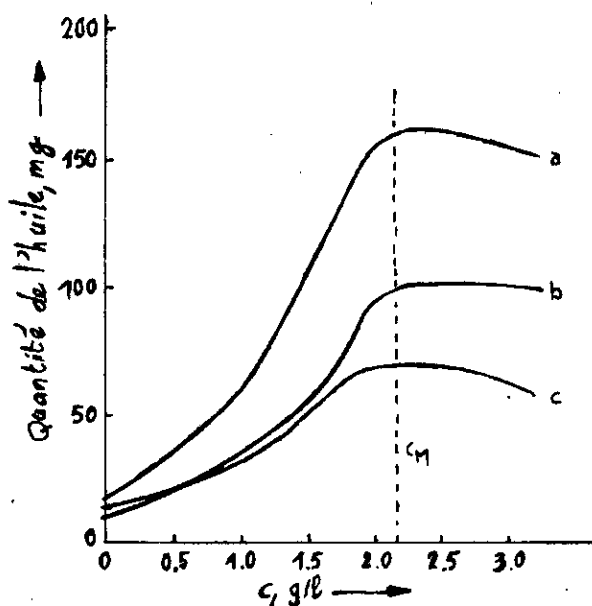


Fig / DEPLACEMENT D'UN MELANGE L'HUILE D'OLIVE ACIDE OLEIQUE PAR ACTION DE n DODECYL SULFATE POUR DIVERS DEGRE D'HUILE

- (a) : 4.6 % d'huile .
- (b) 3.3 % d'huile .
- (c) 2.2 % d'huile . [5]

Comme pour l'émulsification, les micelles sont capables de solubiliser les matières insolubles dans l'eau et ceci en empêchant la redéposition des salissures sur le support.

Influence des électrolytes :

En général les électrolytes ont un effet indirect et seulement dans le cas où les surfactants anioniques s'adsorbent aux interfaces. Ainsi les électrolytes susceptibles de former des complexes comme le triphosphate de sodium, facilitent la pénétration des acides gras à travers l'interface liquide - liquide conduisant à une réduction de la tension interfaciale. Ainsi ces électrolytes sont capables d'améliorer l'efficacité du détergent surtout dans le cas d'une salissure contenant du sébum qui est une substance très riche en acide gras.

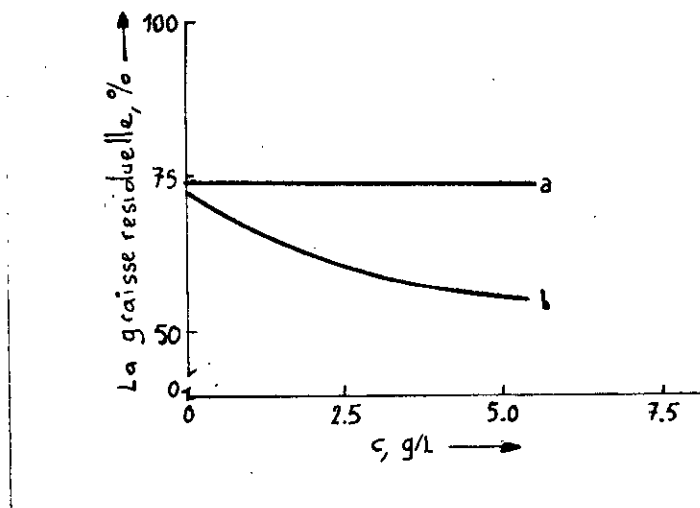


Fig / DEPLACEMENT DU SÉBUM D'UN TISSU (EN POLYESTER/COTTON) ETUDIÉE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DE DEUX ÉLECTROLYTES

(a) Na_2SO_4

(b) $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ [5]

CHAPITRE II

II- PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES
SPECIFIQUES DES AGENTS DE SURFACE

Les solutions aqueuses d'agents de surface possèdent des propriétés caractéristiques à l'origine de très nombreuses applications. Contrairement à la plus part des produits de l'industrie chimique qui sont achetés sur la base de leur pureté, les agents de surface le sont en fonction de la valeur de la propriété applicative recherchée. Ce qui rend nécessaire la mesure précise de celles-ci tant pour le contrôle de la qualité des produits achetés que pour l'étude comparative des produits disponibles. Ces propriétés caractéristiques sont souvent appelées "pouvoir". Les méthodes d'évaluation de ces propriétés sont assez spéciales, variables selon les pays, souvent empiriques, et adaptées à la destination des produits.

II.1- PROPRIETES SPECIFIQUES A L'INTERFACE SOLUTION-AIR :

II.1.1- Tension superficielle :

La tension superficielle est une propriété caractéristique des interfaces liquide-gaz, que les agents de surface ont la propriété d'abaisser. La tension superficielle est la force par unité de longueur résultante de l'énergie superficielle libre, énergie qui se manifeste dans le travail à fournir pour augmenter la surface d'un liquide d'une aire unité de façon isotherme et réversible. Les méthodes de mesure de la tension superficielle des liquides purs sont très nombreuses, elles sont basées sur :

- la montée du liquide dans un tube capillaire.
- La pression maximale dans un bulle.

- Le poids des gouttes .
- L'étirement des films superficiels .

Ces diverses méthodes , s'appliquent sans restriction aux liquides purs ; il n'en est pas de même pour les solutions d'agents de surface , en particulier lorsqu'elles sont très diluées . Ces solutions n'atteignent en effet leur équilibre d'adsorption que lentement et leur tension superficielle ne peut être mesurée avec précision que par des méthodes statiques . la méthode adaptée pour la mesure des tensions superficielles des solutions de ces agents et normalisée sur le plan international : ISOR 304 (1978) , est dérivée de la méthode de LECOMTE DU NOUY par remplacement de l'anneau par une lame ou un étrier . Elle consiste à mesurer la force qu'il faut exercer sur une lame ou un étrier au contact de la surface de la solution pour étirer le film liquide formé . [2]

11.1.2- Pouvoir moussant :

La mousse est définie comme "un ensemble de cellules ou bulles gazeuses séparées par des lames minces de liquide et formées par la juxtaposition de bulles que donne un gaz dispersé dans un liquide " Le pouvoir moussant qui est le degré d'aptitude à former une mousse est caractéristique des solutions possédant une surface organisée ; les liquides purs ne moussent pas . La facilité avec laquelle une mousse se développe et sa stabilité dans le temps sont directement liées aux caractéristiques mécaniques des films superficiels , il suffit de variations très faibles de la composition de ces films pour modifier le pouvoir moussant et la stabilité des mousses . la présence de particules solides ou d'additifs comme les alkylolamides , les amines grasses , peut augmenter leur stabilité; d'autres corps dits "anti-mousses" : alcool légers , silicones , provoquent à faibles doses la désorganisation des films superficiels et la rupture de la mousse . La mesure du pouvoir moussant s'effectue selon des méthodes

différentes . Les méthodes qui ont été proposées , peuvent être classées selon le procédé utilisé pour introduire l'air dans la solution :

- Méthode par battage : Elle consiste à battre la solution à étudier dans une éprouvette graduée d'un litre à l'aide d'un batteur constitué par un disque perforé fixé en bas d'une tige, ce dernier est animé à la main d'un mouvement alterné, cette méthode a été par la suite mécanisée, (DIN 53.902, 1956) .

- Méthode par secouage : Elle consiste à agiter par secousse ou par retournements, manuellement ou mécaniquement, un récipient partiellement rempli par la solution .

- Méthode par agitation : Elle fait appel à des agitateurs à hélices ou à turbines .

- Méthode par insufflation d'air : Dans cette méthode, la mousse est créée par l'introduction d'air au fond du récipient contenant la solution, par l'intermédiaire d'une plaque poreuse frittée par exemple . A partir du moment où le produit à tester a une stabilité de mousse suffisante, le volume de mousse créée est égal au volume d'air injecté .

- Méthode par chute du liquide : Une méthode de détermination du pouvoir moussant est celle de ROSS-MILES . Elle consiste à faire tomber d'une hauteur fixée, une quantité de la solution à tester sur la surface de la même solution . Pour cela un tube cylindrique contenant une quantité connue de la solution est surmonté d'une ampoule contenant 200ml de la solution . Cette ampoule est munie à sa partie inférieure d'un tube capillaire en verre dont l'orifice est situé à 900mm de la surface de la solution receptrice . Lorsque le liquide contenu dans l'ampoule s'écoule, il vient percuter la

solution contenue dans le tube vertical et les mousses se développent . La hauteur de ces mousses est mesurée dès l'arrêt de l'écoulement de la solution puis après différents laps de temps . Une méthode dérivée de celle de ROSS-MILES, mais qui ne fait appel qu'à du matériel classique de laboratoire a été mise au point par la commission des méthodes d'essais du comité français de la détergence ; (ISO 969 - 1969) .

Elle diffère de celle de ROSS-MILES, principalement par l'emploi d'un tube en acier inoxydable de faible épaisseur à la place d'un tube de verre, pour l'écoulement du liquide contenu dans l'ampoule supérieure .

II.2- PROPRIETES SPECIFIQUES A L'INTERFACE SOLUTION-LIQUIDE NON MISCIBLE :

II.2.1- Tension interfaciale : La tension interfaciale entre deux liquides non miscibles, a exactement les mêmes origines que la tension superficielle qui n'est qu'un cas particulier de la tension interfaciale, pour une interface liquide-air; Les procédés de mesure des tensions interfaciales sont les mêmes que ceux employés pour la mesure des tensions superficielles mais la mesure est plus délicate

Comme dans le cas de la tension superficielle l'équilibre d'adsorption des molécules à l'interface demande un laps de temps pour s'établir, mais la tension interfaciale varie également tant que l'équilibre entre les concentrations en agent de surface des deux phases en présence n'a pas atteint celui qui correspond au coefficient de partage. Trois méthodes sont principalement utilisées :

- La méthode au volume de goutte .
- La méthode à l'étrier (normalisée) .

- La méthode à la goutte tournante pour les faibles tensions interfaciales .

11.2.2- Pouvoir émulsionnant :

Les émulsions sont des systèmes hétérogènes à deux ou plusieurs phases liquides, constituées par un liquide continu et au moins un deuxième liquide dispersé dans le premier sous-forme de fines gouttelettes . Ce sont des systèmes thermodynamiquement instables; une émulsion casse toujours au bout d'un temps plus au moins long . Dans le cas des émulsions dont l'une des phases est l'eau, il est habituel de distinguer les émulsions huile dans l'eau constituées par la dispersion de gouttelettes huileuses dans une phase continue aqueuse et des émulsions eau dans l'huile constituées par la dispersion de gouttelettes de la phase aqueuse dans une phase continue huileuse .

Le pouvoir émulsionnant est le degré d'aptitude d'un agent de surface à faciliter la formation d'une émulsion . La technologie des émulsions est dominée par le souci de réunir les conditions nécessaires plus favorables à l'obtention d'une stabilité satisfaisante ; le choix de l'agent de surface, la détermination de son pouvoir émulsionnant sont basés sur l'examen de la stabilité des émulsions obtenues. La valeur d'agent de surface en tant qu'émulsionnant, son pouvoir émulsionnant exprimé en nombre de grammes pour 100 ml de l'émulsion nécessaire pour obtenir une émulsion de stabilité définie, sont exprimés après l'étude des caractéristiques de l'émulsion obtenue et tout spécialement de sa stabilité .

Toutes les méthodes utilisées font appel à l'examen de la stabilité des émulsions, qu'il s'agisse des méthodes d'usage général comme les méthodes normalisées comme (AFNOR T73-403) ou des

méthodes concernant des applications très particulières comme par exemple les méthodes de contrôle des émulsions de bitume pour application routière .

III.3- PROPRIETES SPECIFIQUES A L'INTERFACE

SOLUTION-SOLIDE :

11.3.1- Pouvoir mouillant :

Le pouvoir mouillant d'une solution est définie comme étant son degré d'aptitude à la mouillabilité, ou tendance qu'elle possède à s'étaler sur une surface . Une diminution de l'angle de raccordement entre la solution et la surface solide se traduit par une augmentation de la mouillabilité; à un angle de raccordement nul correspond l'étalement et le mouillage .

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

- Méthode faisant appel à des filés : (Draves test) :

Le pouvoir mouillant est défini par le temps mis par la solution d'agent de surface pour provoquer la descente d'un petit écheveau de coton écru introduit en son sein . Cette méthode a été normalisée aux Etats-Unis . Elle consiste à prendre un petit écheveau de 5g de coton lesté par un plomb et l'immerger dans une éprouvette de 500 ml contenant la solution détergente à étudier . L'air inclus dans l'écheveau est chassé progressivement par la solution mouillante, le temps écoulé entre l'immersion et la chute de l'écheveau est noté .

- Méthode faisant appel, à un disque de coton ecru :

Dans cette méthode le disque de coton est maintenu au sein de la solution à l'aide d'un guide en acier inoxydable et en position verticale afin d'éviter la formation des bulles de gaz qui retarderaient la descente du disque au moment de mouillage . Le pouvoir mouillant est définie par la concentration de la solution pour laquelle la rondelle de coton commence s'enfoncer au bout de 100 s à 20°C . Plus cette concentration est faible , meilleur est le pouvoir mouillant .

11.3.2- Pouvoir dispersant :

Le terme de pouvoir dispersant est couramment utilisé pour désigner la propriété que possèdent certains produits de maintenir des particules solides en suspension dans un liquide . Le pouvoir dispersant englobe aussi bien le pouvoir emulsionnant que le pouvoir défloculant , c'est ce dernier que nous avons en vue , c'est à dire celui que possèdent certains produits d'empêcher l'agglomération des particules solides en suspension dans un liquide ou de séparer des particules qui se seraient déjà agglomérées . La floculation se produit le plus souvent quand les particules solides sont dans un liquide qui ne les mouille pas aisement ; un pigment hydrophile sera difficile à disperser dans une huile , par contre , l'addition d'un produit susceptible de s'adsorber à la surface du pigment peut le transformer en une surface oléophile et permettra sa dispersion . Les méthodes qui permettent de définir la stabilité d'une dispersion et de comparer la valeur de produits tensio-actifs différents pour un système donné , peuvent être classées en deux groupes :

- les mesures de viscosité .
- les mesures de sédimentation .

1)3.3- Le pouvoir détergent :

Il s'agit du degré d'aptitude d'agent desurface à promouvoir la détergence : un processus selon lequel des salissures sont enlevées et mises en solutions ou en dispersion . Le pouvoir détergent ne peut être défini en valeur absolue , car il dépend de nombreux facteurs :

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

Les méthodes utilisées pour la mesure du pouvoir détergent vis à vis des supports poreux hétérogènes (articles textiles) ou vis à vis des surfaces lisses (vaisselle , sol) sont notamment différentes .

Pouvoir détergent vis à vis des articles textiles :

Les méthodes de laboratoire qui permettent la mesure du pouvoir détergent vis à vis des articles textiles font appel à un tissu artificiellement sali . Afin que les salissures employées soient aussi proche que possible des salissures naturelles , de nombreuses analyses ont été faites et des salissures artificielles ayant comme base du noir de fumée , des oxydes de fer ou des poussières artificielles . Il a été fait appel à des salissures contenant des éléments radio-actifs dont le dosage par radiomètre est aisé .

Il existe des sociétés qui fournissent de tels tissus artificiellement salis et étalonnés , pour les mesures du pouvoir détergent. Le tissu souillé est lavé en présence de l'agent de

surface testé , dans un appareil qui selon le cas est soit la reproduction à échelle réduite d'une laveuse soit un "laundromètre" qui est un appareil de lavage permettant d'effectuer simultanément des mesures comparés dans les mêmes conditions de température et d'agitation mécanique . Les mesures consistent soit à doser la solution détergente avant et après lavage , soit à évaluer le degré de blanchiment du tissu avant et après lavage .

Pouvoir détergent vis à vis des surfaces lisses :

Le pouvoir détergent vis à vis des surfaces lisses a surtout été étudié au laboratoire dans le domaine de lavage de la vaisselle, selon un test dit "dishwashing test" . Ce test consiste à déterminer le nombre d'assiettes préalablement souillées qu'il est possible de laver dans une solution détergente à 47°C contenant 2 g/l du produit à tester . Le lavage est effectué dans un récipient contenant 3,5 litres d'eau et réalisé à l'aide d'une brosse à laver à poils de nylon . Le test consiste à mesurer le nombre d'assiettes qu'il est possible de nettoyer avant disparition de la mousse à la surface du bac de lavage . Ce test peut paraître très aléatoire d'après sa description . En fait , il donne des résultats reproductibles et qui correspondent fort bien avec les résultats pratiques . [2]

A côté de ces différentes propriétés le CED a défini d'autres pouvoirs qui sont :

- le pouvoir solubilisant : "degré d'aptitude d'un agent de surface à donner à certains corps peu solubles dans le solvant une solubilité apparente , par association micellaire " .
- le pouvoir suspensif : "degré d'aptitude d'un agent de surface à maintenir en suspension des particules insolubles dans la solution " .

- le pouvoir de chélation : " aptitude de certains corps à complexer des cations suivant une structure dite en anneau " .
- le pouvoir complexant "aptitude de certains corps à fixer des cations , qui peuvent perdre ainsi leur identité ionique " :

CHAPITRE III

LA COMPOSITION D'UN

DETERGENT MENAGER

Les détergents ménagers ou industriels sont des formules très complexes contenant plusieurs substances de différents types qu'on peut regrouper en :

- Matière active .
- Adjuvants .
- Agents de blanchiment .
- Agents auxiliaires .

Chacun de ces groupes joue un rôle plus ou moins important dans l'efficacité d'un détergent .

III.1- LES MATIERES ACTIVES :

La matière active constitue le groupe le plus important des composants d'un détergent est de ce fait présente dans tous les types de détergent .

Elles sont classées selon leur caractère ionique :

- Matières actives anioniques .
- Matières actives non ioniques .
- Matières actives cationiques .
- Matières actives amphatères .

III.1.1- Les agents de surface anioniques :

Ce sont des agents de surface dont le groupement hydrophile est chargé négativement ($-COO^-$, $-SO_3^-$, $-O-SO_3^-$) qui en se dissolvant dans une solution aqueuse donnent les anions amphipatiques responsables de la tensio-activité et des cations minéraux (alcalins ou métalliques) ou organiques .

III.1.1.1-Les savons :

Ce sont des sels d'acides gras de formule générale $RCOOM$ saturés ou faiblement saturés où $R = CH_3 - (CH_2)_n$ avec :
 $n = 10-12$ et $M = K$ ou Na .

L'inconvénient des savons est leur insolubilité dans l'eau dure . Cependant, une des fonctions les plus importantes des savons est la régulation de la mousse .

