

وزارة الجامعات والبحث العلمي
Ministère aux Universités et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

الجامعة الوطنية لتكنولوجيا
المختبرات - المختبرات
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

CONTRIBUTION A L'ETUDE
DE L'INFLUENCE DES DIFFERENTS
CONSTITUANTS CARACTERISANT
UN AGENT TENSIO-ACTIF

Proposé par :
M^r Pr S.E.CHITOUR

Etudié par :
M^r HAKEM Khaled
M^{lle} TERRICHE Faiza

Dirigé par :
M^r Pr S.E.CHITOUR

PROMOTION
JUILLET 1992

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة الجامعات والبحث العلمي
Ministère aux Universités et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

CONTRIBUTION A L'ETUDE
DE L'INFLUENCE DES DIFFERENTS
CONSTITUANTS CARACTERISANT
UN AGENT TENSIO-ACTIF

Proposé par :
M^r Pr S.E.CHITOUR

Etudié par :
M^r HAKEM Khaled
M^{lle} TERRICHE Faiza

Dirigé par :
M^r Pr S.E.CHITOUR

PROMOTION
JUILLET 1992

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR.

Ecole Nationale Polytechnique.

Département : Génie Chimique.

Promoteur Pr. S.E. Chitour.

Elèves Ingénieurs : Melle. TERRICHE Faiza et HAKEM Khaled.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

الموضوع : المساهمة في دراسة عدة مكونات تؤثر في تمييز المواد ذات تأثير نشيط

ملخص : هدفنا هو وضع طرق تحليل الخواص الكيميائية والفيزيائية لمسحوق غسل وذلك لإقتصاد المادة المنشطة. نفس هذه الطرق نستعملها لتمييز مادتين الأولى تستعمل للغسل والأخرى في ميدان الأقمشة. النتائج المحصل عليها تساعدنا على اقتراح علاقة نظرية تبعاً للخصائص المدروسة لإعطاء فعالية المنظف

Sujet : Contribution à l'étude de l'influence des différents constituants caractérisant un agent tensio-actif

Résumé : Le but de ce travail consiste à mettre en place des méthodes d'analyse pour l'étude des propriétés physico-chimiques des poudres à laver que nous formulons dans le but d'optimiser la matière active au dépend de la charge. Ces mêmes méthodes sont utilisées pour caractériser deux agents tensio-actifs l'un destiné pour le lavage, l'autre comme agent mouillant. L'analyse des résultats obtenus nous ont permis de proposer une corrélation donnant l'efficacité d'un détergent en fonction des propriétés étudiées.

Subject : Contribution to study the influence of different constituents which characterize a surfactant agent.

Summary : The purpose of this work consist in recommending analyses methods to study the physicals and chemicals properties of washing-powder which we formulated in order to characterize two surfactants agents, one used for washing and the other used as wadding agent.

The analysis of the results obtained allows us to propose a correlation which give efficiency of the détergent as a function of the proprieties studied.

-- PROJET DE FIN D'ETUDES --

MEMBRES DE JURY.

- Président :

. Madame A. MEFTI Chargée de Cours à l'E.N.P.

- EXAMINATEURS :

. Madame : S. HADDOUM Assistante à l'E.N.P.

. Monsieur : T. MESSAD Ingénieur à l'E.N.P.

. Monsieur : Pr. S.E. CHIROUR. Professeur à l'E.N.P.

. Monsieur : T. AHMEDZAID . . . Maître Assistant à l'E.N.P.

—  E D I C A C E S —

J'aimerais que mes parents trouvent dans cet humble travail le fruit de toute une vie de sacrifice et privation.

- . A mon père que j'estime beaucoup
- . A ma mère qui demeure un trésor de patience
- . A mon frère bien aimé
- . A mes Soeurs
- . A toutes mes amies.
- . A tous ceux qui me sont chers.

F. TERRICHE.

— DEDICACES —

Je dédie ce humble travail.

- A mon père
- a ma mère
- mes frères et soeurs
- A mes nièces et neveux
- A mes amis
- A tous ceux qui me sont chers.

K. HAKEM.

==oOo== R E M E R C I E M E N T S ==oOo==

- Qu'il nous soit permis de présenter nos vifs remerciements à notre Promoteur Pr. S.E. CHITOUR pour sa bienveillante Attention lors de l'élaboration de ce Projet.
- Nos remerciements s'adressent aussi à tous les Professeurs qui ont contribué à notre formation.
- Que tous ceux qui ont participé de près comme de loin à notre travail, puisse trouver ici l'expression de notre profonde gratitude.

INTRODUCTION :

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE —
Ecole Nationale Polytechnique

A - PARTIE THEORIQUE :

	PAGE.
I - PRESENTATION DES AGENTS TENSIO ACTIFS	4
II - ETUDE DES TENSION-ACTIFS	6
II.1 - Tension-activité et agents tension actifs.	
II.2 - Classification des substances à activités inter- faciale.	
II.3 - Structure chimique des agents tensio-actifs.	
III - NOTIONS RELATIVES AUX INTERFACES	10
III.1 - Notion de tension superficielle.	
III.2 - Les interfaces.	
III.3 - Les émulsions.	
III.4 - Les dispersions.	
III.5 - Les mousses.	
IV - THERMODYNAMIQUE DES INTERFACES	15
- Concentration micellaire.	
- Influence des électrolytes et les alcools sur l'activité interfaciale des composés tensio-actifs, influence de la température.	
V - CARACTERISATION D'UN TENSIO-ACTIF	19
V.1 - La solubilité.	
Propriétés reposant sur l'activité interfaciale.	
V.2 - Le Pouvoir Moussant.	
V.3 - Le Pouvoir Mouillant.	
V.4 - Le Pouvoir Dispersant.	
V.5 - Le Pouvoir Detersif.	
V.6 - Le Pouvoir Emulsionnant.	

VI - ASPECT INDUSTRIEL.

VI. 1 - Principales matières premières utilisées dans l'industrie des détergents ménagers et industriels.

VI 1.1 - Matières premières pour les poudres à laver.

- 1° - Alkylbenzene.
- 2° - Acide Alkylbenzène sulfonique (acide sulfonique).
- 3° - Carbonate de sodium.
- 4° - Triplyphosphate de sodium (S.T.P.P.).
- 5° - Sulfate de sodium anhydre.
- 6° - Carbonate de calcium.
- 7° - Silicates de sodium vitreux.
- 8° - Toluène sulfonate de sodium.
- 9° - Carboxymethyl cellulose de sodium (Na-CMC).
- 10° - Agents de blanchiments optiques.
- 11° - Parfums industriels pour poudre à laver.

VI. 1.2 - Matières premières pour poudres recurer.

- 1° - Carbonate de calcium.
- 2° - Poudre détergente fine.
- 3° - Parfum industriel.

VI.1.3 - Matières premières de savonnerie.

- Suif.
- Coprah-Palmiste.
- Les huiles fluides.
- Les sous-produits de l'huilerie.

VI. 2 - Principe de préparation des poudres de lessive par malaxeurs-atomiseurs.

- Le procédé d'atomisation par dessiccation.
- Le procédé de malaxage-atomisation.
- Comparaison entre le procédé d'atomisation par dessiccation et le procédé de malaxage - Atomisation.

VII - FORMULATION. 35

- Formulation Standart d'une poudre de lessive pour machines à laver et températures d'utilisation de 30°C, 60°C, 95°C.
- Formulation d'une poudre à laver pour le lavage automatique des lourdes salissures.
- Formulation d'un détergent liquide pour le lavage des lourdes salissures.
- Formulation des détergents liquides pour le lavage domestique des salissures légères.
- Formulation d'un Schampooing liquide.

VIII - METHODES D ANALYSES DES AGENTS TENSIO-ACTIFS. 39

- VIII.1 - Différentes méthodes utilisées pour la détermination du pouvoir moussant.
 - VIII.1.1 - Méthodes ampiriques directes.
 - VIII.1.2 - Méthode rationnelle directe.
 - VIII.1.3 - Formules mathématiques relatives à la Stabilité.
- VIII.2 - Méthodes de détermination du pouvoir mouillant.
 - Méthode "DRAVES TEST".
 - Méthode des rondelles de tissu.
 - Méthode par mesurage de l'Angle de contact.
- VIII.3 - Méthodes de mesure de la tension interfaciale en condition de pression et température.

VIII.3.1 - Méthode de la goutte pendante.

VIII.3.2 - Méthode du "Volume de Goutte" ou de la
"Goutte Tombante"

VIII.3.3 - Méthode de la "Goutte Tournante".

B - P A R T I E - E X P E R I M E N T A L E : 48

1er. PARTIE :

- I - But. 50
- II - Formulation d'un détergent anionique "Poudre à laver"
- III - Analyse des différentes propriétés des formulations préparées et étude de l'influence du % S.T.P.P. et % M.A.
- III.1 - Propriétés physiques.
- Le pouvoir mouillant.
 - Le pouvoir moussant.
 - Le pouvoir dispersant.
- III.2 - Etude de l'influence des adjuvants et additifs sur la C.M.C.
- III.3 - Etude de la tension superficielle en fonction du pourcentage en matière active.
- III.4 - Propriétés chimiques.
- Détermination de l'Alcalinité.
 - Stabilité à l'eau dure.
- IV - Recherche d'une corrélation de l'efficacité d'un détergent.

2ème. PARTIE :

- I - But.
- II - Analyse d'une poudre à laver commerciale "NOOR" de formulation inconnue.

II.1 - Propriétés physiques.

- La pouvoir mouillant.
- Le pouvoir moussant.
- Le pouvoir dispersant.

II.2 - Etude de la C.M.C

II.3 - Propriétés chimiques.

- Détermination de la teneur en matière anionique.
- Détermination de l'alcalinité.
- Stabilité à l'eau dure.

3ème. PARTIE :

I - But.

II - Analyse d'un mélange tensio-actif anionique commercial
"COTTOCLARIN" destiné pour l'application en textile.

II.1 - Propriétés physiques.

- Le pouvoir mouillant.
- Le pouvoir moussant.
- Le pouvoir dispersant.

II.2 - Etude de la C.M.C.

II.3 - Propriétés chimiques.

- Détermination de l'Alcalinité.
- Détermination de la teneur en sulfate minéral.
- Détermination de la teneur en matière active anionique.

C - CONCLUSION GENERALE :

D - P A R T I E - A N N E X E :

- A N N E X E - I -

. Analyse qualitative de la matière active.

- A N N E X E - II -

. Analyse quantitative de la matière active.

- A N N E X E - III -

. Méthodes de contrôle de qualité des matières premières pour poudre à laver.

- A N N E X E - V -

. Classification des agents tensio-actifs.

E - B I B L I O G R A P H I E :

—oOo— III N T R O D U C T I O N

Le Domaine des Détergents est en constante évolution depuis le début des Années 1950 sous la pression à la fois de la législation anti-pollution et des développements technologiques.

L'Incidence de la Législation Anti-Pollution et de la découverte de nouvelles familles de molécules tensio-actives et séquestrantes a aussi bien affecté la nature même de l'agent détergent, les additifs que la nature même de la formulation.

Les Facteurs non législatifs qui ont fait évoluer les formulations détergentes sont principalement l'utilisation croissante de textiles synthétiques et la généralisation du lavage à la machine.

Un certain nombre de substances de synthèse ressemblant au savon et utilisées à l'origine comme adjuvants textiles, ont vu leur domaine s'étendre au-delà des limites anciennes, et prendre une part très importante en quantité et en valeur dans la production chimique.

S'introduisant comme matières premières dans la fabrication des produits détersifs et de nettoyage de tous genres, ces substances ont réussi à remplacer une grande partie du savon, alors que ce corps y prédominait autre fois.

La consommation industrielle des corps utilisés comme détergents et nettoyants, ainsi que comme mouillants, dispersants, émulsionnants, moussants, s'est ainsi fortement étendue si bien que le terme adjuvants textiles ne correspond plus à l'importance réelle de ces substances.

Le présent travail nous essayons de caractériser un agent tensio-actif en analysant les propriétés physico-chimiques tout en variant la composition des principaux constituants, nous proposons ensuite une corrélation permettant de déterminer l'efficacité des formulations étudiées.