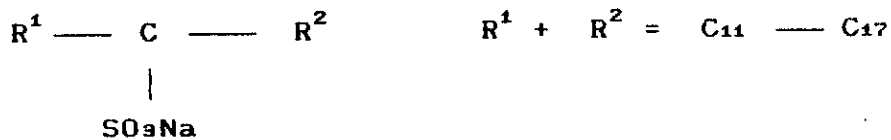
III.1.1.2- Les Alkylbenzene sulfonates (ABS) :

Obtenus par sulfonation des alkylbenzènes puis neutralisés .

On distingue des Alkylbenzenes sulfonates durs à chaîne fortement ramifiée comme le tetrapropylbenzenesulfonate (TPS) qui sont résistants à la biodégradabilité et les alkylbenzenesulfonates mous, dont la chaîne alcoylée est linéaire comme le dodécylbenzène sulfonate de sodium (LAS Na) qui possède une bonne biodégradabilité .

III.1.1.3- Les Alcanes sulfonates (SAS) :

De formule générale :

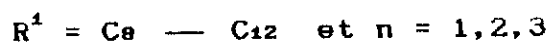


Obtenus par sulfonation des paraffines normales en (C₁₂-C₁₈) ^{ou} par action ^{de} SO₂ et de l'oxygène de l'air . Cette réaction se fait sous l'action des radiations ultraviolettes ou de rayonnements ionisants.

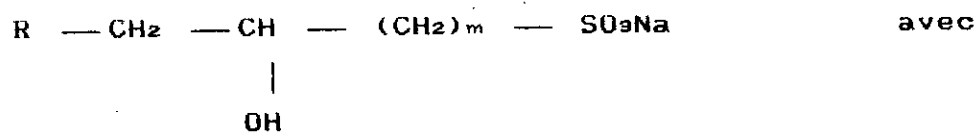
Les alcanes sulfonates sont des composés dont les propriétés ressemblent largement à celles de alkylbenzènes sulfonates linéaires (LAS) .

III.1.1.4- Alpha-olefine sulfonates (AOS) :

On distingue les alcènesulfonates de formules générale :



et les hydroxyalcanesulfonates de formule générale :



Ces sulfates présentent le problème de la mousse dans les machines à laver, donc nécessitent l'adjonction d'inhibiteurs de

mousse .

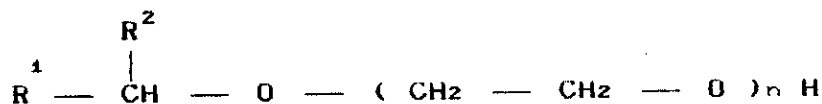
Ils ont une sensibilité faible vis à vis de l'eau dure comparativement au LAS et au SAS [5] .

III.1.2- Agents de surface non-ioniques :

Cette classe d'agents de surface a des propriétés détergentes favorables telles que : une faible concentration micellaire critique (CMC) , un bon pouvoir détergent et jouent le rôle d'anti-redeposition de la saleté sur les fibres synthétiques .

III.1.2.1- Ethers d'alkylpolyethoxyles (AEO) :

De formule générale :



Ce sont des éthers d'alcools gras polyethoxylés dans le cas où

$$R^1 = \text{H} \quad , \quad R^2 = \text{C}_6-16 \quad \text{et} \quad n = 3 - 15$$

et les éthers d'oxo-alcool polyethoxylés dans le cas où :

$$R^1 + R^2 = \text{C}_7-19 \quad ,$$

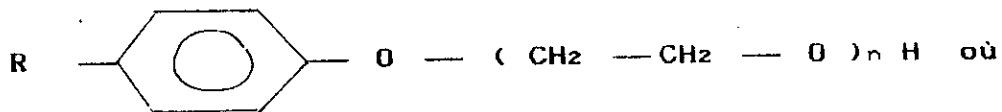
$$n = 3 - 15 .$$

Ils sont obtenus par condensation d'un nombre plus ou moins grand de molécules d'oxyde d'éthylène sur un alcool gras .

Le remplacement de la molécule d'oxyde d'éthylène par l'oxyde de propylène augmente le caractère hydrophobique du groupement alkyle et modifie les caractéristiques de la mousse .

III.1.2.2- Ethers d'alkylphenol polythoxylés (APEO) :

De formule générale :

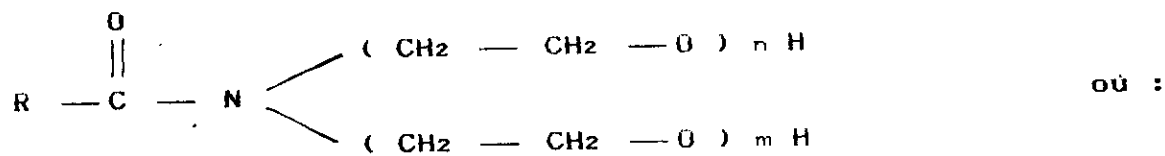


R = C₈₋₁₂ et n = 5 - 10 .

Ces ethers ont des propriétés de détergence exceptionnelles particulièrement vis à vis des graisses et des huiles, mais ils ont une mauvaise biodégradabilité .

III.1.2.3- Alcanolamides d'acides gras :

Les plus importants sont les éthanolamides d'acides gras de structure suivante :



R avec 11 à 17 atomes de carbone , n prend les valeurs 1 ou 2 et m les valeurs 0 ou 1 .

Ces produits jouent le rôle de stabilisateurs de mousse .

De plus ils possèdent un très bon pouvoir détergent même à faibles concentrations .

III.1.2.4 - Oxydes d'amines :

Obtenus par oxydation d'amines tertiaires par le peroxyde .

A pH < 3, ces composés se comportent comme des agents de surface cationiques, et en milieu neutre et basique (alkaline) comme des agents de surface non ionique .

Leur formule générale est :



III.1.3- Agents de surface cationiques :

Ils sont d'usage moins courant et donnent un cation amphipatique et un anion (Cl^- , Br^-) sans activité, les plus courants sont :

III.1.3.1- Les sels d'ammonium quaternaires :

Tels que le bromure de cetyl trimethyle ammonium de formule $\text{C}_{16} \text{H}_{33} (\text{CH}_3)_3 \text{N}^+ \text{Br}^-$

III.1.3.2- Les sels d'alcoyls pyridinium :

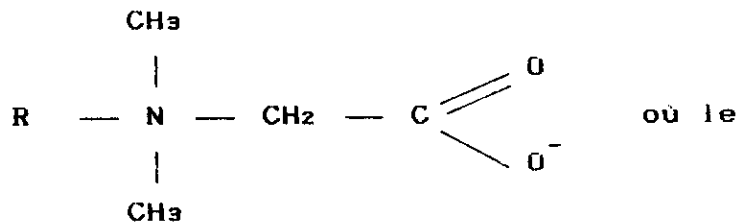
De formule $\text{R} - \text{N}^+ - (\text{C}_5\text{H}_5)_3 \text{X}^-$
où : $\text{R} = \text{C}_8 - \text{C}_{18}$

III.1.3.3- Les sels d'amines :

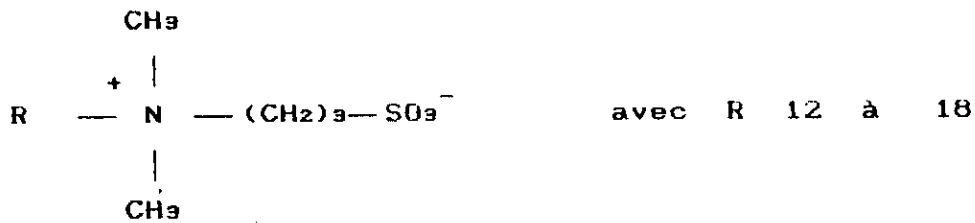
Tel que l'oxyde diméthyl lauryl amine qui s'écrit :
 $\text{C}_{12} \text{H}_{25} - \text{N} (\text{CH}_3)_2 = \text{O} \quad [1]$

III.1.4- Les agents de surface amphotères :

Ce sont des agents de surface qui possèdent en même temps deux charges anionique et cationique . Parmi ces agents, nous pouvons citer les alkylbetaines de formule :



radical R prend de 12 à 18 atomes de carbone et les alkylsulfobetaines de formule :



atomes de carbone .

III.2- Les adjuvants :

Les adjuvants jouent le rôle central dans le processus de lavage . Leur fonction est de renforcer l'action du detergent et d'éliminer les ions de calcium et de magnesium .

Cette catégorie comprend plusieurs types de matières : les sels alcalins spécifiques comme le carbonate de sodium et le silicate de sodium ; les agents complexants comme le diphosphate de sodium, le triphosphate de sodium ou l'acide nitroacétique NTA et

les échangeurs d'ions solubles dans l'eau tels que les acides polycarboxyliques et les insolubles comme les zéolites 4A .

Les adjuvants entrant dans la composition des détergents modernes doivent remplir les critères suivants :

- Elimination des alcalino-terreux présents dans l'eau (Ca^{++} , Mg^{++}),
- Dispersion de la saleté dans la solution détergente .
- Influence favorable sur les caractéristiques de la mousse .
- Renforcement des propriétés du surfactant .
- propriétés anti-corrosion .
- Bonne capacité d'anti-redeposition de la saleté .
- Non toxiques .
- De coloration optimale et d'odeur acceptable .

III.3- Les agents de blanchiment :

Parmi les agents de blanchiment, on utilise les perborates et les percarbonates .

On emploie aussi le tetraacéthylènediamine pour renforcer le blanchiment . [8]

III.4- Les agents auxiliaires :

Ils entrent en faible quantité dans la formulation d'un détergent, leur absence dans la formulation est préjudiciable à la qualité du détergent car ils ont des fonctions très importantes et nécessaires pour le processus de lavage .

III.4.1- Les azurants optiques (FWA) :

Ce sont des substances qui transforment la lumière

ultraviolette à courte d'onde invisible , en lumière de plus grande longueur d'onde (fluorescence) [1]

Parmi ces substances, on cite les stilbènes, diphenylstilbene , coumarine-quinolone et diphenylpyrazoline .

III.4.2- Les agents anti-redeposition :

La redeposition des salissures peut être évitée par un choix minutieux des composants du détergent (agent de surface et adjuvants) ou par addition d'un agent d'anti-redeposition tels que la carboxyméthylcellulose et les polycarboxylates . [5] et [8] .

III.4.3- Les régulateurs de mousse :

Le phénomène de moussage présente un inconvénient dans le cas d'utilisation de machine à laver .

Pour régler ce problème, on ajoute de petites quantités de produits régulateurs (ou contrôleurs) de mousse tels que les savons et les silicones . [5]

III.4.4- 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 . [9] .

III.4.5- Les enzymes :

Ce sont des substances qui peuvent réagir sur des saletés bien spécifiques comme les protéines, les graisses, les huiles etc

On utilise les protéases pour réagir sur les protéines qui se transforment en acides aminés, les amylases qui convertissent l'amidon en dextrine et les lipases qui attaquent les graisses et les huiles . [9]

III.4.6- Les parfums :

La fonction du parfum est d'améliorer l'odeur déplaisante des produits durant le processus de lavage .

Ces parfums sont généralement utilisés à de très faibles concentrations (< à 1%) .

Ce sont souvent des mélanges très complexes . [5]

III.4.7- 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 . [5] .

III.4.8- Les matières de charge :

On utilise le sulfate de sodium pour les poudres et l'eau pour le détergent liquide [5] .

CHAPITRE IV

APPLICATIONS SPECIALES DES

AGENTS DE SURFACE

IV.1 - FLOTTATION DES MINERAIS

Dans la flottation des minerais , les agents de surface sont employés pour extraire de la gangue un constituant généralement en faible quantité mais à forte valeur ajoutée .

A une boue de minerai finement pulvérisée, on ajoute une substance dite "collecteur" capable de s'adsorber sur le composé métallique pour le rendre hydrophobe, en augmentant l'angle de contact entre le solide et le liquide . .

Lorsqu'on injecte de l'air au sein de la boue dans un appareil de flottation , les particules rendues hydrofuges par addition de collecteurs appropriés sont immobilisées par une écume, qui les entraîne en surface, le minerai est alors récupéré par destruction de l'écume, et la gangue mouillable se dépose au fond de l'appareil [1] et [10] .

IV.2- INDUSTRIE PETROLIERE :

La plupart des étapes conduisant aux produits pétroliers tels que l'exploration , le forage , la production et le raffinage nécessitent l'emploi de produits tensio-actifs .

Ces produits permettent d'éliminer l'eau indésirable en suspension ou mélangée au pétrole lors de l'extraction, et permettent aussi de régler le problème de corrosion qui provient des sels minéraux solubilisés dans l'eau, du dioxyde de carbone et de l'hydrogène sulfureux dissous dans le pétrole . [10]

IV.3- POLYMERISATION EN EMULSION :

Les agents de surface sont employés dans l'industrie de caoutchouc et résines comme solvant pour la fabrication du polystyrène , du PVC et d'une variété de copolymères . [10]

IV.4- INSECTICIDES AGRICOLES :

Les agents de surface ont deux usages importants en agriculture . Ils sont introduits dans les mélanges à pulvériser pour la lutte contre les insectes, et autres nuisibles et ils servent d'autre part au lavage des fruits et des légumes avant leur mise en vente en vue de l'élimination des résidus nocifs des divers traitements [10]

IV.5- PAPETERIE :

Dans l'industrie papetière , les agents de surface sont utilisés dans les opérations d'impregnation et de revêtement . [10]

IV.6. BETON ET MATERIAUX DE CONSTRUCTION :

Les usages des agents de surface dans la construction sont :
Dans la fabrication des éléments de murs , de toitures et de cloisons, dans différentes sortes de composition à base de ciment de Portland , et dans la construction des routes principalement

comme ingrédients dans les émulsions de bitumes [10] .

IV.7- PHOTOGRAPHIE :

Les agents de surface sont utilisés dans un certain nombre d'opérations touchant à la photographie particulièrement comme agents mouillants dans les bains de développement des films cinématographiques [10] .

IV.8- PRODUITS ALIMENTAIRES :

L'usage le plus important des agents de surface dans l'industrie alimentaire se trouve dans la fabrication de margarine . [10]

CHAPITRE V

MODELE EXPERIMENTAL

PLACKETT - BURMAN

Supposons que nous soyons confronté à l'étude d'un système chimique et/ou physique qui est soumis à l'action de plusieurs variables .

Le problème qui se pose toujours est de savoir si l'action de ces variables est effective ou non et de connaître la loi reliant la performance ou la propriété physique de ce système aux variables considérées .

Pour répondre à ce problème, nous sommes obligés de faire une experimentation et choisir un plan d'expérience c'est à dire donner différentes valeurs (ou différents niveaux) aux différentes variables (ou différents facteurs) .

Le plan d'expérience le plus connu et le plus aisé à construire est le plan factoriel, c'est un plan qui contient toutes les combinaisons possibles de niveaux donnés aux différents facteurs .

Ce plan d'expériences permet d'estimer toutes les interactions entre deux ou plusieurs facteurs, mais il présente un

inconvenient majeur qui est le nombre très élevé d'expériences à faire .

Pour cette raison , le plan factoriel n'est utilisable en pratique que si nous avons un nombre très réduit de facteurs et de niveaux (1 à 4) .

En pratique, nous utilisons plutôt les plans multifactoriels qui se distinguent par un nombre très réduit d'expérience .

Les plans multifactoriels sont les plans greco-latins et les plans de Plackett-Burman introduit en 1946 par Plackett et Burman [11] (voir annexe 8) .

Ils faut signaler que ces deux plans présentent les deux inconvenients suivants :

- Tous les facteurs (les variables independantes) doivent avoir le même nombre de niveaux (de valeurs) .
- Toutes les interactions doivent être négligeables (ce qui n'est pas toujours le cas)

On s'intéresse ici seulement au modèle experimental de Plackett-Burman à cause de ses caracteristiques exceptionnelles .

V.1- CONSTRUCTION DU MODELE EXPERIMENTAL DE PLACKETT-BURMAN /

Nous en donnons ici un exemple pour étudier un système qui est soumis à l'action de sept paramètres ($k = 7$) à deux niveaux codés (-1) et (+1) abrégés aux signes (-) et (+) dans huit ($n = k+1 = 8$) expériences .

La première ligne de la matrice de ce modèle est donnée par la table des modèles expérimentaux de Plackett-Burman (voir annexe 8) . [11]

$$n = 8, \quad k = 7 \quad + \quad + \quad + \quad - \quad + \quad - \quad -$$

Le signe (-) correspond au niveau inférieur (la petite valeur que peut prendre la variable) et (+) correspond au niveau supérieur d'une série de facteurs .

La matrice du modèle P.B est générée par la permutation cyclique à gauche de la première ligne, ($n-2 = 6$) fois et on ajoute une ligne de signes (-) .

On obtient alors la matrice du modèle P.B à huit (8) expériences [11] et [12] .

Expérience	variables independantes						
	A	B	C	D	E	F	G
1	+	+	+	-	+	-	-
2	+	+	-	+	-	-	+
3	+	-	+	-	-	+	+
4	-	+	-	-	+	+	+
5	+	-	-	+	+	+	-
6	-	-	+	+	+	-	+
7	-	+	+	+	-	+	-
8	-	-	-	-	-	-	-

TABLEAU 1

MATRICE DU MODELE P.B. A HUIT EXPERIENCES

Pour autres valeurs de n voir annexe B .

Donc avec ces modèles , on peut étudier un système à (n-1) facteurs en n expériences .

Mais il est préférable d'inclure des variables supplémentaires (muettes) pour estimer l'erreur standard et la variance due aux erreurs expérimentales et aux interactions entre les variables ,

En d'autres termes, il est bon d'étudier un système de (n-3) ou (n-4) variables indépendantes dans n expériences , les 2 ou 3 variables restantes sont désignées comme variables muettes . [13]

V.2- CALCUL de l'EFFET D'UN FACTEUR :

Pour chaque variable indépendante (facteur) , l'effet net de cette variable est la différence entre la valeur moyenne des réponses obtenues au niveau supérieur et la valeur moyenne des réponses obtenues au niveau inférieur [11] et [12] :

Dans le cas où n = 8 par exemple (tableau 1) , l'effet de la variable A sur la propriété (réponse) y est égale à :

$$EA = \left(\frac{y_1 + y_2 + y_3 + y_5}{4} \right) - \left(\frac{y_4 + y_6 + y_7 + y_8}{4} \right) \quad (1)$$

||
||

moyenne des réponses \bar{y}	moyenne des réponses \bar{y}
lorsque la variable A	lorsque la variable A
est à son niveau supérieur	est à son niveau inférieur

L'effet de la variable muette se calcule de la même façon et s'il n'y a pas d'interactions entre les variables , et que les réponses sont reproductibles et que les erreurs de mesure sont négligeables l'effet de la variable muette doit être nul .

Si l'effet de la variable muette est très grand, il y'a trois explications qui peuvent être données :

- Les interactions entre les variables réelles sont très importantes .
- Certaines variables importantes qui ont été ignorées ou qui n'ont pas été gardées constantes ont varié d'une manière significative lors de l'expérience .
- Une erreur considérable existe dans la technique de mesure utilisée [13] .

V.3- CALCUL DE LA VARIANCE DES EFFETS :

La variance des effets est égale à la moyenne des carrés des effets des variables muettes et elle est calculée par :

$$V_{\text{effets}} = \frac{\sum (E \text{ variables muettes})^2}{\text{nombre de variables muettes}} \quad (2)$$

V.4- CALCUL D'ERREUR STANDARD D'UN EFFET :

L'erreur standard d'un effet est la racine carrée de la variance .

$$\text{Erreur standard (E.S.)} : \sqrt{V_{\text{effets}}} \quad (3)$$

V.5- SIGNIFICANCE D'UN EFFET :

La signification d'un effet est déterminée par l'utilisation du test de Student (t-test) :

$$t = \text{Effet} / (\text{E.S.}) \quad (4)$$

Le t-test de chaque effet individuel fournit l'estimation de la probabilité que l'effet calculé est dû à la variation du paramètre étudié et non à une fluctuation due au hasard ou aux erreurs expérimentales .

Soit $t(\alpha/2, n)$ la valeur de la loi de student à n degrés de liberté .

Si la valeur de t d'une variable donnée calculée à partir de l'équation (4) ne vérifie pas l'hypothèse suivante :

- $t(\alpha/2, n) < t < t(\alpha/2, n)$ avec

$\alpha\%$ est le risque et n le degré de liberté égale au nombre variables muettes, alors nous dirons que nous avons une probabilité de $(1 - \alpha)\%$ que l'effet est dû à la variation de la variable du niveau inférieur au niveau supérieur et non au hasard ou aux erreurs expérimentales; alors l'effet de cette variable est significatif sur la propriété donnée [13] et [14] .

VI- DIFFERENTS TRAVAUX D'OPTIMISATION D'UNE FORMULATION D'UN DETERGENT /

Les détergents ménagers sont des systèmes multicomposants complexes dont les propriétés ou spécifications dépendent de tous les composés entrant dans la formulation ou de quelques uns d'entre eux .

Si on tente l'optimisation de tels systèmes par des approximations successives, on aura fort peu de chance d'aboutir à de bon résultats .

Pour traiter ce genre de problèmes, des méthodes statistiques

ont été développées. Généralement, les chercheurs qui se sont intéressés à ce domaine appliquent dans un premier temps un modèle expérimental et l'analyse de régression pour trouver des relations entre les spécifications et les composés du système .

Par la suite une technique d'optimisation est appliquée comme la programmation linéaire, ou non linéaire pour aboutir à une formulation optimale du système .

Ainsi plusieurs travaux utilisant ces différentes méthodes ont été appliquées pour l'optimisation des formulations des détergents liquides .

Nous citons à titre d'exemple, les travaux de Steinle^{etal} qui ont optimisé la formulation d'un détergent liquide de six composés (deux fixés) en étudiant 3 propriétés et utilisant le modèle expérimental dit "composite central", l'analyse de régression et la technique d'optimisation du simplexe modifiée [15]

D'autres méthodes ont été décrites par Narcy et RENAUD et DILLON [16] et CHAN et KAVANAGH .

Narcy et Renaud ont cherché à optimiser la formulation d'un détergent liquide de 4 composés en utilisant le modèle expérimental de simplexe pour 2 propriétés [17] et CHAN et KAVANAGH en utilisant une stratégie en 9 étapes qui intègre l'analyse de régression et la programmation linéaire pour optimiser la formulation d'un détergent liquide à 7 composants [18] .

Cette stratégie a été décrite en premier lieu par KAVANAGH pour l'optimisation de la formulation des peintures et des résines [19] .



PARTIE

EXPERIMENTALE



PARTIE EXPERIMENTALE

INTRODUCTION :

Le but de cette partie est de procéder à la préparation de huit formulations selon le modèle Plackett-Burman à huit expériences à deux niveaux, et d'évaluer les propriétés que nous pensons déterminantes pour une poudre à laver ménagère .

I- LES COMPOSES CHOISIS :

En se basant sur le rôle des différents composés, entrant dans la composition d'une formulation de poudre à laver ménagère, nous avons sélectionné les composés les plus importants que nous présentons ci-dessous avec leur caractéristiques techniques (données recueillies auprès de l'ENAD) .

1.1- LE TRIPOLYPHOSPHATE DE SODIUM (STPP) :

- Aspect : Poudre blanche amorphe et coulante .
- Poids spécifique apparent à l'état non tassé . 1 ± 0.2 Kg/l
- pH (solution aqueuse à 1%) 9.6 ± 0.2
- Perte au feu (Calcination à 550 °C) 0.7 ± 0.3 %
- P₂O₅ total 56% au maximum
- Fer (Fe) 50 PPM au maximum
- Valeur calcium (pouvoir sequestrant) 10g de Ca⁺⁺ pour 100g de STPP

1.2- LE SULFATE DE SODIUM ANHYDRE (Na₂SO₄)

- Aspect : Poudre blanche, homogène .
- Poids spécifique apparent à l'état non tassé 1.4 ± 0.05 Kg/l
- Humidité 0.2 % au maximum
- Perte au feu (à 800°C) 0.1% au maximum

1.3- LA CARBOXYMETHYL CELLULOSE DE SODIUM NaCMC :

- Aspect : poudre écaillée ou granulée .
- Poids spécifique apparent à l'état non tassé 1 Kg/c
- pH (solution à 1%) 8 à 10
- Viscosité (solution aqueuse à 2%) > 100 Cp (20°C)
- Humidité 9 % au maximum
- Différents sels (NaCl en partie) 20% au maximum
- Teneur en CMC 70% au maximum

1.4- Le silicate de sodium Na₂SiO₃ :

- Aspect liquide vert transparent .
- Rapport pondéral (SiO₂ / Na₂O) 2 à 2.2 .

1.5- LE DODECYLBENZENE LINEAIRE SULFONATE DE SODIUM : (NaLAS)

Teneur en matière active 62 % .

II- LES DIFFERENTES PROPRIETES ETUDIEES :II.1- La hauteur de la mousse (HM) :

Elle est mesurée selon la norme ISO 269-1968 qui consiste à noter la hauteur de la mousse 30 secondes, après la chute d'une hauteur de 450 mm, de 500 ml d'une solution détergente (2.5 g/l)

sur une surface liquide de la même solution .

11.2- LA STABILITE DE LA MOUSSE (CHM) :

Nous mesurons tout d'abord la hauteur de la mousse 5 mn après la chute de la solution détergente et la chute de la hauteur de la mousse (CHM) est alors égale à la différence entre les hauteurs de la mousse à 30s et 5mn .

11.3- LA CONCENTRATION CRITIQUE POUR LA FORMATION DES MICELLES (CCFM) :

La (CCFM) est déterminé selon la norme (NE/1985) qui consiste à mesurer la tension superficielle d'une série de solutions de concentrations variables encadrant la CCFM; à tracer la courbe de la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration et la CCFM correspond à un point singulier .

11.4- ALCALINITE :

L'alcalinité est déterminée par une méthode titrimétrique selon la norme (NE.3.01.1987) qui consiste à titrer une solution détergente (1 g dans 10 ml d'eau) au moyen d'une solution d'acide chlorhydrique (0.4 N) , en présence du methyl orange .

L'alcalinité du produit est donnée en pourcentage en oxyde de sodium (Na₂O) par l'expression :

$$AL_2 = \frac{V \cdot T \cdot 3 \cdot 1}{m}$$

avec :

V : volume d'acide chlorhydrique

T : Normalité de l'acide .

m : masse du produit testé (1 g) .

11.5- POUVOIR DETERGENT VIS A VIS DES SURFACES LISSES : (PDVSL)

Ce test consiste à déterminer le nombre d'assiettes préalablement souillées avec 1 ml d'huile d'olive, qu'il est possible de laver dans une solution détergente contenant 2,5 g/l du produit à tester . La température initiale du bain est de 47°C .

Le lavage est effectué dans un recipient contenant 3.5 l d'eau et réalisé à l'aide d'une brosse à fils de nylon . On compte le nombre d'assiettes (N) qu'il est possible de nettoyer avant la disparition de la mousse à la surface du bac de lavage .

11- Pouvoir détergent vis à vis des articles textiles :(PDVAT)

Ce test consiste tout d'abord à salir des morceaux de tissus (20 x 40 cm²) (notons toutefois que la norme préconise les dimensions (80 x 40 cm²) dans une solution de ll contenant 20 ml d'encre de CHINE qui donne une salissure homogène .

Une fois séchés, les tissus sont lavés au moyen d'un "moulin à boulet" contenant 800 ml de solution détergente (5 g/l) .

La vitesse de rotation du système qui tourne autour d'un axe horizontal , est de 60 tr/mn .

Nous avons fixé la temperature initiale du bain à 50 °C et le temps de lavage à 10 mn .

Les divers échantillons pour lesquels nous avons mesuré le degré de blanchiment (DB) sont :

- Un tissus blanc non sali utilisé comme un étalon avec une valeur

DB = 100 % .

- Un tissu sali non lavé .
- Les 9 échantillons de tissus qui ont subi le test de lavage , après rinçage et séchage à l'air libre . Ces mesures ont été effectuées au sein du laboratoire de l'unité détergent de l'entreprise nationale des détergents (ENAD) .

Le degré de blanchiment est mesuré à l'aide d'un appareil appelé " LEUCOMETRE qui fonctionne suivant le principe de la réflexion diffuse de l'élément à mesurer .

La source lumineuse est constituée de 6 lampes dispersées en couronne qui éclairent de façon diffuse l'élément à mesurer .

La lumière réfléchie par l'échantillon est alors décelée par une cellule photoélectrique . Cette information est ensuite amplifiée par un indicateur digital .

III- LE MODELE EXPERIMENTAL SELECTIONNE :

Vu le nombre de composés (5 composés) pris en considération, nous avons opté pour le modèle expérimental à 8 expériences à 2 niveaux qui est capable d'analyser l'effet de 7 variables .

La disposition de ce modèle est rapportée dans le tableau 2.

(A) et (B) sont des variables muettes .

N° de la formulation	Variables						
	NALAS	STPP	Na ₂ SO ₄	NaCMC	Na ₂ SiO ₃	(A)	(B)
1	+	+	+	-	+	-	-
2	+	+	-	+	-	-	+
3	+	-	+	-	-	+	+
4	-	+	-	-	+	+	+
5	+	-	-	+	+	+	-
6	-	-	+	+	+	-	+
7	-	+	+	+	-	+	-
8	-	-	-	-	-	-	-

TABLEAU 2 : LE MODELE EXPERIMENTAL (PB)

En s'inspirant des références bibliographiques concernant la composition centésimale des différents composés entrant dans la formulation d'une poudre à laver ménagère, les niveaux inférieur et supérieur requis pour chaque composé sont rapportés dans le tableau 3 avec leur coût en DA/Kg .

Composés	NIVEAU		coût (DA/kg)
	inferieur (-)	superieur (+)	
NaLAS	10	30	26.25
STPP	25	35	9.12
Na ₂ SO ₄	10	20	4.16
NaCMC	1	3	33.00
Na ₂ SiO ₃	3	9	10.69
(A)	-	-	-
(B)	-	-	-

TABLEAU 3

LES NIVEAUX ET LES COÛTS DES COMPOSÉS DU MODÈLE (PB)

IV- PREPARATION DES FORMULATIONS:

Les huit formulations sont préparées dans des bechers hermétiquement clos en respectant le niveau de chaque composé dans une formulation donnée par le modèle (PB) .

La quantité préparée pour chaque formulation est de 100g ; nous complétons avec la quantité d'eau nécessaire pour faire 100 g.

Une fois la formulation préparée, nous évaluons ses propriétés selon les normes en vigueur .

V- RESULTATS EXPERIMENTAUX ET LEUR
ANALYSE SELON LE MODELE (PB) :

V.1- LA HAUTEUR DE LA MOUSSE :

Pour les huit formulations, nous avons obtenus les résultats suivants qui sont rapportés dans le tableau 4 :

n° de la formulation	1	2	3	4	5	6	7	8
HM (cm)	14.20	13.77	13.75	12.00	14.30	12.23	12.00	11.91

TABLEAU A
MESURE DES HAUTEURS DE MOUSSE (HM)

L'analyse de ces résultats selon le modèle (PB), est donnée dans le tableau 5 :

Composés	effet	test-t
NaLAS	1.945	14.457
STPP	-0.03	-0.223
Na ₂ SO ₄	0.075	0.0557
NaCMC	0.135	1.003
Na ₂ SiO ₃	0.300	2.230
(A)	0.010	-
(B)	0.190	-

TABLEAU 5
L'EFFET DES COMPOSES SUR LA HAUTEUR
DE MOUSSE (HM)

Exemple de calcul :

La variance des effets est :

$$V_{\text{effets}} = \frac{\text{effet}(A)^2 + \text{effet}(B)^2}{2}$$

$$= \frac{(0.01)^2 + (0.190)^2}{2} = 0.0181 .$$

L'erreur standard d'un effet (ES) est :

$$ES = \sqrt{V_{\text{effets}}} = 0.1345$$

Prenons à titre d'exemple le composé NaLAS, son effet est égal à :

$$E_{\text{NaLAS}} = \frac{(14.20 + 13.77 + 13.75 + 14.30)}{4} - \frac{(12.00 + 12.23 + 12.0 + 11.91)}{4} = 1.945$$

Le test t du NaLAS est égal à :

$$t = \frac{E_{\text{NaLAS}}}{ES} = 1.945/0.1345 = 14.457$$

De la même façon , nous calculons l'effet et le (test-t) des autres composants .

Nous fixons le niveau de confiance à 80% c'est à dire que la probabilité qu'un effet est du au hasard ou à des erreurs experimentales est $\alpha = 20\%$

La table de la loi de Student nous donne $t(\alpha/2 , n) = 1.886$ où n

est le degré de liberté égal au nombre de variables muettes ($n = 2$) .

Ainsi d'après les recommandations du modèle de plackett- Burman , les composés dont le (test-t) ne vérifie pas la relation .

$-1.886 < \text{test-t} < 1.886$
affectent d'une manière significative la propriété en question .

Par conséquent , le NaLAS et Na_2SiO_3 sont les 2 composés qui affectent la hauteur de mousse .

Commentaire :

Nous pouvons dire que la hauteur de mousse augmente avec les pourcentages massiques du NaLAS (prédominant) et du Na_2SiO_3 .

IV.2- CHUTE DE LA HAUTEUR DE MOUSSE :

Nous mesurons tout d'abord la hauteur de la mousse cinq minutes après la chute de la solution détergente et la chute de la hauteur de la mousse est la différence entre les 2 hauteurs lues aux instants 30 s et 5 mm; les résultats sont regroupés dans le tableau 6 :

n° de la Formulation	1	2	3	4	5	6	7	8
HM (5mn) (cm)	12.88	13.08	12.68	11.50	13.41	10.83	11.02	11.11
CHM (cm)	1.32	0.69	1.07	0.5	0.89	1.4	1.08	0.8

TABLEAU 6
MESURE DE LA STABILITE DE LA MOUSSE (CHM)

Composés	Effets	test-t
NaLAS	0.0475	0.3375
STPP	- 0.1425	- 1.012
Na ₂ SO ₄	0.4975	3.5350
NaCMC	0.0925	0.6573
Na ₂ SiO ₃	0.1175	0.8349
(A)	- 0.1675	-
(B)	- 0.1075	-

TABLEAU 7
L'EFFET DES COMPOSES SUR LA STABILITE DE LA MOUSSE

Avec un intervalle de confiance de 60%, les composés qui affectent cette propriété (CHM) sont le sulfate de sodium Na₂SO₄ et le tripolyphosphate de sodium (STPP).

Commentaire :

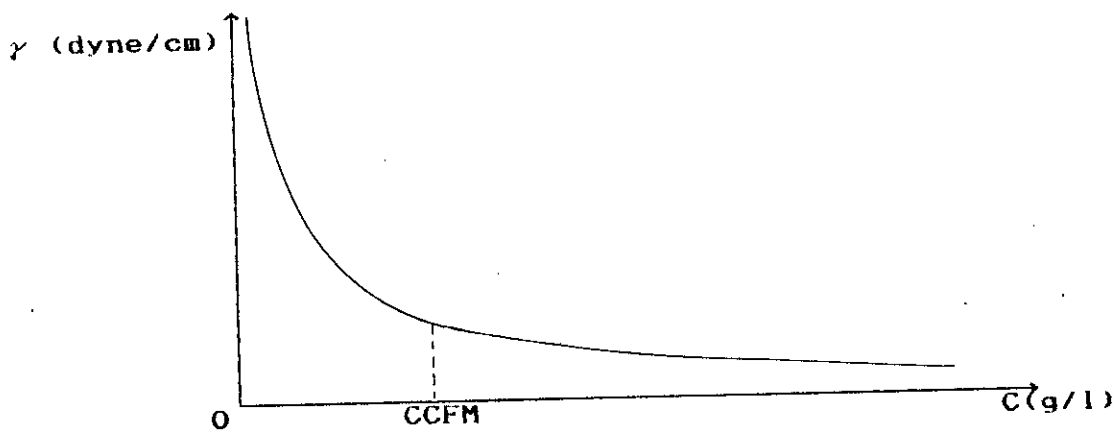
Le sulfate de sodium tend à diminuer la hauteur de la mousse

contrairement au tripolyphosphate de sodium qui tend à la stabiliser (ce qui justifie entre autres la réaction des écologistes à faire substituer ce dernier par d'autres composés tels que les zéolithes 4A) .

V.3- CONCENTRATION CRITIQUE POUR LA FORMATION DES MICELLES : (CCFM)

Pour toutes les formulations préparées, nous mesurons tout d'abord la tension superficielle pour différentes concentrations, (tableau (8.16), nous traçons par la suite les graphes donnant la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration. graphes (1-9).