En deuxième étape nous abordons l'étude des propriétés physico-chimiques d'une poudre à laver commerciale "NOOR" et comparons son efficacité à celle des détergents formulés destinés eux aussi pour le lavage.

Une troisième étape de ce travail consiste à déterminer quelques propriétés physico-chimiques d'un mélange d'agents tensio-actifs anioniques "COTTOCLARIN" utilisé pour sa propriété de bon mouillant dans le domaine textile.

- PARTIE THEORIQUE -

I - Présentation des Agents Tensio-Actifs :

Une désignation a été attribuée à ces Corps, on a utilisé en Allemagne, la dénomination "Substance à activité de surface", "à activité capillaire" puis "substances à activité aux surfaces limités".

Cette dénomination est liée à la diminution de la tension superficielle, celle-ci a moins d'importance pour les applications pratiques de ces produits que les phénomènes qui l'accompagnent, les relations entre l'activité interfaciale et les différentes propriétés touchant à l'application industrielle n'ont pu être complètement étudiées jusqu'ici. Ces propriétés sont fonction de certaines caractéristiques relatives à la structure du corps surfactant, telles que la longueur, le degré de ramification et de saturation de la partie hydrophobe de la molécule, du genre, du nombre et de l'emplacement du groupe hydrophile.

Les Substances à activité interfaciales fabriquées par l'industrie ne sont, en général, pas des combinaisons à définition chimique précise, mais des mélanges d'homologues qui peuvent contenir en outre des parties non transformées de produits de départ et des produits secondaires dont il est impossible d'éviter la formation.

Les méthodes de contrôle dont on se sert sont spéciales, souvent empiriques et adaptées à la destination des produits. Des progrès sont améliorés pour l'analyse et le contrôle de qualité de ces derniers adaptés même à différents types des agents tensio-actifs et amélioration de leurs propriétés par additions de nouveaux produits améliorant leur caractéristiques Physico-Chimiques.

II - ETUDE DES TENSIO-ACTIFS.

II. 1 - TENSIO-ACTIVITE ET AGENTS TENSIO-ACTIFS :

Certains Corps dissous possèdent la propriété étonnante de changer d'une façon importante l'énergie superficielle de leurs solvant même aux concentrations les plus faibles.

Il s'agit très généralement, d'une diminution plutôt que d'un accroissement de l'énergie superficielle ; les substances qui ont ce pouvoir marqué de diminuer la tension superficielle de l'eau sont appelées "Tensio-actives".

Généralement les molécules de ces substances sont constituées d'une partie hydrophobe (qui n'a pas d'affinité pour l'eau) qui tend à sortir de la solution, et d'une partie hydrophile située à l'une des extrémités de la molécule et qui permet à celle-ci de s'accrocher à l'eau. Ces molécules sont dites amphiphiles

Langmuir a montré que pour ces substances, leur excès en surface constitue une seule assise de molécules orientées formant une monocouche, ou couche monomoléculaire donnant lieu à ce phénomène d'adsorption.

En effet alors qu'à l'intérieur de l'eau, l'ensemble de la molécule (partie hydrophobe et hydrophile) semble s'accomoder de l'environnement en molécules d'eau, à la surface seule la partie polaire (Groupement fonctionnel) est en contact avec l'eau.

La chaîne hydrocarbonnée qui est hydrophobe émerge car elle n'a pas d'affinité pour l'eau $\square \uparrow \square$.

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

Néanmoins, la tensio-activité peut être mise en évidence en solution non aqueuse.

II. 2 - CLASSIFICATION DES SUBSTANCES A ACTIVITE INTERFACIALE :

La classification des tensio-actifs est faite d'après la charge ionique, existante ou non de la partie hydrophile du composé en solution dans l'eau, on distingue alors :

a - Les Anioniques.

Le groupe lipophile est généralement constitué d'une chaîne hydrocarbonnée relativement longue (ALKYL), branchée ou non sur un noyau aromatique le groupe hydrophile de la molécule est souvent un radical sulfate - O - SO₃ ou sulfonate - SO₃⁻ ou simplement -O⁻. le cation associé est dans la plus part des cas l'ion métallique Na⁺ [13].

b - Les cationiques :

Pratiquement sans exception; le groupe hydrophile de ces composés est constitué d'un ammonium quaternaire, N⁺ R₃, l'anion associé est généralement un chloré Cl⁻ ou un brome Br⁻ [13].

c - Les non ioniques :

Ces composés possèdent des groupements lipophiles identiques aux précédents mais leur groupe hydrophile est généralement constitué d'une chaîne polyéthoxylée (CH₂-CH₂O)_n. Il contient parfois plusieurs groupes hydroxyles - OH [13].

d - Les Ampholytiques :

Ces composés s'ionisent différemment en fonction du milieu environnant : cationiques, en milieu acide, ils sont anioniques en milieu basique [13].

Regles de classification : d'après ISO-2131-1972.

1° Choix du groupe hydrophile, son caractère ionique doit être désigné par une des lettres suivantes :

A - Pour les groupes hydrophiles anioniques.

C - Pour les groupes hydrophiles cationiques.

N - Pour les groupes hydrophiles non-ioniques.

Z - Pour les composés ampholytiques.

2° - Choix du groupe hydrophobe :

* Le groupe hydrophobe déterminant est le radical le plus important pour le comportement hydrophobe, en général, il s'agit de la chaîne hydrocarbonnée, la plus longue (cycle compris), aussi éloignée que possible du groupe hydrophile principal.

* Une chaîne hydrocarbonnée aliphatique doit être considérée comme suffisamment longue, si elle comporte au moins huit atomes de carbone.

* Si l'agent de surface ne comporte pas de chaîne hydrocarbonnée d'au moins huit atomes de carbone, prendre un reste cyclique comme groupe hydrophile déterminant.

3° - Choix du groupe fonctionnel intermédiaire :

Choisir comme groupe fonctionnel intermédiaire celui le plus proche du groupe hydrophile principal.

4° - Choix de la caractérisation complémentaire du groupe hydrophile :

La caractéristique complémentaire du groupe hydrophile doit être celle du groupe hydrophile principal, elle doit être choisie selon un ordre précis

II . 3 . - STRUCTURE CHIMIQUE DES AGENTS TENSIO-ACTIFS [2] :

Les substances à activité interfaciale ont une structure asymétrique et essentiellement linéaire qui comporte deux parties, l'une hydrophobe consistant en une chaîne plus ou moins longue, l'autre un groupe hydrophile.

Le reste hydrophobe, c - a - d insoluble dans l'eau, est en général un hydrocarbure aliphatique linéaire ou ramifié qui peut comprendre dans sa chaîne des doubles liaisons des hétéroatomes.

- Cette partie hydrophobe de la molécule peut également être constituée par des restes aromatiques purs. Le caractère hydrophobe augmente avec la longueur de la chaîne, tandis que les doubles liaisons, les hétéroatomes et les hétérogroupe abaissent en général l'hydrophobie en raison de leurs valences résiduelles.

- La partie hydrophile de la molécule est, en général, constituée par des groupes acides ou basiques dont l'action solvante tient à la présence de valences principales tendant à former des sels, ou à celle de groupes non salifiables dont l'hydrophilie provient de valences résiduelles, les groupes hydrophiles les plus importants sont présents dans le tableau suivant.

- Groupes acides.

- COO⁻ Na⁺ - - - - - Groupe carboxyle
- OSO₃⁻ Na⁺ - - - - - Groupe des esters sulfuriques
- O P O ₃²⁻ (Na⁺)₂ - - - - - Groupe des esters sulfoniques
Groupe des esters O - phosphoriques primaires.

- Groupes Basiques :

- NH₂ . H Cl - - - - - Primaire
 - = NH . H Cl - - - - - Secondaire
 - = N . H Cl - - - - - Tertiaire
- } Groupe amino
- ≡ N⁺]⁺ Cl⁻ - - - - - Quatre (Quaternaire) Groupe amino.

- Groupes Salifiants :

- O - - - - - Groupe ether
- O H - - - - - Groupe hydroxyle
- COO - - - - - Groupe des esters carboxyliques
- CONH - - - - - Groupe carbonamide
- SO₂ NH - - - - - Groupe sulfonamide
- CH = CH - - - - - Double liaisons

Ces groupes hydrophiles se trouvent dans la partie hydrophile de la molécule de nombreuses substances à activité interfaciale, à côté d'un groupe acide ou basique.

Ils améliorent la solubilité dans l'eau, certains de ces groupes, notamment le groupement ether, le groupement carbonamide et le groupe hydroxyle peuvent à eux seuls constituer la partie hydrophile de la molécule, mais en raison de leur faible hydrophilie, il en faut plusieurs dans la même molécule pour que la solubilité dans l'eau soit bonne.

On utilise des symboles simples pour représenter schématiquement des substances à activité interfaciale.

La chaîne hydrocarbonée du groupe hydrophobe est, en général, représentée par un trait ou bâtonnet, l'emplacement du groupe hydrophile par un petit cercle ou un point noir.



III - NOTIONS RELATIVES AUX INTERFACES.

III. 1 - NOTION DE TENSION SUPERFICIELLE :

On entend par tension superficielle d'un liquide, la force par unité de longueur qui, sur le plan tangent à la surface liquide-air, s'oppose à l'extension de celle-ci ; cette force s'exprime en dyne/cm, erg/cm² ou N/m, et elle est représentée par le symbole γ (Gamma).

Dans l'eau pure, cette force est d'environ 72 dyne/cm à 25° C ; Dans les solutions même très diluées de tensio-actifs, cette force se réduit à des valeurs inférieures à 30 - 40 dyne/cm [4].

$$\gamma = \left(\frac{\Delta G_s}{\Delta S} \right)_{T.P.} \quad (1)$$

Pour augmenter la surface d'un liquide d'une quantité ΔS , il est donc nécessaire, pour vaincre les forces de cohésion entre molécules de fournir une énergie ΔG_s .

III. 2 - LES INTERFACES :

Une surface ou une interface constitue la limite de séparation de deux phases.

Dans tout système hétérogène, ces limites de séparation présentent une importance fondamentale pour le comportement du système considéré en totalité. Elles sont particulièrement importantes en technologie.

Par exemple le phénomène d'adhésion est un effet de surface ou d'interface entre deux phases solides, ou quelque fois entre une phase liquide et une solide, de même les effets d'émulsification, de mouillage d'étalement, de moussage, de détersion, d'adsorption, et de leurs combinaisons sont conditionnés par les phénomènes qui interviennent à la frontière des deux phases.

Il existe cinq types possibles d'interfaces : Solide-gaz, solide-solide solide-liquide, liquide gaz, et liquide-liquide.

Seuls les trois derniers types qui comportent au moins une phase liquide sont sensibles à l'influence des agents tensio-actifs [1]

III. 3 - LES EMULSIONS :

- Définition :

Une émulsion est une dispersion "Stable" d'un liquide : Phase dispersée, dans un second liquide non miscible au premier : La phase dispersante ou continue.

La phase dispersée se trouve dans l'émulsion sous la forme de gouttelettes, pratiquement sphériques si l'émulsion est assez diluée, dont le diamètre est généralement compris entre quelques dixièmes et quelques dizaines de microns.

Si le diamètre des particules est inférieur à $0,1 \mu$, on classe habituellement le système dans la catégorie des micro-émulsions, comme la plupart des émulsions, l'une des phases est une phase aqueuse et l'autre une "Huile" au sens large du terme [15].

- Classification des émulsions [15] :

Il est d'usage de classer les émulsions en deux types.

- Le type huile dans l'eau (oil in water, O/W) pour lequel les gouttelettes d'huiles sont dispersées dans l'eau.
- Le type eau dans l'huile (Water in oil, W/O) pour lequel les phases sont inversées.

(Voir fig 1.)