La (CCFM) est déterminée au point de la courbe où nous constatons une variation brusque de la pente .



formulation 1

C(g/l)	γ (dyne/cm)
0.01	51.6
0.02	46.3
0.03	45.6
0.04	45.3
0.05	41.6
0.1	35.7
0.2	32.8
0.3	32.5
0.4	31.2
0.5	31.4
1	31.6
2	31.2
3	31.0
4	31.4
5	33

TABLEAU 8

formulation 2

C(g/l)	γ (dyne/cm)
0.01	59.4
0.02	54.5
0.03	48
0.04	46.2
0.05	42.1
0.1	36.8
0.5	35.9
1	35.9
2	35.1
3	34.6
4	35
5	37.7

TABLEAU 9

formulation 3

C(g/l)	γ (dyne/cm)
0.01	55.6
0.02	43.9
0.04	40.4
0.1	36.0
0.4	35.5
0.5	36.25
1	36
2	35
3	34.5
4	34.6
5	35

TABLEAU 10

formulation 4

C(g/l)	γ (dyne/cm)
0.01	53.7
0.02	52.6
0.03	50.1
0.04	45.4
0.05	41.3
0.1	40.8
0.2	32.8
0.3	30.0
0.5	30.8
1	31.2
2	30.4

TABLEAU 11

formulation 5

C (g/l)	γ (dyne/cm)
0.01	45.5
0.02	40.7
0.03	35.9
0.04	35
0.05	34.8
0.1	31.2
0.2	31.5
0.3	31.5
0.4	31.4
0.5	31.0
1	31.3
2	30.2
3	30.2
4	30.0
5	31.7

TABLEAU 12

formulation 6

C (g/l)	γ (dyne/cm)
0.01	62.5
0.02	59.8
0.03	55.8
0.05	52.3
0.1	44.4
0.5	36.3
1	35.7
2	35.2
3	34.3
4	34.3
5	35.7

TABLEAU 13

TABLEAU 14

formulation 7

C(g/l)	γ (dyne/cm)
0.01	56.2
0.02	50.7
0.03	49.3
0.04	46.7
0.05	44.6
0.1	40.3
0.5	31.0
1	31
2	30.6
3	30.9
4	31.7
5	32.2

TABLEAU 15

formulation 8

C(g/l)	γ (dyne/cm)
0.01	61.3
0.02	49
0.05	47.7
0.1	41.8
0.2	35
0.3	32.0
0.4	30.4
0.5	29.7
1	30
2	30
2	30.4
4	30.9
5	30.3

L'ISIS COMMERCIAL

C(g/l)	γ (dyne/cm)
0.01	47.5
0.02	45.5
0.03	42.6
0.04	40.4
0.05	37.0
0.10	32.9
0.20	32.2
0.30	32.0
0.40	31.8
0.50	31.8
1.00	31.2
2.00	30.3
3.00	31.7
4.00	32.9
5.00	33.3

Tableau 16

A partir de ces différents graphes, nous déterminons la (CCFM).
Les valeurs trouvées sont rapportées dans le tableau ci-dessous :

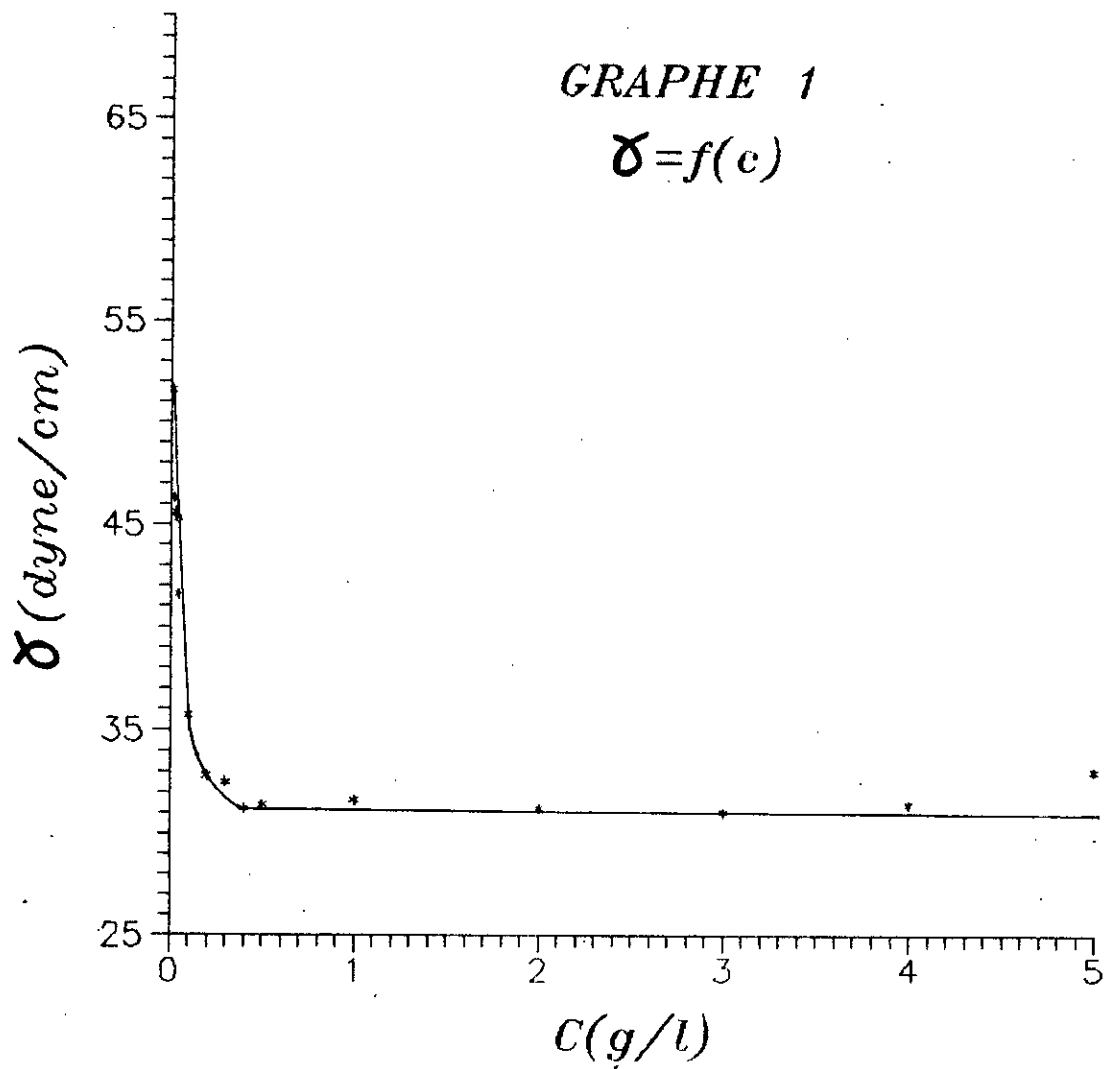


fig 1 : Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de la formulation 1.

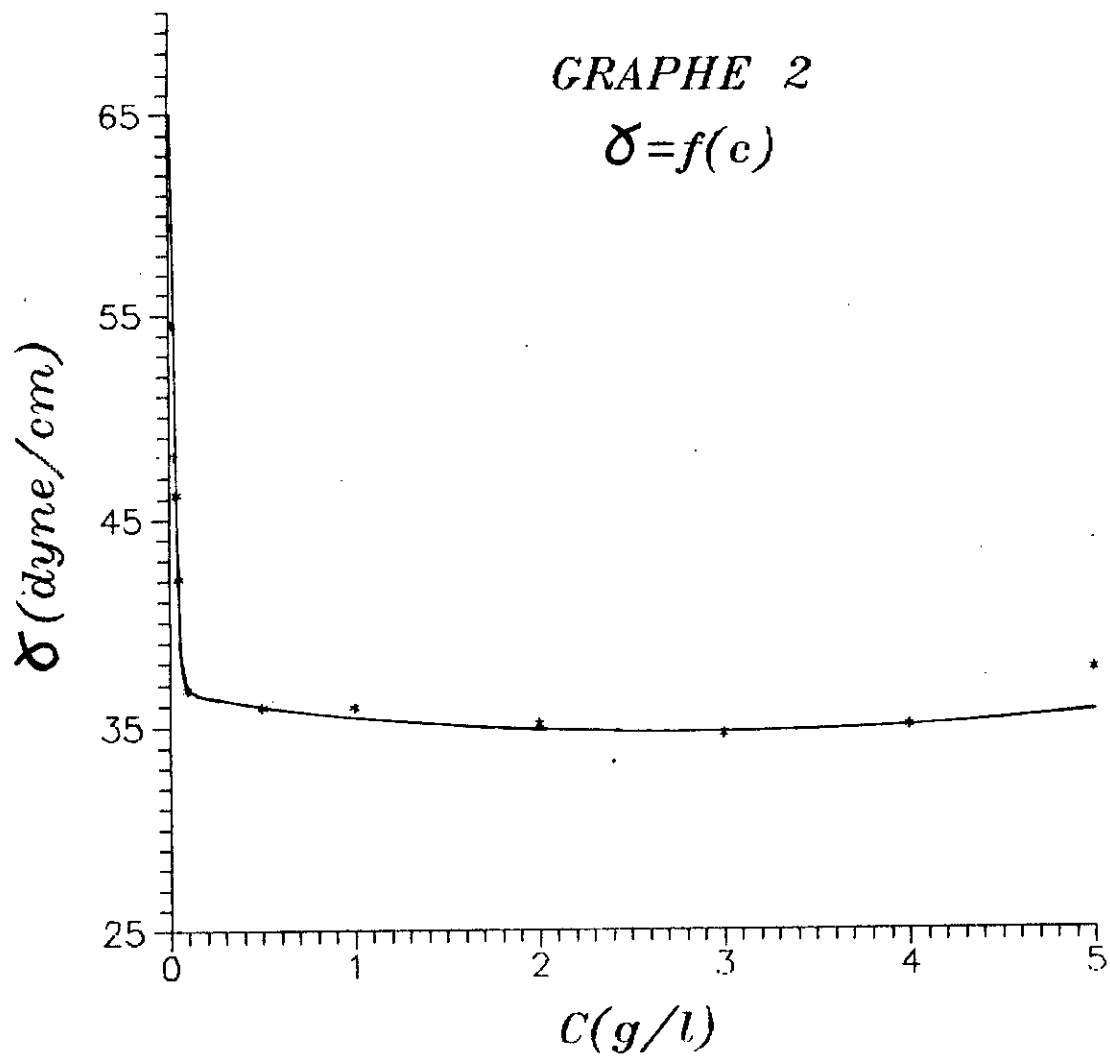


fig 2 : Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de la formulation 2 .

GRAPHE 3

$$\gamma = f(c)$$

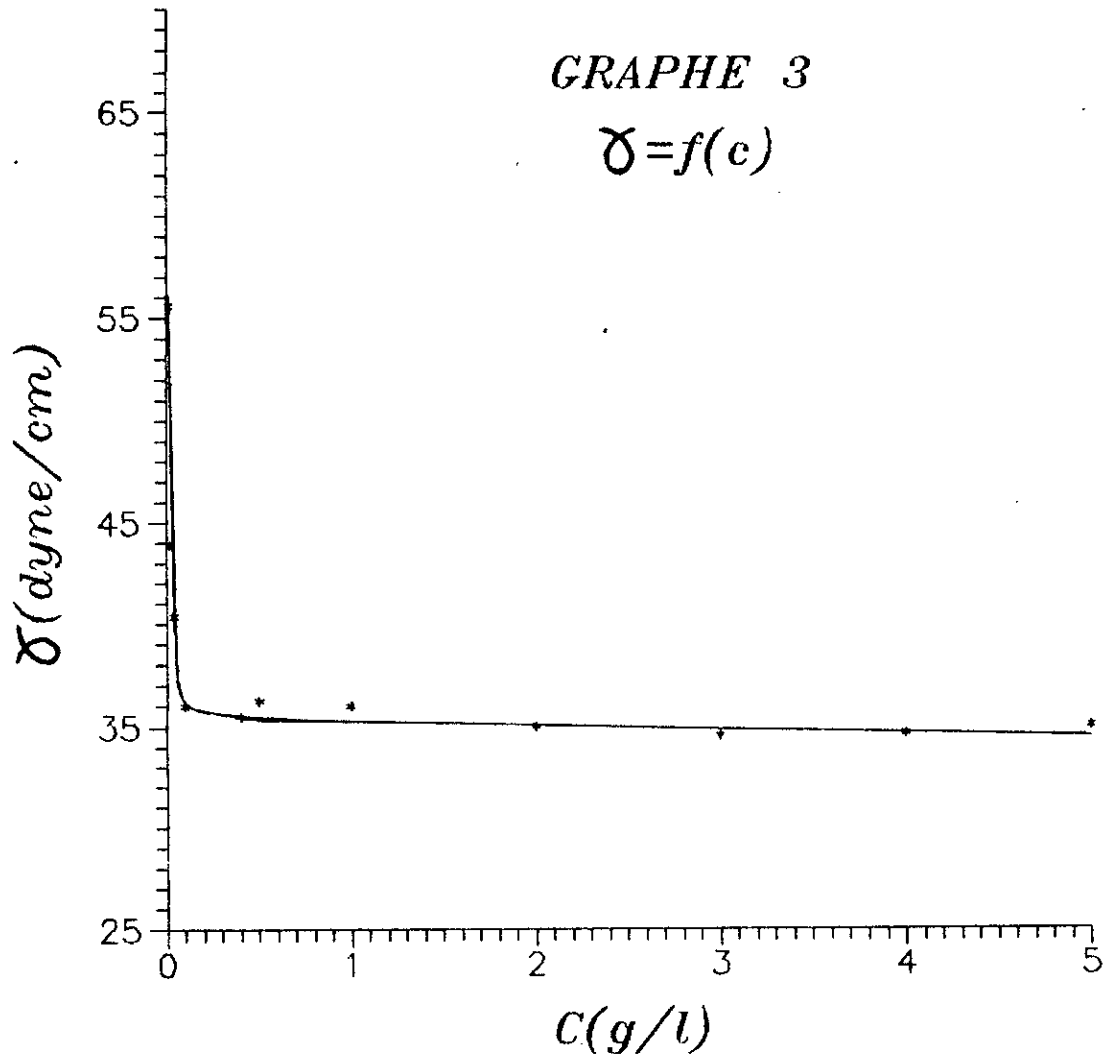


fig 3 : Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de la formulation 3 .

GRAPHE 4

$$\delta = f(c)$$

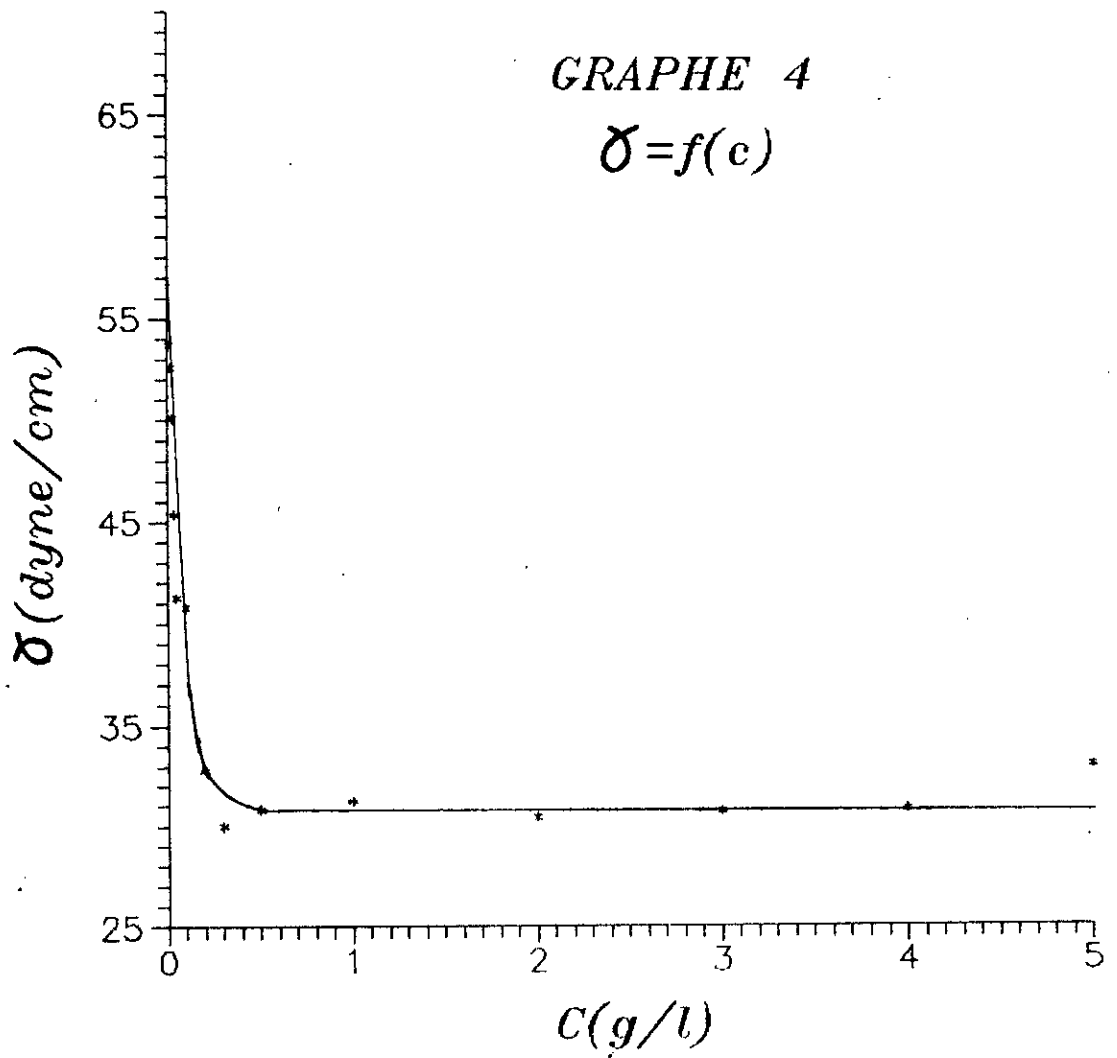


fig 4 : Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de la formulation 4 .

GRAPHE 5

$$\sigma = f(c)$$

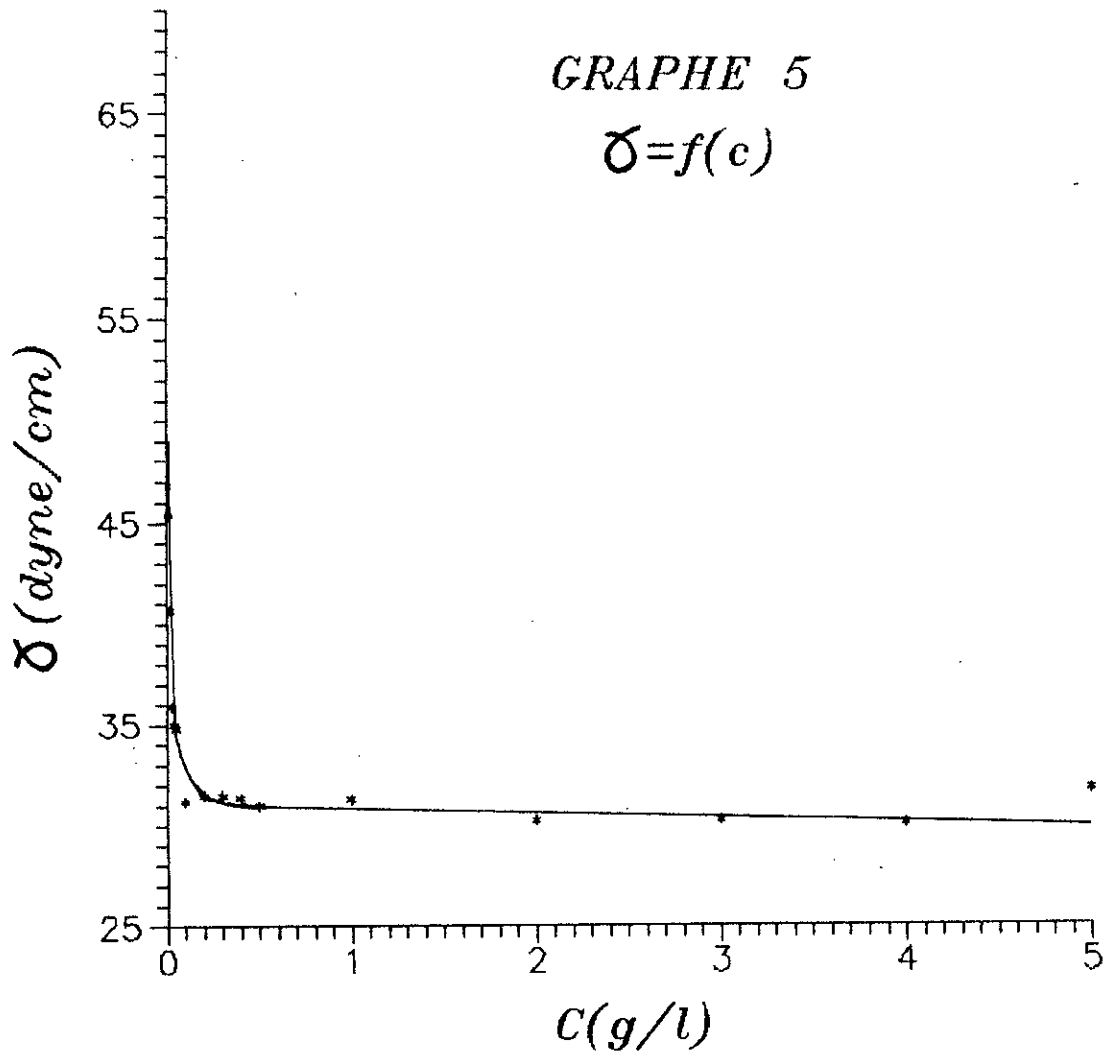


fig 5 : Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de la formulation 5 .

GRAPHE 6

$$\sigma = f(c)$$

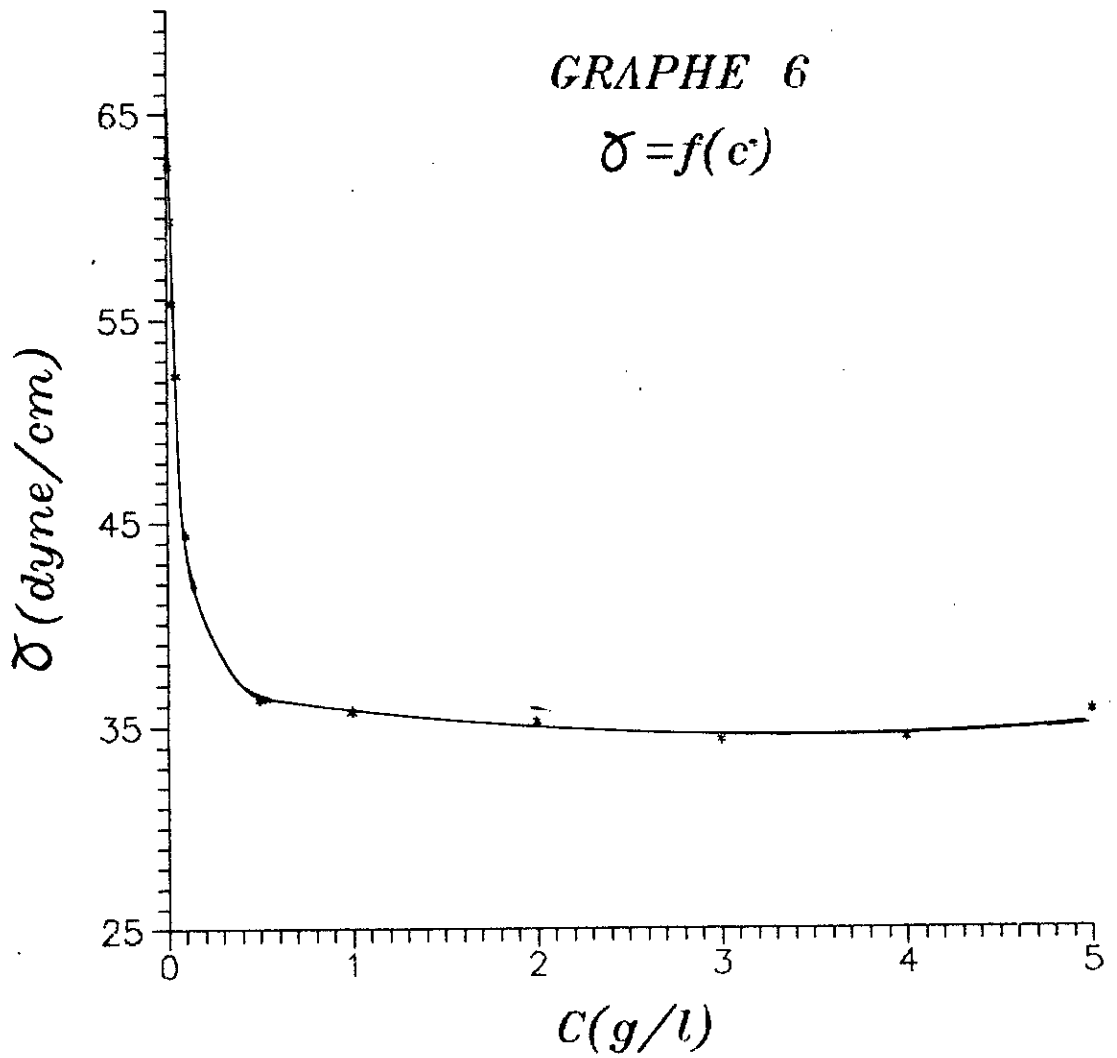


fig 6 :Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de la formulation 6 .

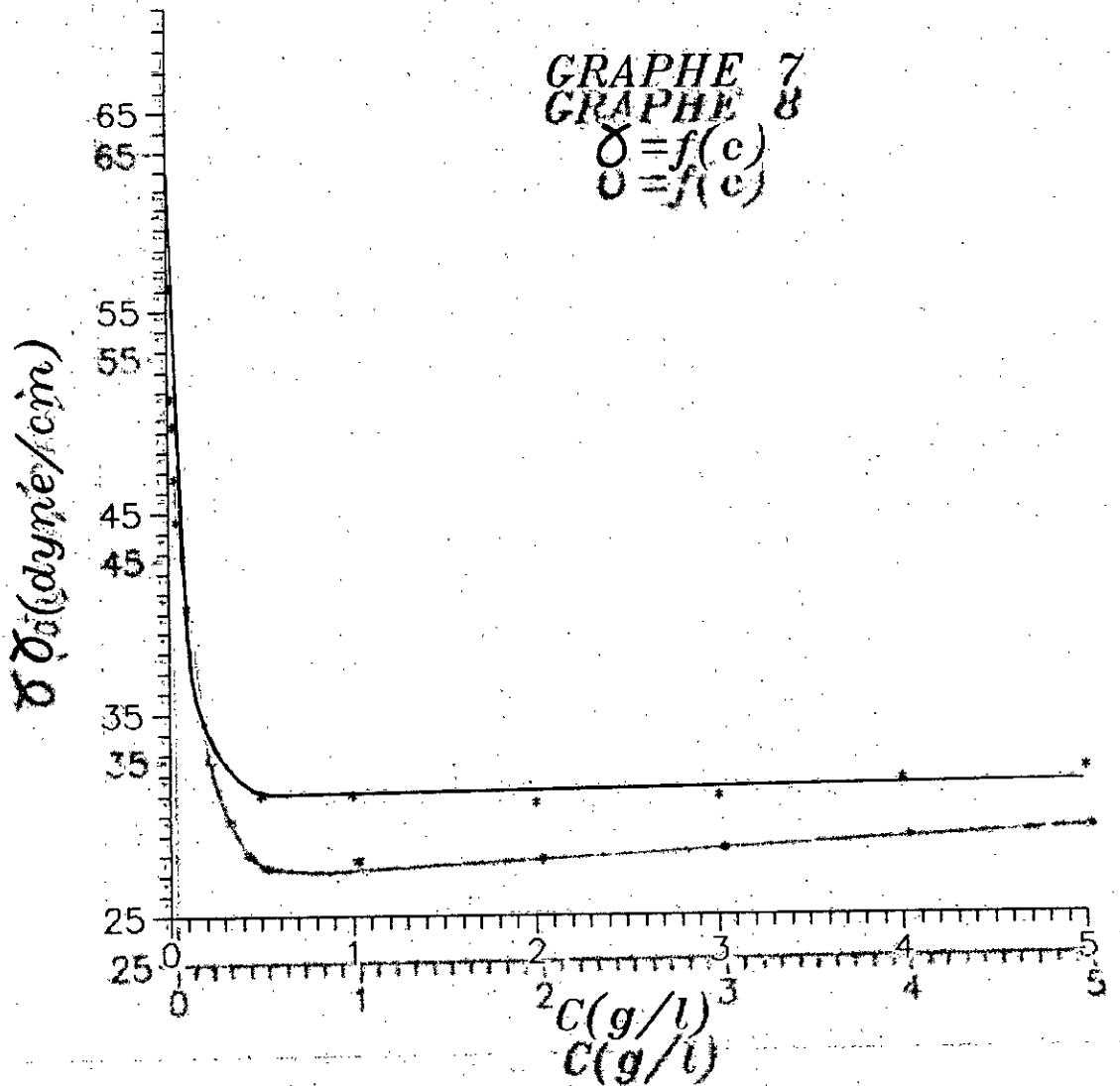


fig 7 : Variation de la tension superficielle
 en fonction de la concentration de la
 formulation 7.

fig 8 : Variation de la tension superficielle
 en fonction de la concentration de la
 formulation 8.

n° de formulation	1	2	3	4	5	6	7	8
CCFM(g/l)	0.14	0.10	0.08	0.24	0.08	0.16	0.17	0.28

TABLEAU 17
MESURE DE LA CONCENTRATION MICELLAIRE CRITIQUE
POUR LES DIFFERENTES FORMULATIONS

Composés	effets	test-t
NaLAS	-0.113	-4.478
STPP	0.013	0.497
Na ₂ SO ₄	-0.038	-1.493
Na CMC	-0.058	- 2.289
Na ₂ SiO ₃	-0.003	-0.099
(A)	-0.028	-
(B)	-0.023	-

TABLEAU 18
CONCENTRATION MICELLAIRE CRITIQUE (CCFM)

Pour un l'intervalle de confiance de 80% , nous identifions les composés affectant la CCFM qui sont : le NaLAS et la NaCMC .

commentaire :

La (CCFM) diminue avec l'augmentation des pourcentages massiques de NaLAS et de la NaCMC .

V.4- L'ALCALINITE (ALC) :

Les résultats expérimentaux sont resumés dans le tableau ci-dessous :

n° de formulation	1	2	3	4	5	6	7	8
V(HCL) (ml)	1.43	1.45	0.97	2.32	1.38	2.02	1.48	1.6
ALC	1.7732	1.7980	1.2028	2.8468	1.7112	2.5048	1.8352	1.9840

TABLEAU 19

MESURE DE L'ALCALINITE DES
DIFFERENTES FORMULATIONS (ALC)

Composés	effets	test-t
NaLAS	-0.6789	-3.303
STPP	0.2201	-1.071
Na ₂ SO ₄	-0,2635	-1.282
NaCMC	-0.0031	0.015
Na ₂ SiO ₃	-0.5115	2.488
(A)	-0.1085	-
(B)	-0.2697	-

TABLEAU 20

EFFETS DES COMPOSES SUR L'ALCALINITE (ALC)

L'intervalle de confiance est fixé à 80% et les composés qui

affectent d'une manière significative la propriété alcalinité sont le NaLAS et le Na_2SiO_3 .

COMMENTAIRE :

L'augmentation du pourcentage massique du NaLAS a pour effet de diminuer l'alcalinité du système alors que le Na_2SiO_3 l'accroît.

V.5- Le pouvoir détergent vis à vis des surfaces lisses : (PDVSL)

Le nombre d'assiettes lavées pour chaque formulation est rapporté dans le tableau 21.

n° de formulation	1	2	3	4	5	6	7	8
PDVSL (n)	34	33	34	16	36	16	17	18

TABLEAU 21
MESURE DU POUVOIR DETERGENT VIS A VIS
DES SURFACES LISSES

Composés	effets	test-t
NaLAS	17.5	19.123
STPP	-1	-1.125
Na ₂ SO ₄	-0.5	0.56
NaCMC	0	0.0
Na ₂ SiO ₃	0	0.0
(A)	0.5	-
(B)	-1.5	-

TABLEAU 21
EFFETS DES COMPOSES SUR LE POUVOIR
DETERGENT VIS A VIS DES SURFACES LISSES

Avec l'intervalle de confiance fixé à 80% nous constatons que seul le NaLAS affecte le pouvoir détergent vis à vis des surfaces lisses.

V.6- LE POUVOIR DETERGENT VIS A VIS DES ARTICLES TEXTILES (PDVAT):

Nous mesurons le degré de blanchiment DB des 9 morceaux de tissus lavés et celui du tissu sali. Le pouvoir détergent vis à vis des articles textiles de chaque formulation est exprimé par la différence (Δ DB) entre le (DB) du tissu lavé et le DB du tissu sali. Les résultats sont rapportés dans le tableau 23 .

DB (tissu sali) = 20.7 %

n° de la formulation	1	2	3	4	5	6	7	8
DB (%)	55.2	53.5	54.8	54.8	51.5	54.6	59.4	52.5
Δ DB= PDVAT (%)	34.5	32.8	34.1	34.1	30.8	33.9	38.7	31.8

TABLEAU 23
MESURE DU POUVOIR DETERGENT VIS A VIS DES ARTICLES
(PDVAT)

composes	effet	test-t
NaLAS	-1.5	-1.773
STPP	2.375	2.807
Na ₂ SO ₄	2.925	3.458
NaCMC	0.425	0.502
Na ₂ SiO ₃	-1.025	1.212
(A)	1.175	-
(B)	-0.225	-

TABLEAU 24
EFFETS DES COMPOSES SUR LE PDVAT

Nous identifions les composes qui affectent le plus la propriété (PDVAT) en fixant le niveau de confiance à 80% . Ces composes sont le Na₂SO₄ et le STPP .

Commentaire :

Nous constatons que la matière active (NaLAS) n'a pas d'effet significatif sur le test de lavage, en raison peut être de la nature de la salissure choisie et de la qualité du tissu qui doit être selon la norme en coton normalisé.

Il aurait mieux valu choisir une salissure graisseuse colorée mais celle-ci est difficile à obtenir d'une manière uniforme, c'est pour cela que nous avons d'abord voulu essayer ce test sur une salissure uniforme, facile à obtenir (encre de chine). Malheureusement, les résultats montrent que le nettoyage n'est pas influencé par les différentes formulations préparées.

TABLEAU RECAPITULATIF DES COMPOSES
AFFECTANT LES DIFFERENTES PROPRIETES
PAR ORDRE DECROISSANT

Les composés qui affectent de manière significative les différentes propriétés étudiées sont rapportés dans le tableau (25), dans l'ordre d'influence décroissante.

Propriétés	composés
HM	NaLAS, Na ₂ SiO ₃
CHM	Na ₂ SO ₄ , STPP
CCFM	NaLAS, NaCMC
ALC	NaLAS, Na ₂ SiO ₃
PDVSL	NaLAS
PDVAT	Na ₂ SO ₄ , STPP

TABLEAU 25
COMPOSES AFFECTANT LES PROPRIETES

Vu que ce travail consiste à obtenir une formulation qui corresponde au meilleur rapport qualité/prix , nous avons pris l'ISIS commercial comme référence pour les spécifications requises pour une poudre à laver .

Les caractéristiques de ce détergent sont rapportées dans le tableau ci-dessous

Propriétés	Valeurs
HM	13.43 (cm)
CHM	1.03 (cm)
CCFM	0.1 (g/l)
ALC	2.4428
PDVSL	27
PDVAT(ΔDB)	24.8

TABEAU 26
PROPRIETES DE L'ISIS COMMERCIAL

PARTIE
MODELISATION
DES
PROPRIETES

A partir des résultats expérimentaux obtenus selon le modèle de Plackett-Burman, nous modélisons les propriétés de la poudre à laver, en établissant des corrélations propriété-composition.

Le modèle des propriétés que nous proposons est le modèle linéaire de la forme :

$$y_p = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + \dots + a_n x_n \quad (1)$$

où y_p est la réponse d'une propriété, les x_i sont les variables étudiées (composition en pourcentage centesimal massiques) et les a_i sont les coefficients.

Nous évaluons ces coefficients par l'application de l'algorithme de la regression multilinéaire basée sur la méthode des moindres carrés [20].

Dans notre modèle, nous ne considérons que les variables affectant le plus les propriétés.

Le programme MREG (Multiple linear Regression) utilisé pour l'analyse de regression multilinéaire écrit en FORTRAN est donné en annexe C.