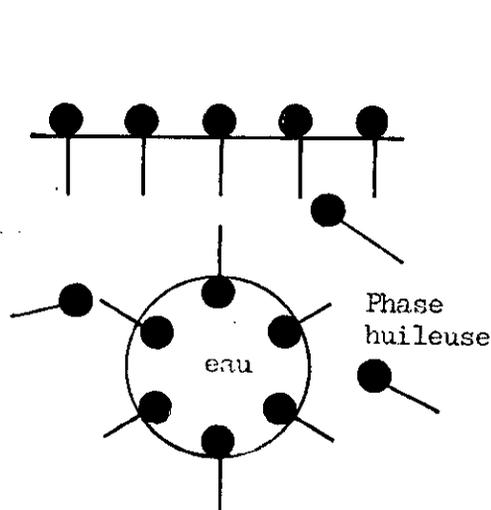


Fig. 1 - Emulsion huileuse

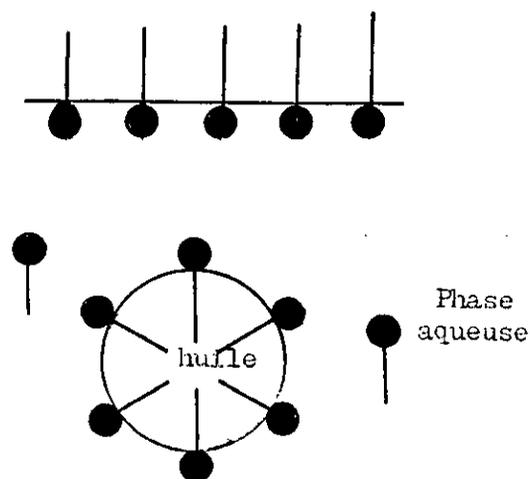


Fig. 1 - Emulsion aqueuse.

III. 4 - LES DISPERSIONS :

Une dispersion est un mélange hétérogène mais intime de deux ou plusieurs phases miscibles, qu'elles soient liquides, solides ou gazeuses.

Une dispersion est dite aqueuse si l'une des phases en présence est de l'eau [17].

Différents types de dispersions :

On distingue plusieurs types constituées de deux ou trois phases :

- Dispersion solide-liquide ou suspension.

DISPERSION.	GROSSEUR DES PARTICULES	ASPECT.
. Laitieuse	0. 1 à 10 Microns	Opaque
. Colloïdale	0.001 à 1 Microns	Translucide
. Limpide	0.001 Microns	Transparente

- Dispersion liquide - liquide ou émulsion

- Dispersion gaz - liquide ou mousse

III. 5 - LES MOUSSES :

La mousse est une dispersion air-liquide constitué par un ensemble de cellules séparées par la juxtaposition de bulles que donne un gaz dispersé dans un liquide.

En réalité nous avons des bulles de gaz emprisonnées au sein du liquide. Ce sont les forces électrostatiques qui expliquent la cohésion et l'élasticité des membranes savonneuses ; ces forces décroissant très rapidement avec la distance, la moindre faille dans l'édifice moléculaire amène immédiatement la rupture de tout l'ensemble, ce qui explique la fragilité des bulles. Une analyse poussée montre que la bulle est faite d'un film d'eau pris entre deux films de savon, encore s'agit il là d'une vision schématisée, en fait la membrane d'une bulle est faite d'une superposition de feuillets d'épaisseur moléculaire, dont la teneur

en savon est maximale sur les deux faces tandis que la proportion d'eau est maximale au milieu [16] (fig 2).

- Types de mousses :

On distingue deux sortes de mousses :

a - Mousse Occluse ou Sphérique :

Dans ce cas, il n'y a qu'une surface tendue et l'on peut comparer la bulle à une goutte. Les pressions internes et externes étant identiques, et en ne considérant pas la pression hydrostatique, le système est en équilibre.

b - Mousse superficielle ou polyédrique :

Elle peut être considérée comme le résultat de l'écoulement d'un liquide à travers une mousse sphérique.

La mousse polyédrique est formée de cellules de gaz séparées les unes des autres par de fines lamelles liquides.

En examinant la structure propre des deux types de mousse et en présentant la structure propre des deux types de mousses et en représentant les interfaces

Gaz-liquide, (fig 3), on remarque la formation de la double couche de GIBBS dans la mousse polyédrique.

Cette double couche influe d'une façon importante sur la stabilité de la dispersion

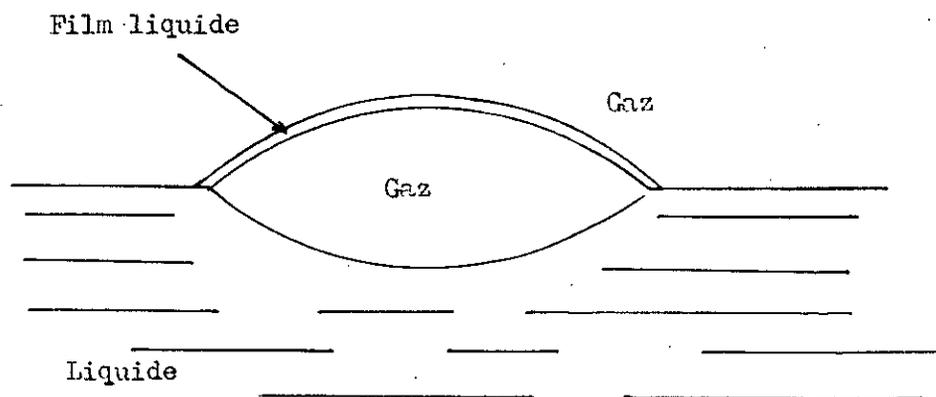


Fig 2

- Mousse de Surface (Bulle Unitaire).

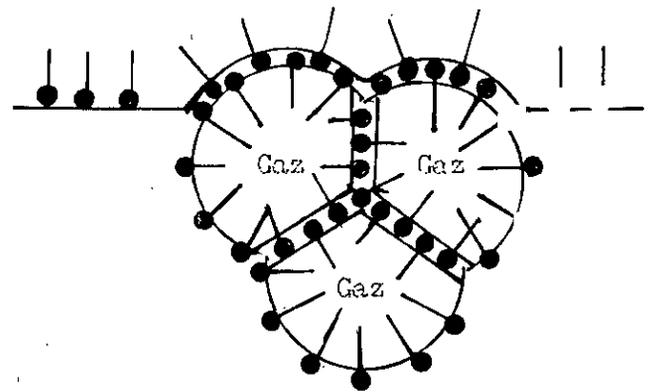
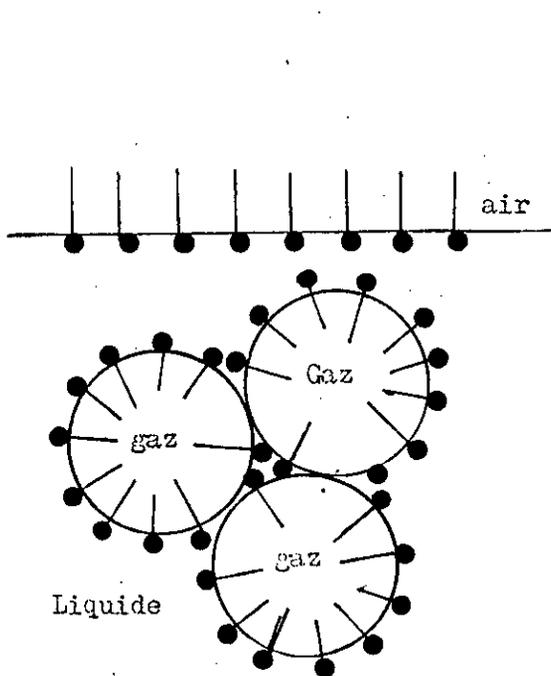
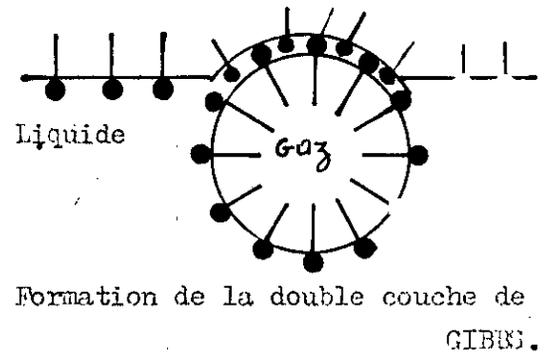
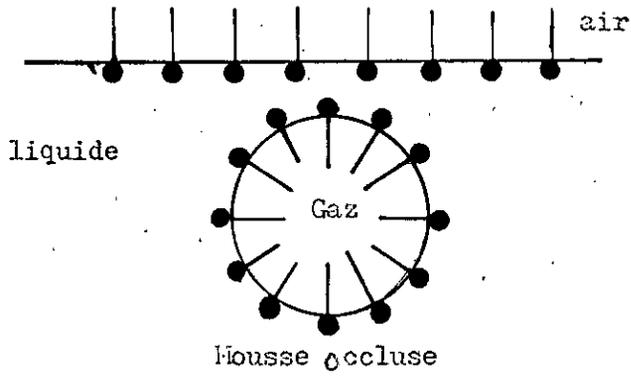


Fig 3 - Mousse Spherique et Polyedrique.

- Concentration micellaire critique :

Les solutions aqueuses de tensio-actifs présentent un changement brutal dans leurs propriétés physiques à partir d'une certaine concentration.

En particulier, la tension superficielle des solutions décroît rapidement, puisque brusquement, au delà de cette concentration elle reste constante (fig 4) pour des faibles concentrations l'équilibre thermodynamique de la solution conduit à la formation de molécules de tensio-actif absorbées à l'interface avec l'air.

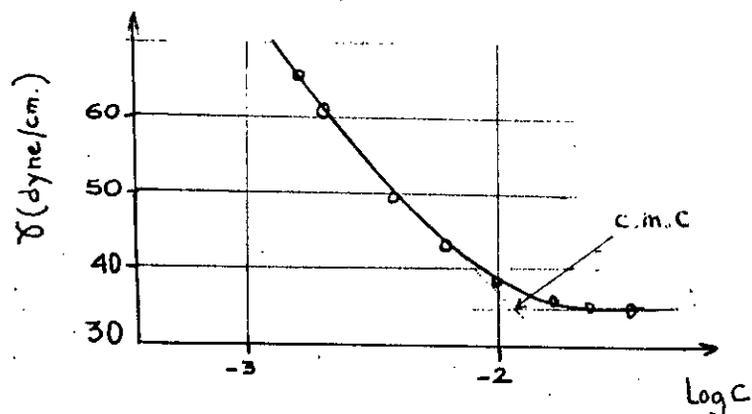


fig.4 : $\gamma = f(\text{Log } C)$

Lorsque le film interfacial atteint sa densité maximale, la tension superficielle ou interfaciale est minimale. Au delà, les molécules de tensio-actif en excès restent à l'intérieur de la solution, s'agregent de telle façon que les chaînes hydrocarbonnées présentent une surface de contact minimale avec les molécules d'eau.

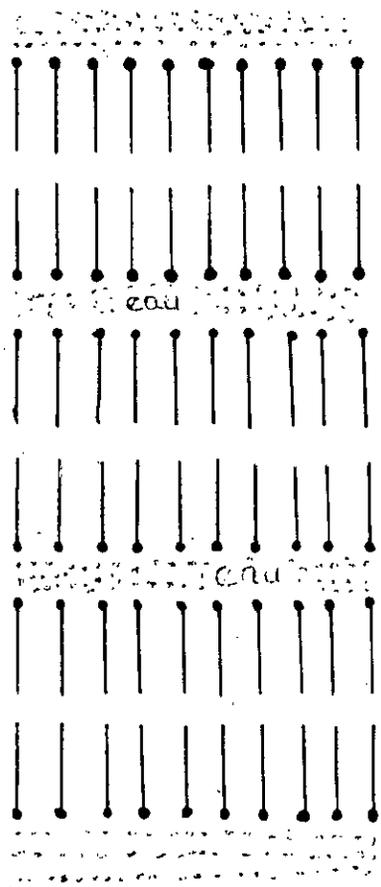
On observe la formation de micelles, à partir de cette concentration qu'est appelée " Concentration Critique Micellaire " ou C.M.C.

Ces micelles changent de taille et de forme suivant les concentrations en tensio-actifs, en électrolytes et en composés polaires, et avec la température.

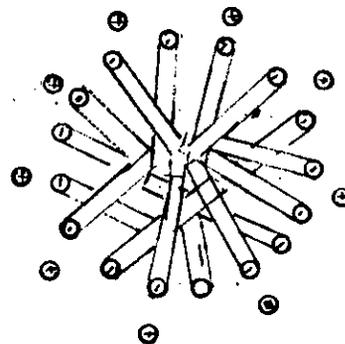
Les auteurs suggèrent différents types :

- Sphériques pour les plus petites.
- Cylindriques à extrémités arrondies.
- Lamellaires (cristaux liquides) pour les plus fortes concentrations

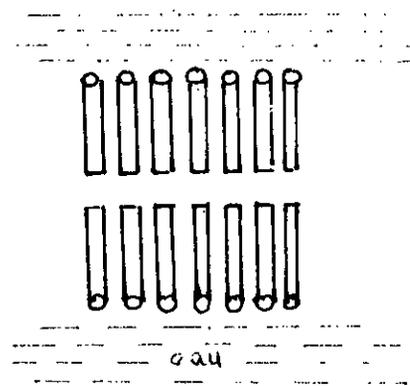
[13] fig.5.



Micelle lamellaire.



Micelle Spherique selon G. SHARTLEY



Section transversale d'une micelle
de savon selon W. V. HARKINS

(fig 5).

- Influence des électrolytes et des alcools sur l'activité interfaciale des composés tensio-actifs, influence de la température :

La présence de composés tels que les alcools a pour effet d'abaisser très fortement la C.M.C car ces molécules viennent s'intercaler dans le film interfacial avec les molécules de tensio-actifs.

Les électrolytes, à cause de la forte attraction entre les micelles et les ions de charge opposée, provoquent également un abaissement de la C.M.C en l'absence d'additifs, la C.M.C croît avec la température mais les électrolytes ou les composés polaires peuvent modifier ce comportement.

A de basses températures, la solubilité des tensio-actifs est faible et ne croît que très lentement avec la température. Mais la solubilité croît brusquement à partir d'une certaine température appelée point de CRAFT pour laquelle la C.M.C est atteinte.

Ce comportement s'explique par le fait que les micelles sont beaucoup plus solubles dans l'eau que les molécules des tensio-actifs qui ne sont pas agrégées [5].

- Point de KRAFT : Temperature (plus exactement étroit intervalle de température) à laquelle une solution transparente de savon ou de certains agents de surface ioniques devient trouble par refroidissement.

• Cette température est peu dépendante de la concentration en agents de surface dans d'assez larges limites.

• Dans le cas des savons de sodium seulement, elle est voisine et légèrement inférieure à la température de fusion des acides gras pour obtenir ces savons [24].

* Relation entre la tension superficielle et la température : [1].

$$\boxed{\frac{\partial(\gamma/T)}{\partial T} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_T} \quad (2)$$

A : Etendue de la surface.

$\left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_T$: représente la chaleur dégagée par unité de surface à la température T.

γ : Tension superficielle.

Lorsque la température s'élève, le corps se dilate, les forces d'attraction mutuelle de ces molécules internes à celles de ses molécules superficielles diminuent.

Aussi la tension superficielle décroît avec l'élévation de la température. [6].

L'une des équations les plus satisfaisantes est :

$$\delta \cdot \left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} = K(T_c - G - t) \quad (3)$$

d : densité

M : Masse moléculaire.

T_c : Température critique du liquide étudié.

K : Une constante.

* Relation entre la tension superficielle et la concentration des solutions (Equation de GIBBS).

Dans le cas particulier d'une solution très diluée d'une substance tensio-active non ionique, la relation quantitative entre la concentration, l'adsorption et la variation de tension superficielle est donnée par l'équation d'adsorption de GIBBS.

$$\Gamma = \frac{-a \cdot d\delta}{RTda} \approx -\frac{c d\delta}{RTdc} \quad (4)$$

Γ : masse de soluté adsorbé par unité d'aire superficielle à partir d'une solution de concentration C (ou d'activité a)

δ : Tension superficielle d'un liquide de température T constante.

Au fur et à mesure que la concentration augmente, la valeur Γ tend vers une limite. [25].

La diminution de la tension interfaciale a moins d'importance pour les applications pratiques de ces produits que les phénomènes qui l'accompagnent ; Il s'agit du mouillage, de l'effet émulsionnant de l'effet détersif et de nettoyage, ainsi que du pouvoir moussant.

Ces propriétés sont fonction de certaines caractéristiques relatives à la structure du corps surfactant telles que la longueur, le degré de ramification et de saturation de la partie hydrophobe de la molécule, du groupe hydrophile.

V. 1 - LA SOLUBILITE :

Les substances à activité interfaciale sont généralement solubles en solution aqueuse.

La solubilité dans l'eau des combinaisons ioniques et non ioniques diminue quand le poids de la partie hydrophobe de la molécule augmente [4].

C'est la formation d'une solution stable, au point de vue thermodynamique, d'un corps notablement insoluble ; Le phénomène est dû à la présence de micelles colloïdales au sein de la solution, il correspond donc à une propriété massique du système [1].

Le genre de l'ion contraire, a une influence marquée sur la solubilité.

- Dans les combinaisons ioniques, la solubilité dans l'eau baisse avec l'augmentation de la température.

Les solutions claires à température ambiante se troublent à chaud et la substance dissoute, peut se séparer sous forme huileuse.

Ce comportement tient aux différences dans le phénomène de la dissolution.

- Les combinaisons à très longue chaîne ne présentent pas de troubles jusqu'à la température d'ébullition, tandis que les combinaisons à chaîne hydrophile très courte donnent une solution trouble dès la température ambiante, le point de trouble permet de reconnaître les combinaisons non-ioniques.

V - 3 - LE POUVOIR MOUILLANT :

Les solutions aqueuses de tensio-actifs dénotent en général une tendance marquée à mouiller les surfaces solides qui, en raison de leur nature ou de leur Etat physique, sont peu "Mouillables" par de l'eau seule ; Cette faculté mouillante est liée aux réductions de la tension superficielle de la solution et de l'angle de contact liquide-solide. [4]

On doit toujours choisir l'agent de surface et contrôler sa concentration afin d'obtenir le degré de mouillage voulu. Par exemple le composé à ajouter à une encre doit produire un angle de contact entre 80° et 110°, sinon on obtient soit un mouillage trop efficace qui produit une adsorption de l'encre dans les capillaires du papier, soit des interactions dans l'écoulement (θ trop élevé). [6]

- ANGLE DE CONTACT :

On peut caractériser le degré de mouillage au moyen de ce que l'on appelle l'angle de contact, c'est l'angle que fait le plan tangent au ménisque, le long de la ligne de raccordement, avec le plan du solide, cet angle étant toujours pris dans la phase liquide si θ est aigu, on dit que le solide n'est pas mouillable par le liquide. En fait on pourrait dire que le solide est d'autant plus mouillable que θ est plus aigu. [6].

V - 4. - LE POUVOIR DISPERSANT :

Les solutions de tensio-actifs peuvent opérer comme agents de dispersion à l'égard de particules solides agglomérées, de dimensions colloïdales et même plus grosses, cette action dispersante s'exerce indépendamment de toute action mécanique (agitation) ou physique (température) qui opère dans le même sens, le mécanisme par lequel les tensio-actifs peuvent provoquer la dispersion des agglomérés est toujours celui de l'adsorption sur les surfaces des particules qui entraîne une réduction des forces interfaciales entre ces mêmes particules, de sorte que l'attraction entre celles-ci et l'eau est plus grande qu'entre les particules elles-mêmes. Comme dans le cas des émulsions, la nature polaire non polaire de la molécule d'un tensio-actif revêt une grande importance puis qu'elle permet, d'un côté, l'adsorption de la molécule sur la surface de la particule, et d'un autre côté, l'affinité entre la particule ainsi protégée et l'eau. La stabilité des dispersions joue un rôle très important entre autres dans les procédés de nettoyage. [4]

V. 5 - LE POUVOIR DÉTERSIF :

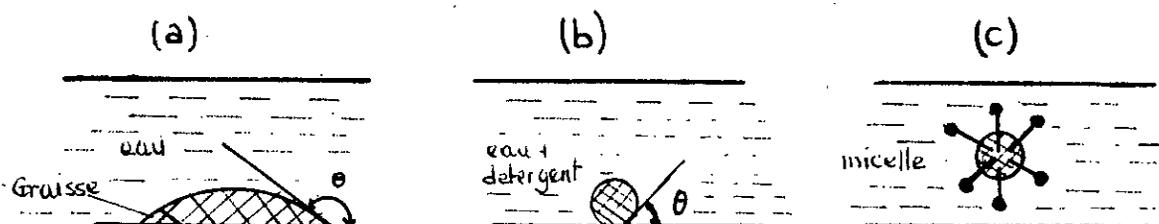
- Définition :

La déterision est définie comme le déplacement à l'aide d'une solution aqueuse de toute sorte de contamination graisseuse généralement rencontrée à la surface des tissus, métaux, de peau, de la céramique et verre. [6]

- Mécanisme de la déterision :

Le détergent doit :

- 1 - Permettre à la solution de mouiller la surface solide.
- 2 - Déplacer la contamination.
- 3 - Permettre d'enlever facilement le contaminant, sous forme de suspension sans redéposition sur le solide. [6].



En effet, toutes les propriétés qui sont liées à la diminution de la tension interfaciale sont mises paratiquement en action.

Le pouvoir de mise en suspension des salissures empêche la particule ne se redéposer à nouveau. A priori, il n'y a pas d'influence de la mousse dans le processus de lavage.

- Les Facteurs Influançant le Phénomène de Lavage :

Ce sont avant tout, l'importance et la composition des salissures, le genre de la marchandise textile, le corps contenu dans le bain, notamment les électrolytes et la valeur du PH.

Enfin, la température de lavage, l'importance des efforts mécaniques et la durée de lavage ont un effet important.

Pour que ce pouvoir soit efficace, il faut un minimum de longueur de chaîne du reste hydrophobe de la molécule. Le pouvoir détergent s'améliore aux températures élevées, avec la longueur de la chaîne, à des températures basses, le maximum du pouvoir détergent se déplace vers les combinaisons à la chaîne la plus courte et cela d'autant plus que la

solubilité dans l'eau diminue rapidement avec la baisse de la température.

Les combinaisons de plusieurs substances actives ont parfois un pouvoir détergent meilleur que les composants sont isolés. [2].

V - 6 - LE POUVOIR EMULSIONNANT :

- Point de vue thermodynamique :

D'un point de vue pratique, les émulsions sont thermodynamiquement stables :

L'énergie libre interfaciale a toujours une valeur positive, en vertu de quoi les globules tendent à la coalescence qui a pour conséquence une diminution de la surface totale, et donc de l'énergie libre superficielle. [4].

- Utilité de l'agent tensio-actif dans la stabilité des émulsions.

Dans la pratique, la formation d'émulsion est possible, le plus souvent, que grâce à l'adjonction d'au moins un troisième constituant :

le tensio-actif, et même dans le cas des micro-émulsions, d'un quatrième constituant :

le co.tensio-actif. l'addition de ces constituants permet, entre autre, d'abaisser l'énergie à fournir pour former l'émulsion. [15].

Les émulsions à propriétés hydrophobes prépondérantes formeront des émulsion eau dans l'huile.

Les émulsionnants plus hydrophiles formeront des émulsions l'huile dans l'eau.

La connaissance du rapport des forces hydrophiles et hydrophobes dans la molécule permet de prévoir l'appropriation des différents émulsionnants à la préparation d'émulsions des différentes huiles, graisses, solvants organiques. [2].

VI - ASPECT INDUSTRIEL.

VI.1 - PRINCIPALES MATIERES PREMIERES UTILISEES DANS L'INDUSTRIE DES DETERGENTS MENAGERS ET INDUSTRIELS.

Les détergents mis sur le marché, qu'ils soient industriels ou ménagers, pulvérulents ou liquides, contiennent une ou plusieurs matières tensio-actives à côté de diverses substances mises en oeuvre pour compléter l'action du ou des tensio-actifs, les matières premières peuvent se classer en trois grands groupes :

1 - Les substances minérales ou adjuvants :

- Eau
- Carbonate de sodium
- Les phosphates
 - * Phosphates trisodiques.
 - * Polyphosphates.
 - a - Les tripolyphosphates de sodium.
 - b - Pyrophosphate de sodium.
 - c - Pyrophosphate de potassium.
- Les sulfates de soude.
- Le silicate de sodium.
- Perborate de sodium.