Dans ce programme nous ne considérons que les composés affectant le plus la propriété et la valeur de la propriété étudiée, nous obtenons les résultats suivants :

1.1- MODELISATION DE LA HAUTEUR DE MOUSSE :

coefficient de corrélation multiple : $R^2 = 0.985$

Modèle :

$$HM = 10.79 + 9.725 NaLAS + 5.00 Na_2SiO_3 .$$

Erreurs de modélisation :

Expérience n°	valeur expérimentale	Valeur calculée	erreur
1	14.2	14.1575	0.0425
2	13.77	13.8575	-0.0.875
3	13.75	13.8575	-0.1075
4	12	12.2125	-0.2125
5	14.3	14.1575	0.1425
6	12.23	12.2125	0.0175
7	12.1	11.9125	0.1875
8	11.91	11.9125	-0.0025

TABLEAU 27
COMPARAISON DES VALEURS EXPERIMENTALES
ET DES VALEURS CALCULEES

1.1- MODELE POUR LA STABILITE DE LA MOUSSE:

coefficient de corrélation multiple : $R^2 = 0.807$

Modèle :

$$\text{CHM} = 0.65 - 1.425 \text{ ST.PP} + 4.975 \text{ Na}_2\text{SO}_4 .$$

Erreurs de modélisation :

Expérience n°	valeur expérimentale	Valeur calculée	erreur
1	1.32	1.1462	0.1738
2	0.69	0.6487	0.0413
3	1.07	1.2887	-0.2187
4	0.5	0.6487	-0.1487
5	0.89	0.7912	-0.1012
6	1.40	1.2887	0.1113
7	1.08	1.1462	-0.0660
8	0.8	0.7912	0.0088

TABLEAU 28
COMPARAISON DES VALEURS EXPERIMENTALES
ET DES VALEURS CALCULEES

1.1- MODELE POUR LA CONCENTRATION CRITIQUE POUR la
FORMATION DES MICELLES (CCFM) :

coefficient de corrélation multiple : $R^2 = 0.849$

Modèle :

$$\text{CCFM} = 0.3262 - 0.5625 \text{ NaLAS} - 2.8750 \text{ Na CMC} .$$

Erreurs de modélisation :

Expérience n°	valeur expérimentale	Valeur calculée	erreur
1	0.14	0.1287	0.0113
2	0.10	0.0712	0.0288
3	0.08	0.1287	-0.0487
4	0.24	0.2412	-0.0012
5	0.08	0.0712	0.0088
6	0.16	0.1837	-0.0237
7	0.17	0.1837	-0.0137
8	0.28	0.2412	0.0388

TABLEAU 29

COMPARAISON DES VALEURS EXPERIMENTALES
 ET DES VALEURS CALCULEES

1.1- MODELE POUR L'ALCALINITE :

coefficient de corrélation multiple : $R^2 = 0.781$

Modèle :

$$Alc = 2.128 - 3.398 NaLAS - 8.532 Na_2SiO_3 .$$

Erreurs de modélisation :

Expérience n°	valeur expérimentale	Valeur calculée	erreur
1	1.7732	1.8814	-0.1079
2	1.7980	1.3661	0.4319
3	1.2000	1.3661	-0.1661
4	2.8768	2.5607	0.3161
5	1.7112	1.8811	-0.1699
6	2.5048	2.5607	-0.0559
7	1.8352	2.0457	-0.2105
8	1.9840	2.0457	-0.0617

TABLEAU 30

COMPARAISON DES VALEURS EXPERIMENTALES
ET DES VALEURS CALCULEES

1.1- MODELE POUR LE POUVOIR DETERGENT VIS A VIS :
DES SURFACE LISSES (PDVSL) :

coefficient de corrélation multiple : $R^2 = 0.988$

Modèle :

$$PDVSL = 8 + 87.5 \text{ NaLAS}$$

Erreurs de modélisation :

Expérience n°	valeur expérimentale	Valeur calculée	erreur
1	34	34.25	-0.25
2	33	34.25	-1.25
3	34	34.25	-0.25
4	34	16.75	-0.75
5	36	34.25	1.75
6	16	16.75	-0.75
7	17	16.75	0.25
8	18	16.75	1.25

TABIEAU 31

COMPARAISON DES VALEURS EXPERIMENTALES
 ET DES VALEURS CALCULEES

1.1- MODELE POUR LE POUVOIR DETERGENT VIS A VIS DES
ARTICLES TEXTILES (PDVAT) :

coefficient de corrélation multiple : $R^2 = 0.872$

Modèle :

$$\text{PDVAT} = -0.8616 + 101.2 \text{ STPP} + 20.99 \text{ Na}_2\text{SO}_4 .$$

Erreurs de modélisation :

Expérience n°	valeur expérimentale	Valeur calculée	erreur
1	34.5	38.7564	-4.2564
2	32.8	36.6574	-3.8574
3	34.1	28.6364	5.4636
4	34.1	36.6574	-2.5574
5	30.8	26.6574	4.2626
6	33.9	28.6364	5.2636
7	31.8	38.7564	-0.0564
8	31.8	26.5374	5.2626

TABLERAU 32

COMPARAISON DES VALEURS EXPERIMENTALES
 ET DES VALEURS CALCULEES

Nous rapportons les résultats obtenus par l'analyse de la regression multilinéaire dans le tableau suivant :

Propriété	R ²
HM = 10.79 + 9.725 NaLAS + 5 NazSiO ₃	0.985
CHM = 0.65 - 1.425 STPP + 4.975 NazSO ₄	0.807
CCFM = 0.3262 - 0.5625 NaLAS - 2.875 NaCMC	0.849
AIC = 2.128 - 3.398 NaLAS + 8.537 NazSiO ₃	0.781
PDVSL = 8 + 87.5 NaLAS	0.988
PVDAT = -0.8616 + 101.2 STPP + 20.99 NazSO ₄	0.872

TABLEAU 33

MODELISATION DES DIFFERENTES PROPRIETES

COMMENTAIRE :

Nous pouvons déduire que les propriétés de la poudre à laver suivent modèle linéaire avec une bonne concordance (valeurs de R² \approx 0.8 - 0.99) dans l'intervalle considéré pour chaque variable .

Dans le but d'une meilleure exploitation des différentes relations propriétés-composition , obtenues par regression multiple linéaire, nous avons pensé à la représentons ces propriétés sous forme de monogrammes (figures (10 - 15) .

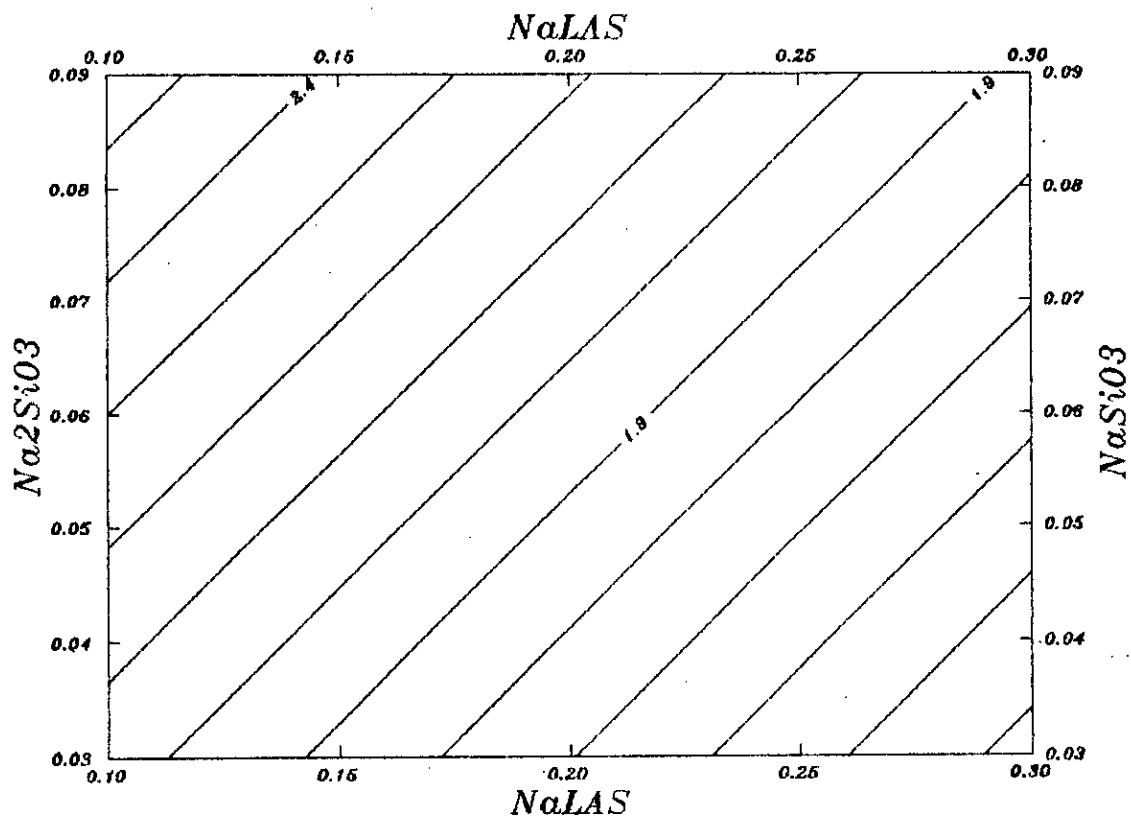


fig 13: Lecture de l'ALC en fonction des pourcentages massiques du NaLAS et du Na2SiO3

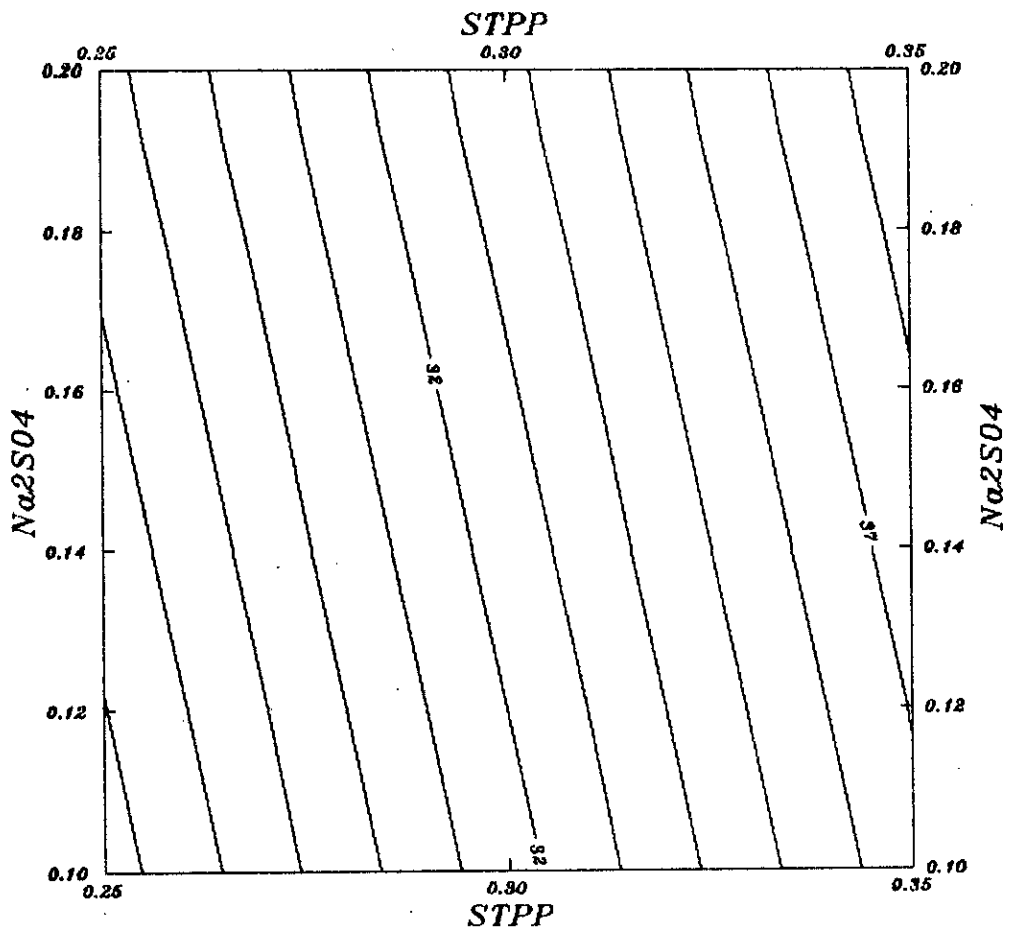


fig 14: Lecture du PDVAT en fonction des pourcentages massique du STPP et du Na2S04

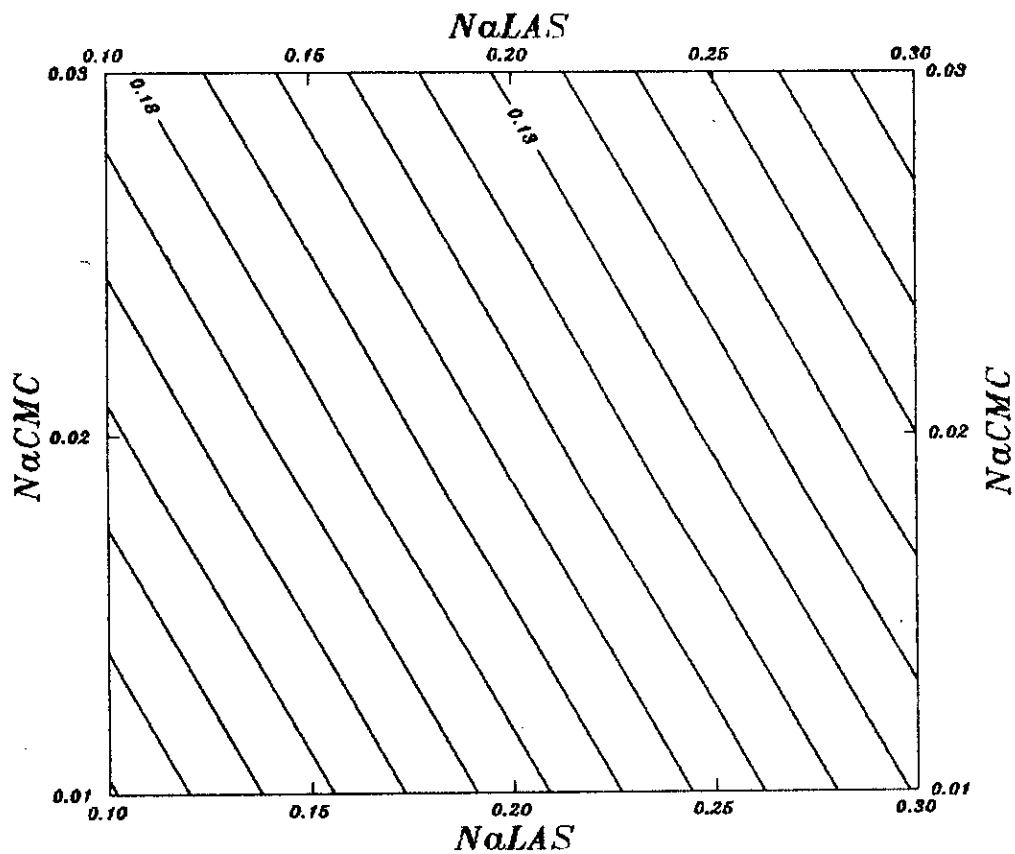


fig 12: Lecture de la CCFM en fonction des pourcentages massiques du NaLAS et de la NaCMC

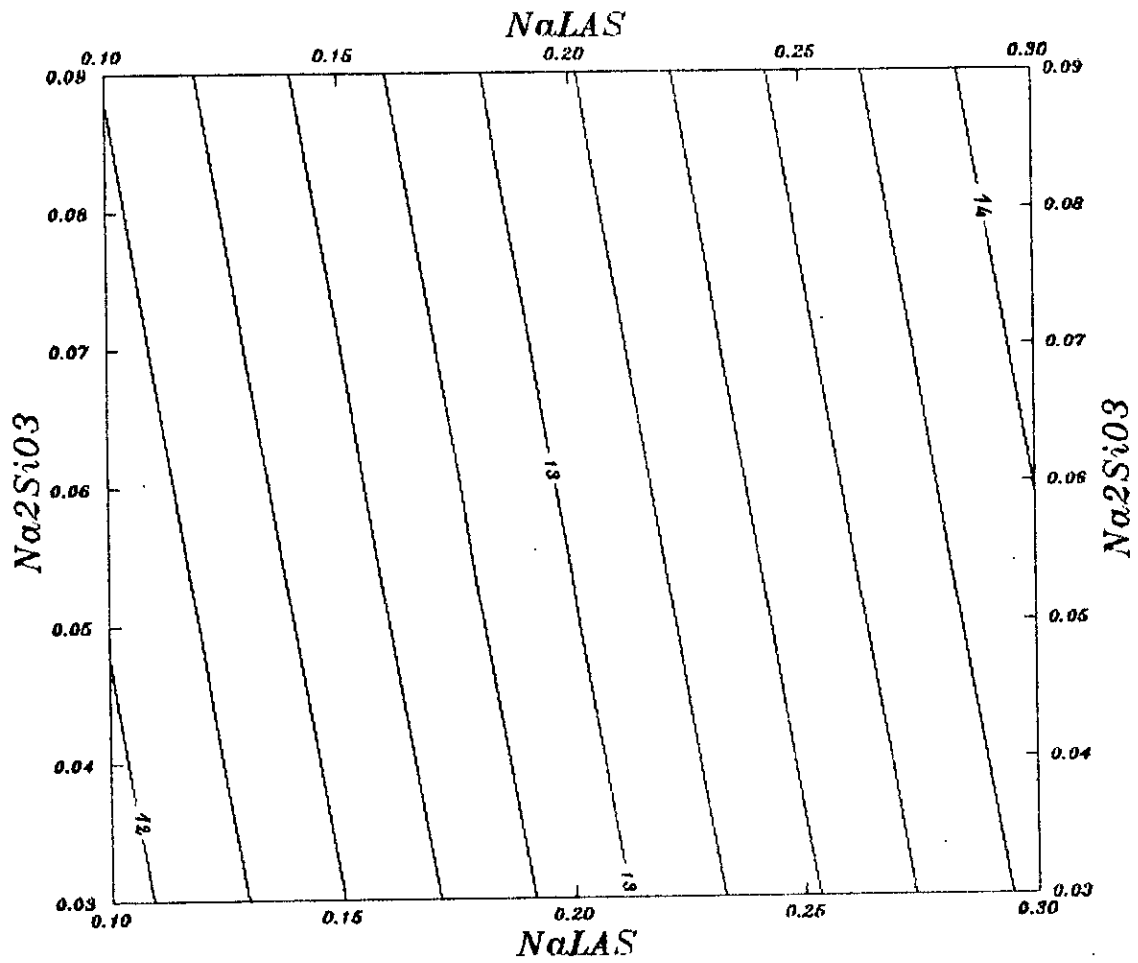


fig 10: Lecture de la HM en fonction des pourcentages massiques du NaLAS et du Na_2SiO_3



OPTIMISATION
DE LA FORMULATION
PAR PROGRAMMATION
LINEAIRE



CHAPITRE V

OPTIMISATION DE LA FORMULATION PAR PROGRAMMATION LINEAIRE

OPTIMISATION DE LA FORMULATION :

L'objectif de cette optimisation est de trouver la formulation la plus économique (coût minimum) et dont les caractéristiques restent dans les limites imposées par les spécifications .