2 - Les additifs.

- Carboxymethyl cellulose (C.M.C).
- Les alginates.
- Les gluconates.
- Les séquestrants.
- Les adoucissants antistatiques.
- Agents chlorés.
- Les colorants optiques.
- Les enzymes.
- L'urée.
- Alcool éthylique.
- 3° Agents tensio-actifs
 - Les savons.
 - Les Alkylaryl sulfonates de sodium.
 - Les alkyl sulfates de sodium.

- Les alkylphénols oxyé tylénés solubles.
- Les alcools gras oxyéthylénés.
- Les sulfates d'éthers polyglycoliques.
- Les alkylolamides ou boosters.
- Les toluène sulfonates, xylènesulfonate cumène sulfonate. [20].

VI . 1.1. MATIERES PREMIERES POUR LES POUDRES A LAVER [12]

1° - ALKYLBENZENE :

Les Alkyl benzènes sont des produits hydrocarbonés de Synthèse dont les molécules sont composées de radicaux alkyls linéaires ou ramifiés attachés à un noyau benzénique. La longueur de la chaîne hydrocarbonée est variable, mais doit être composée à 80 % environ de chaînes ayant 11 et 12 atomes de carbone, pour les alkylbenzenes destinés à la fabrication des détergents en poudre, comme les radicaux de ces molécules comportent en moyenne une douzaine d'atomes de carbone, on attribue à ces produits le nom de Dodecylbenzène. Les alkylbenzenes sont des produits de base pour la préparation des alkylbenzènes sulfonates. Leur haut point d'éclair et le trèsbas point d'écoulement permettent à ces produits d'être stockés pendant longtemps sans mesure de protection particulière. Ils sont de bons solvants des huiles et des graisses.

2 - Acide Alkylbenzène Sulfonique (Acide Sulfonique):

L'intégralité des acides sulfoniques utilisés par l'ENAD de Réghaia sont issus d'Alkylbenzènes linéaires et biodégradables, la plupart de ces acides résultant d'une sulfonation au trioxyde de soufre (SO_3), la neutralisation de ce corps par le carbonate de sodium (Réghaia) ou la soude caustique (Rouiba) permet l'obtention de la matière active ou alkylbenzène sulfonate de sodium (tensio actif). Il faut signaler que l'utilisation de ce produit engendre une pâte neutralisée deux fois plus riche en matière active (tensio-actif) par rapport au procédé par voie d'oléum et d'Alkylbenzène.

Le groupement sulfonique se trouve, en général (95 % des cas), en position para sur le benzène. Cet acide est presque anhydre à la réception et ne présente donc pratiquement pas de danger de Corrosion tant qu'il est préservé de l'humidité.

3 - Carbonate de Sodium :

Le carbonate de Sodium est un sel, anhydre d'acide faible et de base forte (le PH d'une solution de ce sel est donc basique). C'est un agent d'alcalinisation ou de neutralisation économique et d'emploi aisé.

A l'unité détergent de Reghaia, il est utilisé en solution aqueuse (15 à 23 % en masse) pour neutraliser les acides sulfoniques ou les mélanges d'acides sulfoniques et sulfuriques résultant de la sulfonation des Alkyl-benzenes.

Le carbonate de sodium entre également dans certaines compositions de lessives en raison de son pouvoir saponifiant, tampon et anti-tartre.

Au contact de l'air atmosphérique humide, le carbonate de sodium absorbe de l'eau et du gaz carbonique et prend masse. Le carbonate de sodium se dissout mal dans l'eau froide parce qu'il prend immédiatement en grumeaux, par formation de cristaux de soude au contact de l'eau. Il faut signaler, enfin que la solubilité du carbonate de sodium diminue lentement au dessus de 35° C.

4 - Tripoly phosphate de sodium (S.T.P.P).

Le tripoly phosphate de sodium ou triphosphate pentasodique ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) répond à la formule générale des polyphosphates à longues chaînes :

$(\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1})$ le tripolyphosphate de sodium (ou S.T.P.P) est obtenu soit par voie sèche, soit par voie humide. Plusieurs types de S.T.P.P. sont commercialisés dans le Monde (entre 10 à 20 variétés). Ils sont caractérisés par leur granulométrie, teneur en eau, leur rapport phase I sur phase II et ...

Les silicates de sodium sont utilisés sous forme de silicates.
Le S.T.P.P. est utilisé dans les détergents en raison notamment de son pouvoir :
- Séquestrant (ou complexant) : des ions Ca^{++} , Mg^{++} , Fe^{++} .

En formant des complexes stables et solubles dans l'eau (il évite pratiquement les dépôts des chaux sur les tissus).

- Dispersant (ou défloculant) : vis-à-vis de nombreux produits, insolubles (tachés, albuminoïdes etc...). Il en ramolcit les dépôts et),

les disperse sous forme pseudo-colloïdale (Peptisation).

- détergent et synergétique à l'égard des surfactifs, de synthèse.

Le S.T.P.P. est l'un des constituants de base des lessives ménagères en poudre. Il entre à des doses parfois très élevées, 40 % et plus.

Il abaisse la C.M.C. et tamponne le milieu ou agit le détergent.

Le toluène sulfonate de sodium est un produit auxiliaire, de la
5 - Sulfate de Sodium Anhydre :

Le sulfate de Sodium est un sel d'acide fort et de base forte.
En solution aqueuse, son P H est neutre, en principe le sulfate de sodium est surtout utilisé comme charge dans les détergents solides, de part son rôle d'électrolyte, il facilite le contact entre tension active et surface à laver.

Il a une action positive sur la formation de mousse lors de la mise en oeuvre des slurries.

Le carbonate de sodium, appelée également cellulo-

6 - Carbonate de Calcium (C.C. ou plus brièvement C.C.C.) et préparé par action du peroxyde de sodium sur un alcali cellulo-

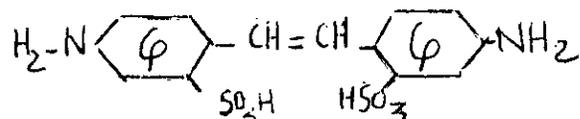
Les carbonates de calcium sont généralement obtenus par voie minérale, à partir de roches métamorphiques. Ces roches étant broyées et sélectionnées par voie sèche. De part de la dureté qui caractérise les particules élémentaires de ces carbonates, ces derniers sont utilisés dans les poudres à recurer (source d'abrasion).

7 - Silicates de Sodium Vitreux : cristallins.
La teneur relative de la C.M.C. peut dépasser 100.000, ce qui est dû à la présence de nombreux silicates qui composent la silice.

des fours, de mélanges, en proportions variables de carbonate de Sodium et de silice de haute pureté. Les points de fusion des silicates varient de 700 à 750° C, dans l'eau froide, ils sont pratiquement insolubles

10 - Agents de Blanchiments Optiques :

Ces substances, appelées également "Azurants Optiques" ou "Colorants Fluorescents", ont la propriété caractéristique de réfléchir plus de lumière visible qu'elle n'en peuvent absorber de la partie du spectre qui nous est visible. La majorité de ces substances dérivent de de l'acide diamino-stilbène - disulfonique de formule :



Les agents de blanchiment optiques sont employés pour améliorer l'impression sensorielle provoquée par la blancheur des textiles lavés avec les détergents pourvus en ces substances.

11 - Parfums Industriels pour Poudre à Laver :

Ce sont des matières organiques industriels dont la composition et l'odeur sont très variables selon l'origine de ces matières. Les Parfums doivent obligatoirement pouvoir couvrir parfaitement la base du détergent ou autrement dit, le Spectre du Parfum que l'on ajoute doit couvrir de façon complète le "Spectre" des mauvaises odeurs du détergent. Le parfum peut être fixé de plusieurs façons sur le détergent. par des pompes doseuses qui pulvérisent le Parfum sur le détergent qui passe sur une courroie transporteuse.

VI - 1.2. - MATIERES PREMIERES POUR POUDRE A RECUPERER : [12].

- 1 - Carbonate de Calcium.
- 2 - Poudre détergente fine.

L'addition de cette poudre fine, issue des installation de récupération des poussières de détergents (cyclones, stations de capteurs de poussières) ; la calcite permet de conférer à cette dernière, des pouvoirs mouillant, détergent, dégraissant

du point de vue constitution chimique, elle est la même que celle d'ISIS.

- 3 - Parfum Industriel.

VI 1.3. - MATIÈRES PREMIÈRES DE SAVONNERIE : [18]

Pour réaliser un bon Savon, on utilise un mélange de différentes Matières Premières selon les qualités désirées. Ces qualités varient selon les acides gras caractérisant certaines propriétés contenus dans les mélanges de matières grasses utilisées. Ces mélanges de matières grasses utilisées en savonnerie sont :

- SULF :

Constitué de 50 % d'acide gras solides et 50 % d'acides gras liquides (acide oleique) les proportions utilisées varient de 40 à 80 %.

- COPRAH - PALMISTE :

C'est un mélange d'acides gras légers. (en C₆ et C₈) les Savons obtenus à partir des acides gras dont le nombre de carbone est inférieur à 10 ne possèdent pas de propriétés deteratives. Par contre, ce mélange Coprah-Palmiste apporte au Savon une qualité de moussage, une bonne tenue du savon les proportions utilisées tournent autour de 20 %.

- Les Huiles Fluides :

Elles apportent aux savons la plasticité et la souplesse. Elles évitent le craquelage, leurs proportions sont limités à cause du coût élevé.

- Les Sous-Produits de l'Huilerie :

On utilise ces pâtes pour la Fabrication de ménage dont la couleur n'est pas très claire. En général, on les décompose pour récupérer les acides gras que l'on distillera, on aura les acides gras purifiés (encore appelés acides gras distillés) : matières premières de bonne qualité

Type de Matière Active.	Composition en Acide Gras (%)	Proportions utilisées	Normes à respecter.			
			I.S.	I.I	I.P.	I.A.
SUIF	A. Palmitique 21.9	40 à 80%	190	42		
	A. Oleique 40.1		à	à		
	A. Stéarique 18.4		193	50		
	A. Poly insatures 16.6					18
COPRAH	A. Laurique 46.1	20 %	254	5	meq/g	4
	A. Myristique 18.5		à	à		
	A. Polysaturés 35.4		267	9		
A.G.D.	A. Oleique 40.13	10 %				
	A. Linoleique 44.87					
	A. Palmitique 6.14		-	-	-	-
	A. Linoléique 40.04					
	A. X 3.61					
S.D.M.	-	75 % SUIF 15 % COPRAH 10 % ACD	205	-	18 meq/g	4
S.D.T.	-	30 % SUIF 20 % COPRAH	205	-	18 meq/g	4

TABLEAU REPRESENTATIF DES MATIERES PREMIERES

UTILISEES PAR L'E.N.C.G. - (ENTREPRISE NATIONALE

DES CORPS GRAS DE BEJAIA) - [19]:

S.D.M : Mélange pour la fabrication du savon ménage.

S.D.T. Mélange pour la fabrication du savon de toilette.

A.G.D : Acide gras distillés.

I.I. : Indice d'Iode.

I.S. : Indice de Saponification.

I.P. : Indice de Péroxyde.

I.A. : Indice d'Acide.

- Le procédé d'atomisation par dessiccation :

Est celui le plus connu et le plus courant dans le passé pour la production de poudres de lessive.

Il s'agit d'un processus de transformation thermique, par lequel une suspension très concentrée de tous les composants atomisables, avec environ 50 - 60 % de matières sèches, est nébulisée dans un courant d'air chaud. Par suite de la température de séchage environ 250° C - 300° C, il n'est pas possible d'inclure des composants sensibles à la chaleur, tels que tensides non-inogènes, Parfums, Enzymes, Perborate et divers phosphates.

Ces dérivés doivent donc être rajoutés en cours d'un traitement postérieur.

Avec le procédé d'atomisation par dessiccation, on obtenait automatiquement le poids spécifique imparfait, avec des moyens très limités de le varier.

- Le Procédé de Malaxage - atomisation :

La solution alternative au procédé d'atomisation par dessiccation encore très peu connue en dehors de l'Europe, c'est le procédé de malaxage - atomisation. Il s'agit d'un procédé mis au point, il y'a environ 35 ans, sur un principe de base encore valable aujourd'hui, les premières machines et méthodes de production correspondantes remontant à la même période. Ce procédé n'est pas une méthode de fabrication de deuxième classe, mais au contraire une alternative au moins équivalente, permettant d'excellents résultats de production.

Le procédé de Malaxage-atomisation est un processus de fabrication purement physique au cours duquel les différents composants pulvérentiels d'une formulation sont pré-mélangés à sec puis soumis à la nébulisation de plusieurs composants liquides. Ce procédé peut s'effectuer soit par charges, soit en continu.

- Comparaison entre le procédé d'atomisation par dessiccation.
et le procédé de Malaxage - Atomisation :

Si l'on compare la composition Schématique d'une poudre de lessive fabriquée d'une **part par atomisation-déssiccation**, d'autre part par **malaxage-atomisation**, on constate des structures différentes.

Le produit atomisé par dessiccation est une sphère creuse ou "Bead", celui constitué par malaxage-atomisation est un aggloméré, les deux produits présentent le même Spectre Granulométrique.

Les malaxeurs-atomiseurs pour la fabrication de poudres de lessive et de nettoyage fonctionnent surtout selon le principe de mélange en chute libre.

Ceci exige un traitement particulièrement doux du produit, sans effort physique sur l'aggloméré en voie de constitution. Les malaxeurs usuels munis d'agitateurs mécaniques rotatifs ne conviennent pas.

Les installations de malaxage-atomisation fonctionnant par charges peuvent produire en général jusqu'à } charges par heure. Par suite du processus de malaxage-atomisation, on peut réduire le poids spécifique des matières premières utilisées d'environ 10 - 20 %.

Dans les pays de l'hémisphère occidentale, la tendance va en direction de poudres de lessive est de nettoyage plus denses. Alors que le poids spécifique usuel était, par le passé, de l'ordre de 300 - 440g par Ltr. On propose maintenant de plus^{em} plus, sur le marché des produits avec un poids spécifique de 500 - 700g/Ltr. Ce sont des raisons économiques qui sont principalement à la base de cette tendance.

La première substance utilisée pour laver le linge était le savon qui est connu depuis des millénaires.

Il a fallu des Années pour progresser.

A la fin du Siècle passé, avec l'invention du procédé de production de la Soude ($\text{Na}_2 \text{CO}_3$) par SOLVAY, un autre type de produit d'entretien, est apparu sur le marché : Un mélange de savon et soude. Peu après HENKEL a introduit le Perborate pour mieux blanchir le linge, le surfactif dans ce nouveau détergent était toujours le savon.

Dans les Années trente, avec l'invention des Oxydes d'Éthylène et des Alcools Gras, sulfatés les premiers détergents synthétiques apparaissaient sur le marché.

Il y'a 40 ans le S.T.P.P. (sodium tripolyphosphate) est devenu disponible sur le marché en qualités suffisantes pour être employé par les Fabricants de détergent. Les produits synthétiques contenaient donc : ABS, Savon, Surfactif, Non Ionique, STPP, CMC, Sulfate de Soude, Silicate et Parfum.

Pour des raisons écologiques l'ABS (Alkyl benzène sulfonate) a été remplacé par l'AS (Linear Alkyl Benzene Sulfonate), il y'a 25 ans.

Peu après les Enzymes ont été ajoutés aux poudres pour mieux enlever les taches de protéines.

- AMÉLIORATION DES DÉTERGENTS EN POUDRE :

Nous avons trois lignes de développement :

- En Allemagne et en Suisse, nous avons les Loi contre l'emploi des Phosphates dans les détergents. Cela a conduit à un développement de formulation dans lesquelles le pourcentage de phosphate a été réduit mais où on a ajouté un produit de remplacement.

- Une autre ligne : S'occupe de l'augmentation de la densité cela doit permettre une réduction de l'emballage.

- Une 3ème. ligne : Introduire les adoucisseurs dans les poudres ce qui rendrait inutile l'addition d'un adoucissant dans le cycle de rinçage. [4]

FORMULATION STANDARD D'UNE POUDRE DE LESSIVE POUR
MACHINES A LAVER ET TEMPERATURES D'UTILISATION DE
30° C, 60° C, 95 ° C : [4].

	Poids Spécifique	Teneur
1 - Tripoly phosphate de Sodium	350 g/Ltr.	20 - 30 %
2 - Sulfate de Sodium	650 g/Ltr.	10 - 20 %
3 - Perborate de Sodium	520 g/Ltr.	10 - 15 %
4 - Silicate de Sodium	690 g/Ltr.	3 - 7 %
5 - Disilicate de Sodium	95 g/Ltr.	3 - 7 %
6 - Carbonate de Sodium	560 g/Ltr.	10 - 15 %
7 - C.M.C.	410	1 %
8 - E.D.T.A.	500 g/Ltr.	0,2 %
9 - Eclairissants Optiques	500 g/Ltr.	0,2 %
10 - Substances actives.	Densité.	0,2 %
11 - Lavantes non iogénés.	0,95.	8,12 %
12 - Eau	1,0	3,5 %
12 - PARFUM.	0,96.	0,1 %

Les composants 1 - 9 sont utilisés sous forme de Pulvéralents alors que ceux 10 - 12 sont utilisés sous forme liquide pour l'atomisation. La poudre de lessive produite selon cette formulation aura un poids spécifique d'environ 400 - 420 g/Ltr.

FORMULATION D'UNE POUDRE A LAVER POUR LE LAVAGE
AUTOMATIQUE DES LOURDES SALISSURES : [21]

- Detergent non-ionique (peu mousseux)	10 %.
- S.T.P.P.	20 %
- Tetra Sodium Pyrophosphate	10 %
- C.M.C. (66 % Basique)	1,5 %
- Metasilicate de Sodium	15 %
- Agent Optique	0,2 %
- Sulfate de Sodium.	43,7 %

FORMULATION D'UN TERERCENT LIQUIDE POUR LE LAVAGE

DES LOURDES SALISSURES : [21]

	Formule A.	Formule B	formule C.
- Acide Alkyl Sulfonique - - - - -	10 - - - - -	20 - - - - -	9.
- Di . ethanolamine - - - - -	3.6 - - - - -	7.2 - - - - -	3.3
- Agent non ionique (100 %) - - - - -	2 - - - - -	- - - - -	3
- P V P (100 %) - - - - -	0,7 - - - - -	- - - - -	0,7
- K ₄ P ₂ O ₇ (100 %) - - - - -	12 - - - - -	12 - - - - -	10
- Silicate de potassium (100 %). - - - - -	4 - - - - -	3 - - - - -	4
- C.M.C (100 %) - - - - -	- - - - -	1 - - - - -	1
- Sulfonate de Potassium Xylène - - - - -	5 - - - - -	5 - - - - -	4
- Agent Optique - - - - -	0,1 - - - - -	0.1 - - - - -	0.1
- Eau compléter à 100 %.			

FORMULATION DES DETERGENTS LIQUIDES POUR LE LAVAGE

DOMESTIQUE DES SALISSURES LEGERES : [21]

- D D B S (SO ₃ Sulfonate) - - - - -	10 %
- Triethanolamine - - - - -	2 %
- Soude Caustique (45 % en solution) - - - - -	1,7 %
- Hypochloride de Sodium (10 % en solution) - - - - -	0,6 %
- Acide diethanolamide laurique - - - - -	1 %
- Sulfate de Sodium - - - - -	1 %
- Eau - - - - -	83,7 %

FORMULATION D'UN SCHAMPOOING LIQUIDE : [21]

- Ether sulfate de Sodium (C ₁₂ - 14 2 EO) - - - - -	12,5 %
(100 % basique).	
- Agent technique - - - - -	qs
- Chloride de Sodium - - - - -	2 %
- Parfum - - - - -	qs
- Agent de Chelation - - - - -	0,25 %.
- Eau completer à 100 %.	

FORMULATION D'UN SHAMPOOING LIQUIDE : [21].

- Sulfate d' Alcool Gras Triethanolamine 35 %
(40 % concentré).
- Cocoanut d'ietanolamide 3 %
- Agent de chelatacion 0,25 %
- Parfum qs
- Eau completer à 100 %.

VIII - METHODES D'ANALYSE DES TENSIO-ACTIFS:

VIII . 1 - DIFFERENTES METHODES UTILISEES POUR LA DETERMINATION DU POUVOIR MOUSSANT :

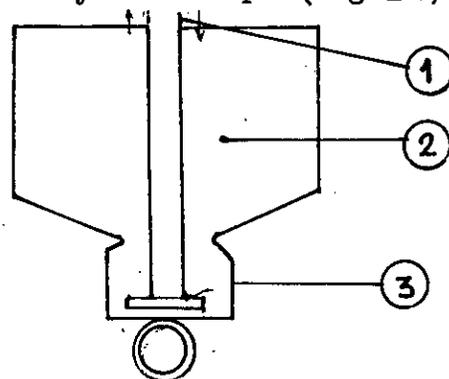
VIII . 1. 1. - Méthodes empiriques directes : [11]

Il suffit le plus souvent de mesurer un volume de mousse et sa durée de vie, dans ces conditions opératoires identiques de quantités mesurées et égales de différentes solutions.

1. a Appareil à Agitation.

Afin de mieux définir les conditions, l'agitation est obtenue au moyen d'un plateau perforé : rable (1), plongeant dans le liquide et mi de haut en bas, soit à la main, soit par un moyen mécanique (fig 6.) /

Fig.6 Appareil à agitation.



Le récipient peut être simplement cylindrique ou être évasé dans sa partie supérieure (2), il peut être muni d'une jacket thermostatique.

La solution soumise à l'agitation est obtenue dans la partie rétrécie inférieure (3), alors que la mousse s'accumule dans la partie évasée et graduée en hauteur.

1 - b Appareil à barbotage :

L'Air est insufflé, soit un ajutage à bouchant à la partie inférieure d'un tube qui referme la solution, soit à travers le fond poreux (fond du tube constitué par un filtre en verre fritté). Il y'a lieu de signaler que, dans ces appareils, le maintien du débit d'air ou d'un autre gaz est primordial pour la réussite des expériences.

1 - C. Appareil de Ross et Mills :

Ross et Mills ont décrit [20] un mossemètre d'un type très perfectionné et bien adapté au travail scientifique ou thermique, il se compose essentiellement d'un cylindre mesureur, muni d'une jackette double enveloppe, dans lequel on introduit un certain volume de la solution à étudier. La mousse s'obtient en faisant couler, sous forme d'un filet mince et d'une hauteur déterminée (90 cm) une autre partie de la solution à travers un orifice calibré (fig.7.).

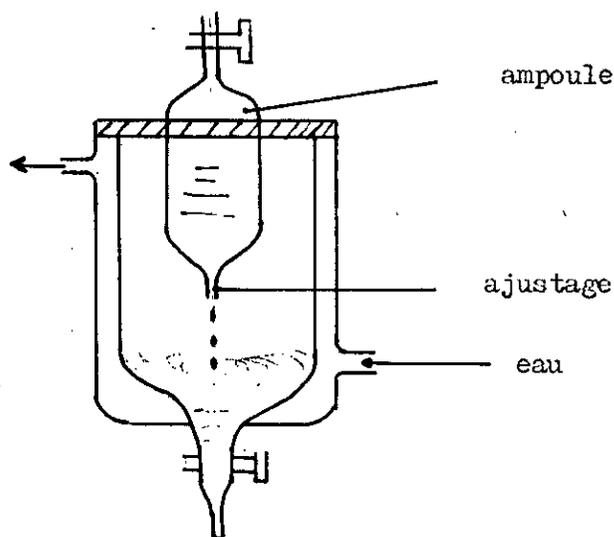


fig.7 Appareil de Ross et Mills.

La température est maintenue constante par une circulation dans la jacket .