En termes mathématiques , il s'agit de déterminer les valeurs des variables étudiées (en composition centésimale) qui minimise la fonction linéaire dite économique :

$$Z = 25.26 \text{ NaLAS} + 9.12 \text{ STPP} + 4.16 \text{ Na}_2\text{SO}_4 \\ + 33.0 \text{ NaCMC} + 10.68 \text{ SiO}_3\text{Na}_2$$

tout en respectant les contraintes :

$$9.725 \text{ NaLAS} + 5.0 \text{ Na}_2\text{SiO}_3 \geq 2.64$$

$$4.975 \text{ Na}_2\text{SO}_4 - 1.425 \text{ STPP} \leq 0.38$$

$$- 0.5625 \text{ NaLAS} - 2.875 \text{ NaCMC} \leq - 0.2262$$

$$- 3.398 \text{ NaLAS} + 8.537 \text{ Na}_2\text{SiO}_3 \leq 0.312$$

$$87.5 \text{ NaLAS} \geq 19$$

$$20.99 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 101.2 \text{ STPP} \geq 26.7$$

$$0.1 \leq \text{NaLAS} \leq 0.3$$

$$0.25 \leq \text{STPP} \leq 0.35$$

$$0.10 \leq \text{Na}_2\text{SO}_4 \leq 0.20$$

$$0.01 \leq \text{NaCMC} \leq 0.03$$

$$0.03 \leq \text{Na}_2\text{SiO}_3 \leq 0.09$$

L'ensemble des ces équations et inéquations est appelé le modèle de programmation linéaire .

Ce problème est résolu par la programmation linéaire basée sur la méthode de simplexe (voir annexe D) .
 Nous avons utilisé le logiciel MILP 88 pour résoudre ce problème .

La solution optimale obtenue est la suivante :

$$\text{NaLAS} = 0.256$$

$$\text{STPP} = 0.250$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.100$$

$$\text{NaCMC} = 0.0286$$

$$\text{Na}_2\text{SiO}_3 = 0.03$$

Si nous faisons la somme de ces compositions centimésiales , nous trouverons qu'elle est égale à 66.64 % correspond à un taux d'humidité égal à $(100 - 66.64 = 33.54 \%)$, trop élevé . Ce dernier ne devrait pas excéder un taux de 10 - 15 % (voir annexe A) .

Pour cela , nous avons ajouté une contrainte supplémentaire à notre modèle de la programmation linéaire :

$$\text{NaLAS} + \text{STPP} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCMC} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 = C$$

avec C est une constante à qui on donne une valeur comprise entre 0.05 et 0.20 .

Les solutions optimales obtenues , en ajoutant cette contrainte supplémentaire sont résumées dans le tableau (34) suivant :

Solution N°	1	2	3	4	5
NaLAS	0.256	0.2488	0.2488	0.2545	0.30
STPP	0.250	0.3115	0.35	0.35	0.35
Na ₂ SO ₄	0.100	0.1656	0.1766	0.1766	0.1766
NaCMC	0.0286	0.0300	0.03	0.0289	0.0234
Na ₂ SiO ₃	0.030	0.0441	0.0446	0.09	0.09
$\sum x_i = C$	0.6646	0.8000	0.85	0.90	0.94
HM	13.4296	13.4301	13.4326	13.7150	14.1575
CHM	0.7912	1.0299	1.0298	1.0298	1.0298
CCFM	0.0999	0.1000	0.01000	0.0999	0.0983
AIC	1.5142	1.6591	1.6633	2.0315	1.8769
PDVSL	30	30	30	30	34
PDVAT	26.54	34.14	38.26	38.26	38.26
% d'eau	33.52	20	15	10	6
%(matière active)	15.87	15.42	15.43	15.78	18.6
Coût (DA/kg)	10.427	11.276	11.678	12.270	13.238

TABLEAU 34 : LES SOLUTIONS POSSIBLES

Nous pouvons conclure d'après ces résultats que la formulation qui correspond au meilleur rapport qualité / prix se trouve entre les formulations (3) et (4) donc les compositions centisémales vérifient les égalités et les inégalités suivantes :

$$0.2488 \leq \text{NaLAS} \leq 0.2545$$

$$\text{STPP} = 0,35$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,1766$$

$$0,0289 \leq \text{NaCMC} \leq 0.03$$

$$0.0446 \leq \text{Na}_2\text{SiO}_3 \leq 0.09$$

CONCLUSION

L'objectif de notre travail consiste en l'optimisation d'une formulation d'une poudre à laver ménagère par l'application du modèle expérimental de Plackett-Burman (PB), de la régression linéaire multiple et de la programmation linéaire (PL), de la régression linéaire multiples de la programmation linéaire (PL), nous amène à conclure que :

- Le modèle (PB) est un moyen efficace pour identifier les paramètres qui affectent d'une manière significative les propriétés d'un système donné .

- Les propriétés physico-chimiques de la poudre à laver suivent le modèle linéaire pour le domaine étudié pour chaque composé, du fait que les coefficients de corrélation obtenus sont au de là de 80% .

- Les solutions optimales obtenues par (PL) appartiennent aux domaines étudiés. En réalité , ces différentes solutions ne sont pas les vraies , car les équations contraintes introduites dans le modèle de (PL) ont été approximées au modèles linéaires .

De plus nous proposons pour mieux optimiser la quantité de matière active (NaLAS) et maximiser l'efficacité de la poudre à laver, l'introduction dans sa (composition) formulation d'autres agents de surface moins coûteux, tels que les savons et un agent de surface non ionique dans les proportions respectives (0-5%) et (1-4%) .

En fin , la démarche que nous avons adopte pour concrétiser ce travail peut être étendue à d'autres formulations de produits commerciaux souvent complexes tels que les détergents liquides, les shampoings, les produits cosmétiques , les insecticides, les peintures, les résines , les produits adhésifs, la céramique, etc..

★
★
★
★
★
★
★
★

★
★
★
★
★
★
★
★

ANNEXE



ANNEXE A

FORMULATION GENERALE D'UN DETERGENT MENAGER EN POWDRE

Composants	Composition %			
	Etats unis	Amerique du sud Moyen orient Afrique	Europe	Japon
Matière actives	8 - 20	17.32	8 - 13	19 - 25
Amplificateurs de mousse	0 - 2		0 - 3	
Controleurs de mousse			0.3 - 5	1 - 4
Adjuvants tri- phosphate de sodium	25 - 35	20 - 30	20 - 35	0 - 15
Carbonate de sodium	0 - 50	0 - 60		5 - 20
Agents d'anti- reposition	0.1 - 0.9	0.2 - 1	0.4 - 1.5	1 - 2
Agents d'anti- corrosion	5 - 10	5 - 12	5 - 9	5 - 15
Azurants optiques	0.1 - 0.75	0.08 - 0.5	0.1 - 0.75	0.1 - 0.8
Blanchissant			15 - 30	0 - 5
Enzymes			0 - 0.75	0 - 0.5
eau	6 - 12	6 - 13	4 - 20	5 - 10
charges	20 - 45	10 - 35	5 - 45	30 - 45

ANNEXE B

TABLEAU DES MODELES DE PLACKETT-BURMAN
A DEUX NIVEAUX

k = 7	N = 8	+	+	+	-	+	-	-		
k = 11	N = 12	+	+	-	+	+	+	-	-	-
		+	-							
k = 15	N = 16	+	+	+	+	-	+	-	+	+
		-	-	+	-	-	-			
k = 19	N = 20	+	+	-	-	+	+	+	+	-
		+	-	+	-	-	-	-	+	+
k = 23	N = 24	+	+	+	+	+	-	+	-	+
		+	-	-	+	+	-	-	+	-
		+	-	-	-	-				
k = 35	N = 36	-	+	-	+	+	+	-	-	-
		+	+	+	+	+	-	+	+	+
		-	-	+	-	-	-	-	+	-
		+	-	+	+	-	-	+	-	

k = 27 ,

N = 28

+	-	+	+	+	+	-	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	+	+	+	-	+	-	+	+	-	+
+	+	-	+	+	+	-	-	-	-	-	+	+	-	-	+	-	-	-	+	+	+	+	-	+	+	-
-	+	+	+	+	+	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	+	-	+	-	+	+	-	+	+	-	+
-	-	-	+	-	+	+	+	+	-	-	+	-	+	-	-	-	+	+	-	+	+	+	-	+	-	+
-	-	-	-	+	+	+	+	+	-	+	-	+	-	-	-	+	-	-	+	+	+	-	+	+	+	-
+	+	+	-	-	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	+	-	+	+	+	-	-
+	+	+	-	-	-	+	+	-	+	-	-	-	-	-	+	+	+	-	+	+	-	-	-	+	+	+
+	+	+	-	-	-	-	+	+	-	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-	+	+	+	+	-	-	-

Ces trois blocs représentent les neuf premières lignes . Il sont permutés cycliquement entre eux .

La ligne finale de signes moins et ensuite ajoutée .

k = Nombre de facteurs .

N = Nombre d'expériences .

Référence [11]

ANNEXE CANALYSE DE LA REGRESSION MULTILINEAIRE
ET LE PROGRAMME MREG

Dans l'analyse de la regression multilinéaire , nous avons une série de n observations , chacune représentée par k variables indépendantes .

Le numéro de l'observation est donné par l'indice j , donc la jème variable indépendante pour la jème observation est notée par x_{ij} et la jème variable dépendante par y_j .

Le modèle mathématique qui relie les valeurs de y aux valeurs de x est supposé linéaire et de la forme :

$$y_j = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + \dots + a_k x_k \quad (1)$$

où a_0 , a_1 , a_2 , ... a_k sont les coefficients de regression et y_j est la valeur préditée de la jème observation .

L'erreur commise au point i en approximant la valeur mesurée (observée) y_j par y_j s'écrit :

$$e_j = y_j - y_j \quad (2)$$

Dans la regression multilinéaire , les valeurs de coefficients sont obtenues par la méthode des moindres carrés qui est basée sur la minimisation de la somme des moindres carrés .

$$Q = \sum_{j=1}^n e_j^2 \quad (3)$$

Nous pouvons écrire le modèle en termes de données :

$$y_j = a_0 + a_1 x_{1j} + a_2 x_{2j} + \dots + a_k x_{kj} + \varepsilon_j$$

$$= a_0 + \sum_{i=1}^k a_i x_{ij} + \varepsilon_j \quad j = 1, 2, \dots, n$$

posons

$$y_j = a_0 + a_1 \bar{x}_{1j} + a_2 \bar{x}_{2j} + \dots + a_k \bar{x}_{kj} + \varepsilon_j$$

où :

$$\bar{x}_i = (1/n) \sum_{j=1}^n x_{ij}$$

Le modèle devient :

$$y_j = a_0 + \sum_{i=1}^k (a_i \bar{x}_{ij}) + \varepsilon_j \quad j = 1, 2, \dots, n$$

Nous pouvons l'écrire sous la forme d'une matrice par :

$$y = xa + \varepsilon \quad \text{où}$$

$$y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \dots \\ y_n \end{bmatrix} \quad x = \begin{bmatrix} 1 & (x_{11} - \bar{x}_1) & (x_{21} - \bar{x}_2) & \dots & (x_{k1} - \bar{x}_k) \\ 1 & (x_{12} - \bar{x}_1) & (x_{22} - \bar{x}_2) & \dots & (x_{k2} - \bar{x}_k) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & (x_{1n} - \bar{x}_1) & (x_{2n} - \bar{x}_2) & \dots & (x_{kn} - \bar{x}_k) \end{bmatrix}$$

$$a = \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \dots \\ a_k \end{bmatrix}$$

$$\text{et } \varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \dots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix}$$

La fonction des moindres carrés est :

$$L = \sum_{j=1}^n \varepsilon_j^2 = \varepsilon^t \varepsilon = (y - Xa)^t (y - Xa)$$

L'indice t indique la transposée .

$$L = y^t y - a^t X^t y - y^t X a + a^t X^t X a$$

($a^t X^t y$)^t = $y^t X a$ aura le même scalaire

$$L = y^t y - a^t X^t y - y^t X a + a^t X^t X a$$

Cette fonction doit satisfaire :

$$\frac{\delta L}{\delta a} \Big|_a = - 2 X^t y + 2 X^t X a = 0$$

ou encore $X^t X a = X^t y$

d'où nous deduisons le vecteur des coefficients de regression .

$$a = (X^t X)^{-1} X^t y$$

Coefficient de corrélation multiple :

Le coefficient de corrélation multiple R est la l'adequation du modèle proposé aux données. il défini par :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$$

Il prend des valeurs entre 0 et 1 .

Quand la valeur de R^2 est proche de 1, cela veut dire que le modèle proposé est très adéquat . [21] et [22] .

PROGRAMME DE REGRESSION MULTILINEAIRE

C*****

C*** PROGRAMME DE REGRESSION MULTILINEAIRE

C*** SOURCE : COMPUTER SOFTWARE AFFILIATIONS IN CHEMISTRY

C*** PETER D. JURS

C*****

DOUBLE PRECISION A

DIMENSION A(52,52),SSS(51)

COMMON /IDUNIT/ M,NO

M=8

WRITE(*,*)'IMPRESSION DES RESULTATS *** EGSA'

WRITE(*,*)' *** IMPRIMERIE

READ(*,*) M

WRITE(NO,1)

FORMAT(20X,'PROGRAMME DE REGRESSION MULTILINEAIRE')

CALL DATARD(IF,N,A)

IF(IF.LE.0.DR.N.LE.0) STOP

C

C*** SWEEP ON CONSTANT TERM

C

IP1=IP+1

CALL SWEEP(A,IP1,1)

C

SET IS A(IP1,IP1)

EST=A(IP1,IP1)

C

C*** POUR CHAQUE ,APPELER LA ROUTINE SWEEP , ASSEMBLER LES TERMES

C

DO 2 I=2,IP

SSS(I)=SSS(I)-SSAFT

SSS(I)=A(IP1,IP1)

CALL SWEEP(A,IP1,1)

SSAFT=A(IP1,IP1)

SSS(I)=SSS(I)-SSAFT

CONTINUE
STOP
END

SUBROUTINE DATARDIP,N,A1

C

C*** LET UNE LIGNE DE DATA (X1,X2,...,XN,Y) ACCOTE XC

C*** PUIS MAJOUTE LES VALEUR DE LA MOYENNE ET DES EGARTE TYPES

C

DOUBLE PRECISION A,B,V

DIMENSION X(52),A(52,52),YBAR(52),XSTD(52),S(52),X(52)

COMMON / DATA/ NI,N0

WRITE(*,1001)

1001 FORMAT(' DONNER LE NOMBRE TOTAL DE VARIABLES PAR LIGNE (N+NM)')

READ(*,*) IP

IF(IP.LE.0) RETURN

WRITE(*,*) 'DONNER LE NOMBRE D OBSERVATIONS OU REPURES'

READ(*,*) N

WRITE(*,*) ' DONNER X1,X2,X3,.....,XN ET Y'

IP=IP + 1

C

C*** INITIALISATION DES VECTEURS

C

DO 1002 I=1,52

 YBAR(I)=0.

 XSTD(I)=0.

 S(I)=0.

 L(I)=0.

DO 1004 J=1,52

 A(I,J)=0.

1004 CONTINUE

1005 CONTINUE

C

C*** LIRE UN CAS ,UPDATE ARRAYS BY PROVISIONAL MEANS

C

DO 1006 KK=1,N

READ(*,*) (X(I),I=2,IP1)

X(1)=1.

C

C*** REACTUALISER XBAR,XSTD ET A DANS LA MEME BOUCLE DO

C

DO 1007 J=1,IP1

U(J)=X(J)-XBAR(J)

XBAR(J)=(FLOAT(KK-1)*XBAR(J)+X(J))/FLOAT(KK)

V(J)=X(J)-XBAR(J)

XSTD(J)=XSTD(J)+U(J)*V(J)

DO 1006 K=1,J

A(K,J)=A(K,J)+X(J)*X(J)

A(J,K)=A(K,J)

1006 CONTINUE

1007 CONTINUE

1008 CONTINUE

C

C*** IMPRIMER LES MOYENNES

C

WRITE(*,1009)

1009 FORMAT(' MOYENNES :')

WRITE(*,1010) (XBAR(I),I=2,IP1)

1010 FORMAT(' ',55I0.4)

C

C*** CALCULER ET IMPRIMER LES ECARTS TYPE (STD)

C

NM1=N-1

DO 1011 I=2,IP1

XSTD(I)=SQRT(XSTD(I)/NM1)

```

1011 CONTINUE
      WRITE(*,1012)
1012 FORMAT(' ECARTS TYPE : ')
      WRITE(*,1013,IXSTD=1),I=2,IP1
1013 FORMAT(' ',5010.4)
      RETURN
      END

```

```

0
C*****
C*****
0

```

```

      SUBROUTINE SWEEP(A,IP1,K)
0
C*** BALAYE LA MATRICE A A LA KIEME LIGNE ET COLONNE

```

```

1
      DOUBLE PRECISION A(52,52),B,D
      I=K,K+1
      DO 1 J=1,IP1
          A(K,J)=A(K,J)/D
1      CONTINUE
      DO 3 I=1,IP1
          IF(1.E5.A) GO TO 3
          B=A(I,K)
          DO 2 J=1,IP1
              A(I,J)=A(I,J)-B*A(K,J)
2          CONTINUE
          A(I,J)=-B/D
3      CONTINUE
      A(K,K)=1.0/D
      RETURN
      END

```

```

0
C*****
C*****

```

0

SUBROUTINE FINISH(A,IX,IP1,SSE,SST,N)

0

0*** IMPRIMER LE RESULTAT DE CHAQUE ETAPE

0*** IX EST LE NOMBRE DE VARIABLE DANS LE MODELE

0

DOUBLE PRECISION A(52,52)

DIMENSION SSE(52)

COMMON /TOUT/ NI,NO

IP=(IP1)-1

IDFE=N-IX

WRITE(*,1)IX-1

1 FORMAT(1,'***** ETAPE',13,'*****')

WRITE(*,2) IDFE

2

FORMAT(1,' I A(I)',6X,'S.E.',7X,'T',12,' DP',4X,'SSE,SST')

0

0*** SSE

0

SSE=A(IP1,IP1)

XMSE=SSE/IDFE

0

0*** SDERR TYPE

0

S=SQRT(XMSE)

DO 4 I=1,IX

BETA=A(I,IP1)

SA=A(I,I)

STDERR=S*SQRT(SA)

T=BETA/STDERR

WRITE(*,3) I-1,BETA,STDERR,T,SSE(I)

3

FORMAT(1,'',13,4E12.4)

4

CONTINUE

SSE=7-SSE

SST=1.-SSE/SST

```

IDF1=IX-1
F=SSR/IDF1
F=F/XMSE
WRITE(*,5)SSR, IDF1, IDF2, F
5   FORMAT(' R-SQ =',F6.3,SX,' F(',I2,',',I2,' DF) = ',E12.4)
WRITE(*,6) N,S
5   FORMAT(' N OBS = ',I2,SX,' ECART TYPE = ',E12.4)
5
C*** POUR LES VARIABLES NON ENCORE DANS LE MODELE
5
IF (IX.EQ.IF) RETURN
(I=I+1)
WRITE(*,7) IDF2-I
7   FORMAT(' VAR. PAS ENCORE DANS MODELE-F A ENTRER
8   (' ',I2,' DF):')
GO 5 I=IX+1,IF
    AIT=A(I,I)
    AID=ABS(A(I,IF1))
    F=AID*AID*IDF2-I/(AIT*SSR-AID*AID)
    WRITE(*,8) I-1,F
8   FORMAT(' ',I5,E12.4)
9   CONTINUE
RETURN
END
5
C*****

```

ANNEXE D

LA PROGRAMMATION LINEAIRE

La programmation linéaire est une méthode de la recherche opérationnelle. Même si l'on peut dire que ces origines remontent au premier problème d'optimisation ce n'est que depuis 1947 qu'elle s'est couramment répandue. C'est George DANTZIG qui l'a introduit dans sa contribution dans un projet militaire (SCOOP).