La Stabilité de la mousse produite est définie par des mesures à des temps déterminés, les hauteurs de mousse avec ce dispositif sont remarquablement reproductibles et cette méthode est généralement adaptée comme méthode standart pour différentes associations. Enfin, l'inconvénient c'est que l'appareillage est encombrant et très fragile, en outre, cette méthode ne donne de renseignements utiles sur la structure des mousses.

VIII. 1.2. - METHODE RATIONNELLE DIRECTE : [1]

Il s'agit de la méthode de l'étrier qui, utilisée avec un appareillage automatique et enregistreur, peut servir à l'étude des solutions d'agents moussants et mesurant la possibilité plus ou moins grande d'écartement des lames liquides, c'est à dire leur résistance à la déformation.

Si l'on ne perd pas de vue que ces lames ont une constitution identique à celle de la paroi des bulles formant une mousse. On comprendra que la détermination de la résistance à la déformation des lames constitue une méthode comparative, mais rationnelle, de l'efficacité des agents moussants note [4].

Merrill et Moffet ont décrit une méthode pour mesure précise de l'écoulement sur une mousse formée dans un appareil imaginé dans ce but, l'écoulement se déduit de la quantité de liquide recueilli à partir d'un volume déterminé dans un temps donné, on peut aussi mesurer directement la densité de la mousse par pesée d'un volume connu, pourvu que la mousse, soit assez stable pendant la manipulation.

VIII. 1.3. Formules mathématiques relatives à la stabilité [1]

Le volume de mousse, la densité et l'écoulement peuvent être facilement exprimés en valeurs absolues ; mais il est plus difficile, de donner une expression absolue de la stabilité.

3 - a Relation de BIKERMAN :

On envoie dans la solution de l'air ou un autre gaz dans un réservoir cylindrique gradué en débit constant jusqu'à ce que la mousse s'élève à sa hauteur maximale ; à ce moment la partie supérieure de la mousse se brise à la vitesse même de la formation de nouvelles bulles engendrées par le courant gazeux ascendant, on lit directement la hauteur de la mousse et l'on en déduit le volume.

BIKERMAN a défini le volume de mousse comme la différence entre le volume occupé par le liquide et la mousse et le volume restant du liquide, il trouve ainsi que le volume de la mousse (V^m) est proportionnel au volume d'air ayant traversé le système en une seconde (V/t) ; il pose alors.

- Relation de BIKERMAN.

$$\varepsilon = v \cdot \frac{t}{V} = \frac{v}{r} \quad (5)$$

r : Débit d'air

ε : Constante de même dimension que le temps, et caractérisé la solution étudiée ; elle constitue une mesure simple de la stabilité de mousse. Elle est en fait égale à la durée moyenne de vie d'une bulle de la mousse.

A noter que cette équation n'est pas valable pour des vitesses variables de l'air.

3 - b - Relations de SYDNEY ROSS :

SYDNEY ROSS a montré que la Stabilité des mousses pourrait être exprimée à l'aide de deux formules mathématiques exactes, l'une pour la durée moyenne d'occlusion du gaz dans la mousse (t_g), et l'autre, pour la durée moyenne de réduction de liquide dans la mousse (t_f).

$$t_g = \frac{1}{G_0} \int_0^{G_0} t \cdot dG \quad (6)$$

$$t_f = \frac{1}{V_0} \int_0^{V_0} t \cdot dV \quad (7)$$

G : Relatif au volume de gaz dans la mousse.

V : Relatif au volume de liquide dans la mousse.

Ces formules n'ont qu'une valeur de définition, on ne peut les utiliser dans des calculs pratiques si l'on ne connaît pas G et V en fonction du temps t.

VIII. 2 - METHODES DE DETERMINATION DU POUVOIR MOUILLANT :

- Méthode " D R A V E S T E S T " [12].

(E N A D / L A B O / R E G H / 85).

Un écheveau de coton 5 ± 0.1 g lestés par un plomb est immergé dans une éprouvette de 500 ml contenant la solution de détergent 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. Le résultat sera la moyenne de 2 fois 2 mesures par une même concentration.

- Méthode des rondelles de tissu : [12].

(E N A D / L A B O / R E G H / 85).

La rondelle, feutre ou toile, de 24 mm de diamètre à l'aide d'un entonnoir renversé, on note le temps nécessaire pour que la rondelle tombe sans son propre poids, affectuer 10 mesures consécutives par concentration.

- Méthode par mesurage de l'angle de contact : [6]

L'angle de contact peut être mesuré directement par projection de l'image de la goutte sur un écran lumineux. Dans une autre méthode on incline une plaque solide jusqu'à ce que la surface liquide d'un côté de la plaque ne manifeste pas de distorsion.

VIII. 3 - METHODES DE MESURE DE LA TENSION INTERFACIALE EN
CONDITIONS DE PRESSION ET TEMPERATURE.

La méthode de la goutte pendante pour les valeurs de tension interfaciales les plus fortes ($\gamma \geq 0,1$ mN/m) la méthode de la goutte tombante (ou du volume de goutte) pour les valeurs intermédiaires ($0,05$ mN/m $< \gamma < 1$ mN/m) la méthode de la goutte tourante pour les valeurs les plus basses ($\gamma < 1$ mN/m).

VIII. 3.1. METHODE DE LA GOUTTE PENDANTE : [8] .

Cette méthode consiste à déduire la tension interfaciale de la taille et la forme de la goutte en équilibre stable (fig 27).

J.M. ANDREAS et Al. ont montré que l'on pouvait déduire la tension interfaciale de la mesure du diamètre équatorial d_e et du diamètre d_s situé à une distance égale à d_e du sommet de la goutte. En effet ils ont montré qu'il existe une relation bi uni-voque entre le rapport.

$$S = d_s/d_e \quad (8)$$

et le paramètre $H = D \rho g d_e$

D.O. NIEDEHAUSER, P.E. BARTLELL ont obtenu la table (S, 1/ H) pour résolution numérique de l'équation fondamentale, table complète par la suite par C.E. STAUFFER [17]

VIII. 3.2 - METHODE DU "VOLUME DE GOUTTE" OU DE LA "GOUTTE TOMBANTE [9] .

Cette méthode consiste à déduire la tension interfaciale de la mesure du volume V d'une goutte qui se détache de l'extrémité d'un capillaire elle prend en fait le relai de la méthode précédente car, lorsque la tension interfaciale est faible ($\sigma < 0,1 \text{ mN/m}$), il devient impossible de stabiliser la goutte à l'extrémité du capillaire.

T A T E considérait que le poids W de la goutte était équilibré par les forces de surface au bord de l'orifice (fig 28) ; d'où la relation

$$W = D \rho g V = 2\pi r \sigma \quad (9)$$

En fait, cette relation est imexacte car une partie de la goutte reste accrochée au Capillaire au moment de la rupture d'où un facteur correctif qui dépend de :

r : Rayon du Capillaire

a : Constante Capillaire

v : Volume de la goutte.

W.D. HARKINS et F.E. BROWN ont déterminé le facteur de correction $\phi (r/v^{1/3})$ en fonction de $r/v^{1/3}$ expérimentalement.

M.C. WILKIN à prolongé leur étude pour les valeurs de ϕ supérieures à 0.7208.

En fait, M.C. WILKINSON a préféré tabuler la relation entre r/a et $r/V^{1/3}$ car le lissage des points expérimentaux est beaucoup plus précis pour cette fonction que pour les facteurs de correction. On calcule directement la tension interfaciale γ par l'équation.

$$\gamma = \Delta p g r^2 / 2 x^2 \quad (10)$$

$$x = r/a \cdot (r/V^{1/3}) \quad (11)$$

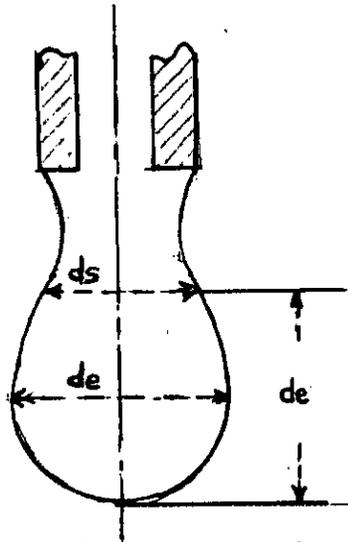
VIII. 3.3. - METHODE LA "GOUTTE TOURNANTE" : [10]

Cette méthode découle de la même démarche que les précédentes puisque c'est à partir des paramètres de forme de la goutte placée dans un champ de forces que l'on déduit la tension interfaciale. Celui-ci est provoqué par la rotation du tube qui contient les fluides, autour de son axe. La différence de pression en un point M du profil (fig 2.9) et donnée par l'équation :

$$\delta P = 2 \gamma / b - \Delta p w^2 y^2 / 2. \quad (12)$$

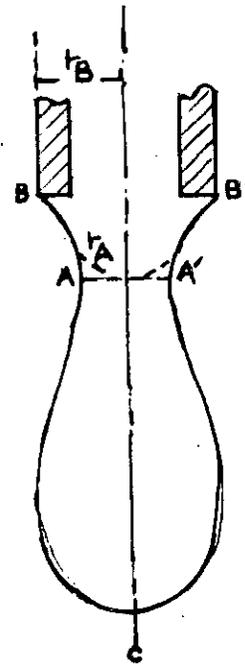
b : Rayon de courbure au point (0.0.)

w : Vitesse angulaire



Méthode de la goutte pendante.

Fig. 27

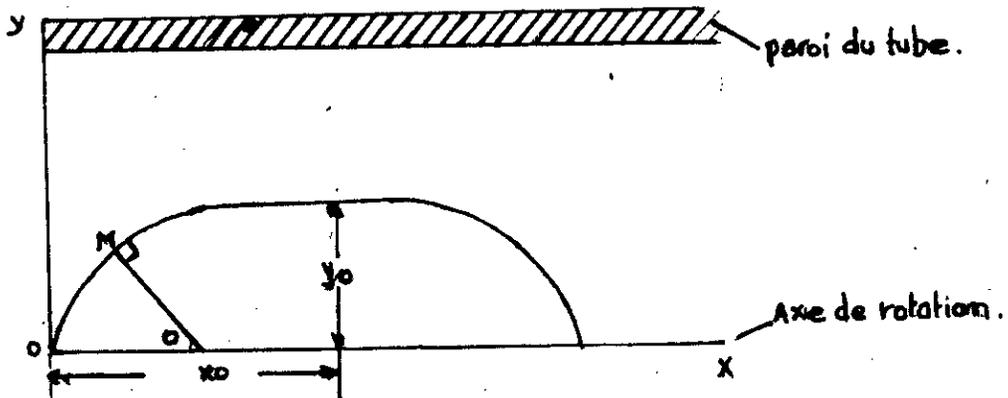


$$V_{\text{total}} = V_{BCB'}$$

$$V_{\text{res}} \approx V_{BA'A'}$$

Fig. 28

Méthode de la goutte tombante.



Méthode de la goutte tournante

Fig. 29

Lorsque la vitesse angulaire est suffisamment grande, la goutte prend grossièrement la forme d'un cylindre arrondi à ses extrémités. Dans toute la partie quasi-cylindrique de la goutte, la courbure de la méridienne est pratiquement nulle. Cette approximation conduit à l'équation de VON NEGUT

$$\gamma = \Delta \rho \omega^2 r_0^2 / 4 \quad (13)$$

Cette équation n'est valable qu'à partir du moment où le rapport X_0 / γ_0 est supérieur à 4 environ. Pour la mesure des faibles tensions interfaciales, cette méthode ne présente pas de problème.

Par contre, l'importance de la force centrifuge peut poser des problèmes si les phases ne sont pas homogènes (ségrégation des différents composés par centrifugation).

1ère P A R T I E.

I - But.

II - Formulation d'un détergent anionique "Poudre à laver"

III - Analyse des différentes propriétés des formulations préparées et Etude de l'influence en % S. T. P. P et % M A.

III. 1 - Propriétés physiques.

- Le Pouvoir mouillant

- Le Pouvoir moussant

- Le Pouvoir dispersant

III. 2 - Etude de l'influence des adjuvants et additifs sur la C.M.C.

III. 3 - Etude de la tension superficielle en fonction du pourcentage en matière active.

III. 4 - Propriétés chimiques.

- Détermination de l'alcalinité.