Il formula et résolut le problème général de la programmation linéaire en développant la méthode du simplexe qui permet de résoudre le modèle de programmation linéaire (PL).

Dans ce modèle de (PL), on cherche à trouver les valeurs non négatives des variables, dénotés X_i qui optimisent (maximisent ou minimisent) une fonction linéaire dite économique et qui satisfait à un système d'équation et/ou d'inéquations linéaires.

En terme mathématique: chercher la solution d'un programme linéaire à n variables et m contraintes, consiste à déterminer les valeurs des variables ($X_1, X_2, \dots, X_j, \dots, X_n$) qui optimisent la fonction économique :

$$Z = C_1X_1 + C_2X_2 + \dots + C_jX_j + \dots + C_nX_n$$

tout en respectant les contraintes :

$$a_{11} x_1 + a_{12} x_2 + \dots + a_{1j} x_j + \dots + a_{1n} x_n \quad (\leq = \geq) b ;$$

.
.
.

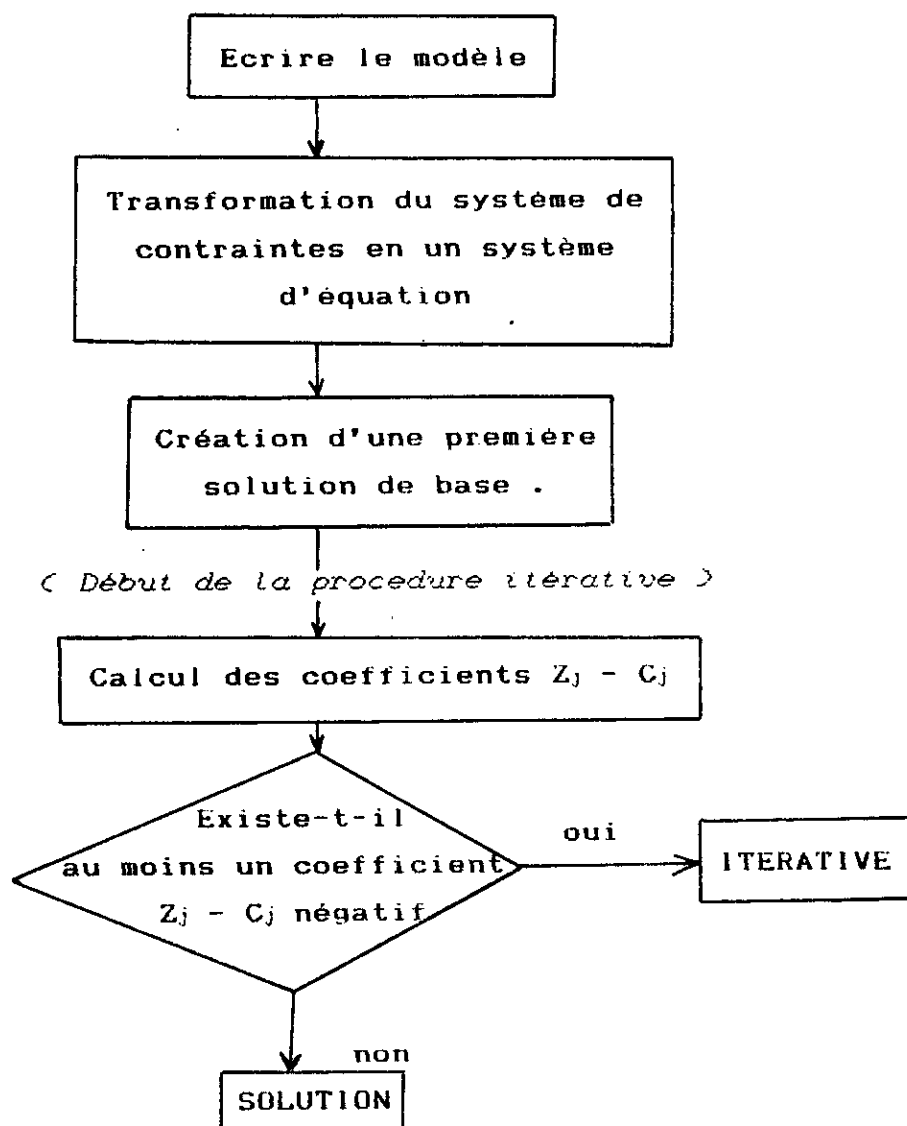
$$a_{m1} x_1 + a_{m2} x_2 + \dots + a_{mj} x_j + \dots + a_{mn} x_n \quad (\leq = \geq) b_m ;$$

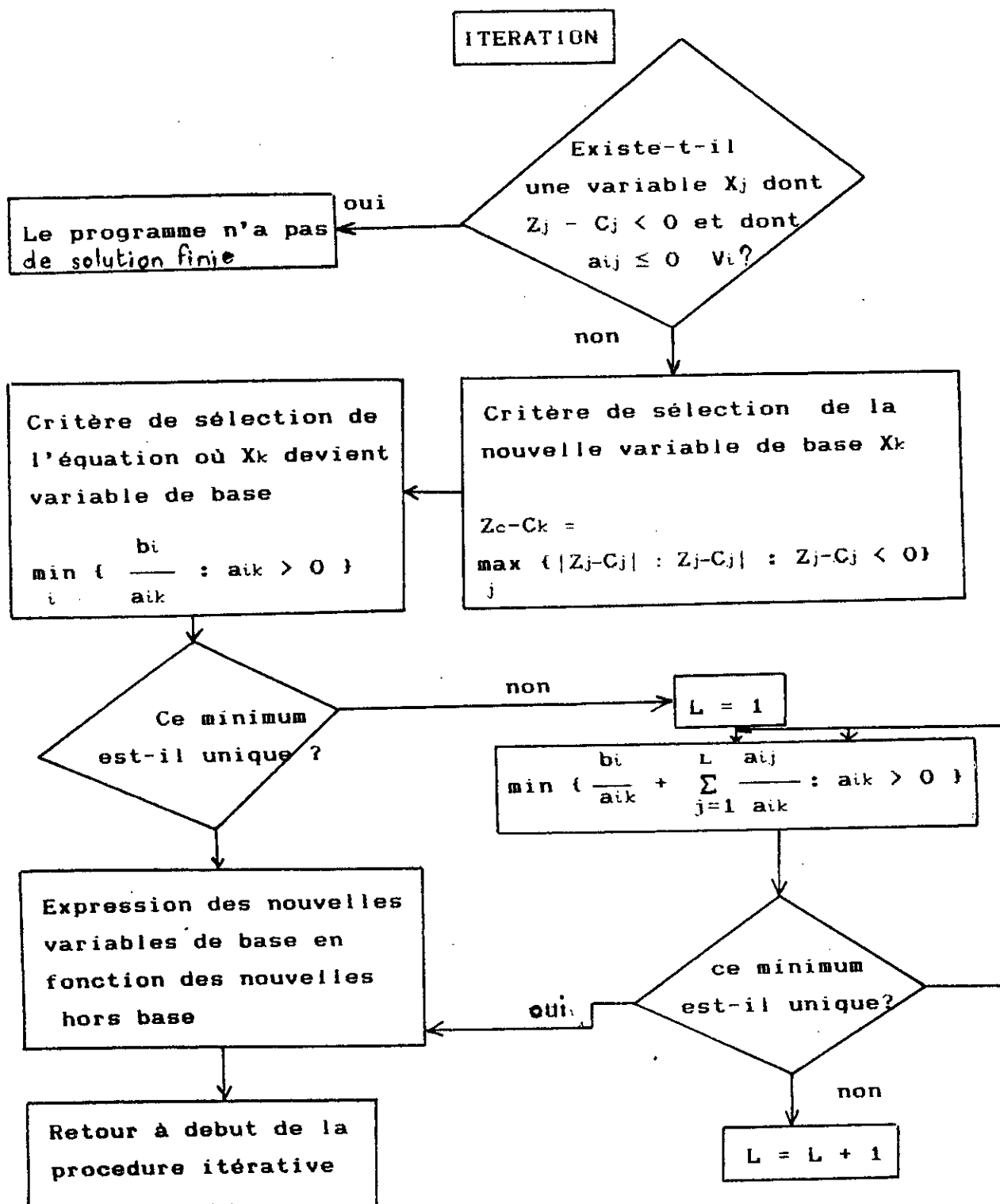
où les C_j , a_{ij} sont des variables connues :

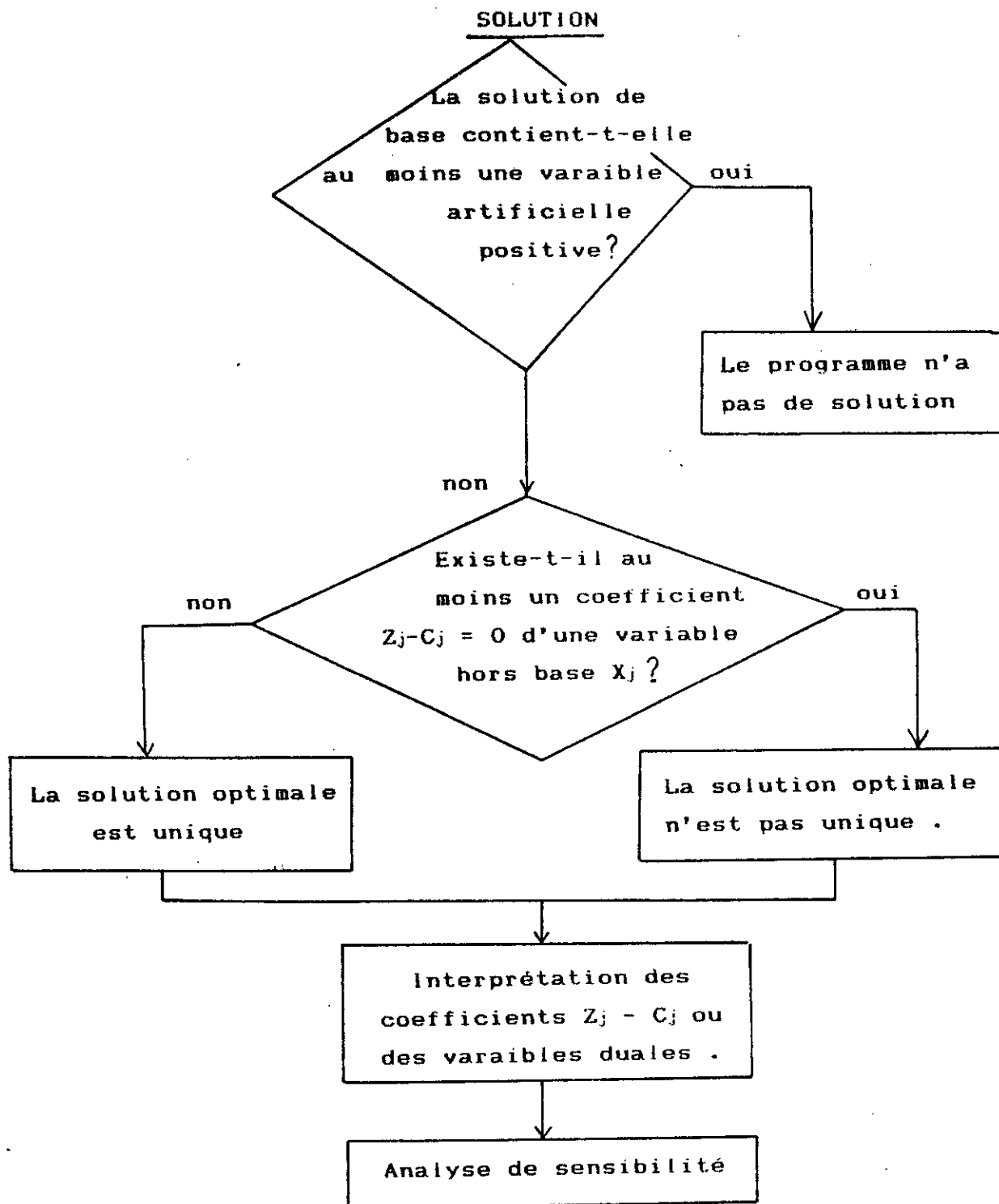
$$\forall i = \overline{1, m} \text{ et } \forall j = \overline{1, n}$$

La notation ($\leq = \geq$) signifie que chaque contrainte possède l'une de ces signes .

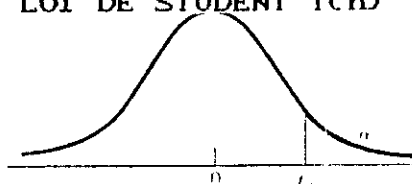
* ORGANIGRAMME DE LA PROGRAMMATION LINEAIRE :







ANNEXE E

LA LOI DE STUDENT T(n)

d.f. \ α	.25	.10	.05	.025	.01	.00833	.00625	.005
1	1.000	3.078	6.314	12.706	31.821	38.190	50.923	63.657
2	.816	1.886	2.920	4.303	6.965	7.649	8.860	9.925
3	.765	1.638	2.353	3.182	4.541	4.857	5.392	5.841
4	.741	1.533	2.132	2.776	3.747	3.961	4.315	4.604
5	.727	1.476	2.015	2.571	3.365	3.534	3.810	4.032
6	.718	1.440	1.943	2.447	3.143	3.287	3.521	3.707
7	.711	1.415	1.895	2.365	2.998	3.128	3.335	3.499
8	.706	1.397	1.860	2.306	2.896	3.016	3.206	3.355
9	.703	1.383	1.833	2.262	2.821	2.933	3.111	3.250
10	.700	1.372	1.812	2.228	2.764	2.870	3.038	3.169
11	.697	1.363	1.796	2.201	2.718	2.820	2.981	3.106
12	.695	1.356	1.782	2.179	2.681	2.779	2.934	3.055
13	.694	1.350	1.771	2.160	2.650	2.746	2.896	3.012
14	.692	1.345	1.761	2.145	2.624	2.718	2.864	2.977
15	.691	1.341	1.753	2.131	2.602	2.694	2.837	2.947
16	.690	1.337	1.746	2.120	2.583	2.673	2.813	2.921
17	.689	1.333	1.740	2.110	2.567	2.655	2.793	2.898
18	.688	1.330	1.734	2.101	2.552	2.639	2.775	2.878
19	.688	1.328	1.729	2.093	2.539	2.625	2.759	2.861
20	.687	1.325	1.725	2.086	2.528	2.613	2.744	2.845
21	.686	1.323	1.721	2.080	2.518	2.601	2.732	2.831
22	.686	1.321	1.717	2.074	2.508	2.591	2.720	2.819
23	.685	1.319	1.714	2.069	2.500	2.582	2.710	2.807
24	.685	1.318	1.711	2.064	2.492	2.574	2.700	2.797
25	.684	1.316	1.708	2.060	2.485	2.566	2.692	2.787
26	.684	1.315	1.706	2.056	2.479	2.559	2.684	2.779
27	.684	1.314	1.703	2.052	2.473	2.552	2.676	2.771
28	.683	1.313	1.701	2.048	2.467	2.546	2.669	2.763
29	.683	1.311	1.699	2.045	2.462	2.541	2.663	2.756
30	.683	1.310	1.697	2.042	2.457	2.536	2.657	2.750
40	.681	1.303	1.684	2.021	2.423	2.499	2.616	2.704
60	.679	1.296	1.671	2.000	2.390	2.463	2.575	2.660
120	.677	1.289	1.658	1.980	2.358	2.428	2.536	2.617
∞	.674	1.282	1.645	1.960	2.326	2.394	2.498	2.576

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S.E.CHITOUR . Physico-chimie des surfaces
vol 1 . OPU . Alger - (1992)
- [2] F.PUISIEUX et M.SEILER - Agents de surface et émulsions
techniques et documentation . Lavoisier (1983) .
- [3] A.W.DAMSON . Physical chemistry of surface .
4eme édition JOHN WILEY . New YORK - (1982)
- [4] S.VOYUTSKY . Colloid chemistry . Edition Mir-Moscou (1975) .
- [5] G.JAKOBI et a.löhr . Détergent and textile washing .
VCH. WEINHEIN - (1987) .
- [6] R.D..SWISHER . Surface biodegradation Vol 18 2eme édition
Marcel DEKKER . New York - (1987)
- [7] Informations chimie n°146 . Les tensio-actifs .
Juin - Juillet 5 1975° .
- [8] La recherche n°250 . Vol 24 pages 18-25 Janvier (1993) .
- [9] A.DAVIDSON et B.M.MILWIDSKY . Synthetic detergent
5eme édition . Leonard Hill . London (1972) .
- [10] A.N.SCHWARTZ et A.W.PERRY . Chimie et technologie des
agents tensio-actifs . Edition Dunod - Paris (1955) .
- [11] R.L.PLACKETT et BURMAN . The design of optimum mulipdctorial
expirements ; Biometrika 30: 305 (1946) .

-
- [12] N.L.JOHNSON et S.KOTZ . Plackett and Burman designs encyclopedia of statistical sciences , vol.6, John Wiley .
- [13] W.B.ISSACON . Statistical analyses for multivariable systems .
Chem - Eng 77 : 69 (1976)
- [14] R.A.STONE et P.R.MAYER . Efficient screening of process variable . Indus and Eng. chem . 58: 36 (1966) .
- [15] E.C.STEILE et al . Application of non linear programming to detergent formulations (1972) .
- [16] D.C.GALANTE et P.W.DILLON . Chem . Times and trends .
July 49 (1980) .
- [17] J.P.NARCY et J.RENAUD Use of simplex experimental designs in detergent formulation .
IBID 49 : 598 (1972) .
- [18] K.Y.CHAN et P.E.KAVANGH . Application of Plackett-burman design and linear programming to light duty liquide detergent formulation .
JAOC5 , VOL 69? No 7 . July (1992) .
- [19] P.E.KAGANAGH . The application of linear programming to paint and resin formulation .
I.oil col . chem .Assoc . 61 : 146 (1978) .
- [20] D.C . MONTGOMERY . Design and analysis of experiments .
2 eme édition John Weley et sons (1984) .
- [21] P.C.JURES . computer software applications in chemistry . New York (1986) .