- Stabilité à l'eau dure.

IV - Exploitation des résultats.

V - Efficacité en fonction des propriétés.

1ère. PARTIE :

I - But :

Mise en place des méthodes d'analyse pour l'étude des propriétés physico-chimiques des formulations à différents pourcentages en tripolyphosphate de sodium (S.T.P.P) et différents pourcentages en matière active, dans le but d'optimiser la matière active au dépens de la charge.

II - Formulation d'un détergent anionique "Poudre à laver".

1° - Caractéristiques techniques des additifs et adjuvants entrant dans les formulations considérées.

- Les informations ont été fournies par l'E.N.A.D (Entreprise Nationale des Détergents).

* Carbonate de Sodium : Na_2CO_3

- Poids molaire 106
- Aspect physique Poudre blanche, anhydre et homogène.
- Pureté. 99 % de Na_2CO_3 minimum
- Poids spécifique apparent 0,650 Kg/l environ (Etat non tassé, écoulement libre).
- Point de fusion 851°C
- Chaleur spécifique. 0.273 Kcal $\text{Kg}^{-1}\text{C}^{-1}$ (moyenne).
- Granulométrie moyenne 95 % inférieurs à 0,2 mm 0.5 % entre 0.2 et 1 mm.
- PH (solution aqueuse 1 %). 11.5 environ

* Tripolyphosphate de Sodium (S.T.P.P.) ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)

- Aspect Poudre amorphe blanche et coulante.

- Poids spécifique apparent à 1,0 ± 0,2 Kg/l
l'Etat non tassés.
- pH (Solution aqueuse à 1 %) 9,6 ± 0,2
- Perte au feu (Calcination à 550° C) 0,7 ± 0,3%
- Température "RISE-TEST" 7 ± 1°C
- Insoluble dans l'eau. 0.1 % maximum
- P₂ O₅ total 56 % au minimum.
- Fer (Fe). 50 Ppm Maximum.
- Valeur calcium (Pouvoir Séquestrant). 10 g de Ca⁺⁺ par
100g. de S.T.P.P.

* SILICATE DE SODIUM :

- Aspect. Verre transparent plus ou moins, de faibles masses unitaires dans la mesure du possible, de couleur bleu verdâtre
- Rapport pondéral $\frac{(SiO_2)}{Na_2O}$ 2.0 à 2.2
(pour les matières à pouvoir détersif).
- Rapport pondéral $\frac{(SiO_2)}{Na_2O}$ 3.1 à 3.5
(pour les matières à pouvoir adhésif).
- Les deux types de silicates ne doivent pas contenir de sable non dissous, de mica ou de Na cl et ne posséder qu'une faible alcalinité libre.

* SULFATE DE SODIUM ANHYDRE:

- Aspect Poudre blanche, homogène, sans poussières et dense.
- Poids spécifique apparent à 1.4±0.05Kg/l.
l'etat non tassé (écoulement libre).
- Humidité 0.2 % maximum
- Perte au feu (800°C) 0.1 % maximum

- Fer 50 ppm maximum.
- Insoluble dans l'eau. 0,1 % maximum.
- pH (Solution aqueuse à 1 %). 7 ± 0,5 unité.
- Pureté de Na₂SO₄ 99 % minimum.
- Masse molaire (g) 142.

* Carboxymethyl Cellulose de Sodium (C.M.C).

- Aspect. Poudre, écailles ou granules, exemptes de poussières de préférence.
- Poids spécifique apparent 0.5 + 1 Kg/l à l'Etat non tassé.
- pH (Solution aqueuse 1 %) 8 à 10.
- Humidité. 9 % maximum.
- Viscosité (Solution aqueuse 2 %) . . . Supérieure à 100 Cp (20° C).
- Différents Sels (NaCl en partie). . . 20 % maximum.
- Teneur en C.M.C 70 % maximum.
- Degré de substitution 0,55 minimum

* Agents de Blanchiments Optiques.

- Aspect. Granulés fins ou poudre ruis-
selantes, ne formant pas de poussières.
- Poids Spécifique apparent. 0.4 kg/l (Etat non tassé).
- Dispersibilité dans l'eau Bonne et fine, bien homogène.
- Tenue à la lumière. Bonne.
- Tenue l'hypochlorite. Bonne.
- Tenue à la chaleur. Très bonne.
- Compatibilité avec composants. . . . Très bonne classiques des
détergents poudre.

2° - Préparation des Formulations.

En s'inspirant des formulations d'une poudre à laver données par la Bibliographie nous présentons une matrice de formulation en faisant varier les principaux paramètres, dans le but d'étudier leur influence.

Composants	Formulations 10 % M A.			Formulations. 20 % M A.			Formulations. 30 % M A.		
D.D.B.S.Na	10	10	10	20	20	20	30	30	30
S.T.P.P.	30	40	50	30	40	50	30	40	50
Sulfate de Sodium.	45	35	25	35	25	15	25	15	5
Silicate de Soude.	5	5	5	5	5	5	5	5	5
C.M.C.	7	7	7	7	7	7	7	7	7
S.T.S.	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Azurant Optique.	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Tableau des Formulations faisant l'Objet de Notre Etude.

- Mode Opératoire :

Nous préparons dans des bechers hermétiquement clos, pour chaque formulation des échantillons de 100 gr.

- Une fois que toutes les pesées des adjuvants et additifs ainsi que la matière active sont prêts, nous procédons au mélangeage de chaque formulation d'une manière identique pour cela nous fixons un temps d'agitation de 15 minutes, temps pour lequel on a un bon mélangeage.
- Nous procédons ensuite à l'ajout de l'eau d'une manière successive de façon à homogénéiser le mélange.

La quantité d'eau fixée est de 50 ml.

III - ANALYSE DES DIFFERENTES PROPRIETES DES FORMULATIONS
PREPAREES ET ETUDE DE L'INFLUENCE DU % STPP ET MA.

III.1 - Propriétés Physiques.

Pouvoir Mouillant.

Methode : DIN 52 901.

Norme : AFNOR T 73 - 406.

1 - Objet et domaine d'application.

Cette norme a pour objet de définir la méthode de mesure du Pouvoir mouillant d'un agent de surface, applicable à tous les agents de surface, quelque soit leur caractère ionique. Elle est toutefois plus spécialement destinée à fournir des indications concernant leur pouvoir mouillant vis à vis d'un tissu de coton.

2 - Principe :

Détermination graphique de la concentration de la solution d'un agent de surface telle qu'un disque de coton écri placé au sein de cette solution, commence à s'enfoncer après un certain temps que l'on fixera par ailleurs.

3° - Appareillage :

3.1. Appareillage d'essai (Voi figure : a).

3.2. Matériel accessoire utilisé pour l'essai.

- Chronomètre au dixième de seconde.
- Matériel courant de laboratoire.
- Fioles jaugées à col lisse.
- Pipettes graduées de 5 et 10 ml de capacité.
- Thermomètre de précision, gradué à 1°C.

3.3. Nettoyage de l'Appareil :

La parfaite propreté du matériel utilisé conditionne dans une certaine mesure, la bonne réussite de l'essai.

3.4. - Tissu :

La nature et les caractéristiques du tissu dans lequel seront découpés des disques utilisés pour cette essai sont les facteur déterminants

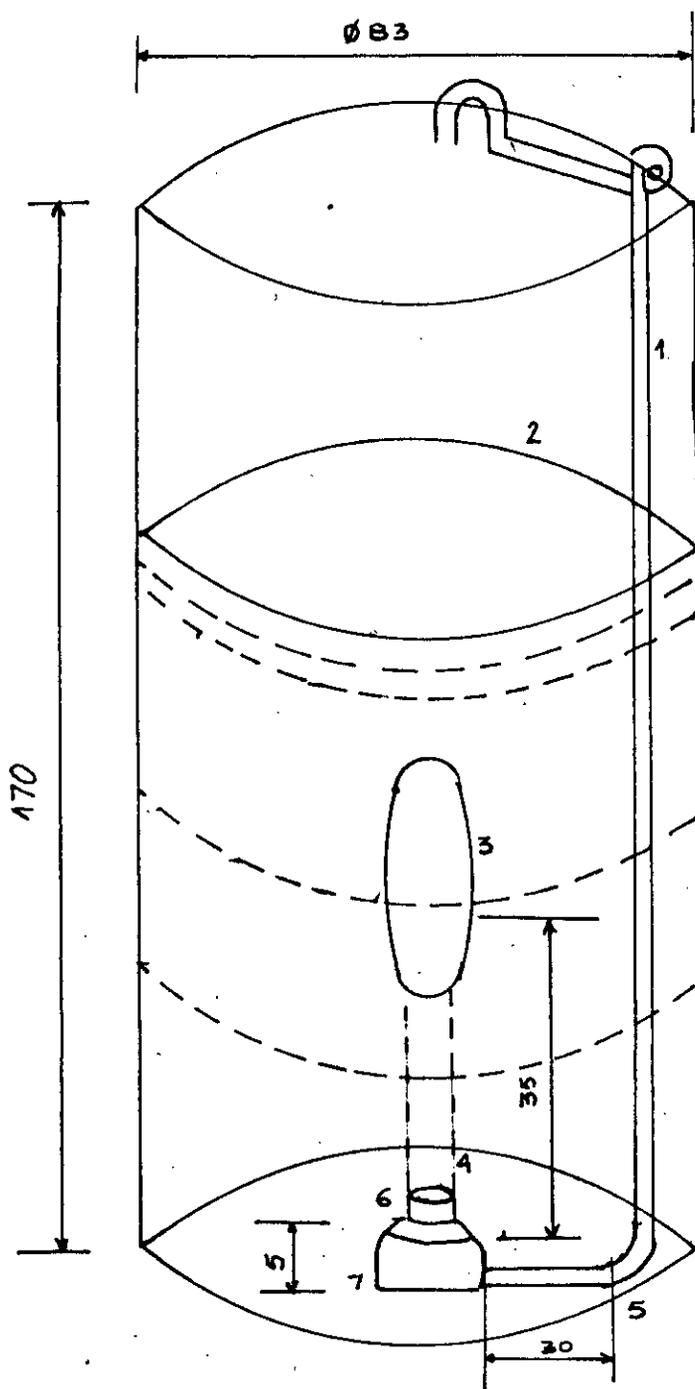


Figure: 2

Examen du Pouvoir mouillant d'après DIN53901

1. Fil non corrodable
2. Hauteur de liquide pour 500ml de contenu
3. Disque mouillé ϕ 35.
4. fil de perlon.
5. Marque de mesure
6. Bouchon de caoutchouc.
7. Baque avec perforation conique de 4mm.

pour obtenir une reproductibilité satisfaisante des essais. Le tissu utilisé dans notre cas est défini par les indications ci-dessous.

- Toile de coton (50 % coton, 50 % polyester).
- Masse au mètre carré : 139,67g
- Diamètre de la rondelle : 3.5 cm.
- Rondelle fixée à un fil de perlon.

4° - MODE OPERATOIRE :

4.1. - Préparation des Solutions :

- Préparation d'une solution mère d'agent tensio-actif de 20g/l et conservation de celle-ci à $20^{\circ} \text{C} \pm 2^{\circ} \text{C}$, jusqu'au moment de l'essai; L'âge de la solution au moment de la mesure doit être supérieur à quinze minutes, mais inférieur à deux heures.
- A partir de cette solution nous prélevons différents volumes pour préparer des concentrations citées dans le tableau des résultats.

4.2. - Préparation des disques de tissu.

A l'aide des ciseaux préalablement bien nettoyés, on découpe des disques de 30 mm de diamètre dans le tissu de coton écri, il est très important d'avoir tout les objets de contact et les mains propres afin de ne pas perturber les mesures par la présence de matière grasses. Eviter la transpiration des doigts à la surface du tissu.

4.3. - Remplissage du Becher de Mesure.

Au cours de ces manipulations, afin d'éviter la formation de mousse gênante, il est recommandé de laisser couler la solution d'essai le long de la paroi intérieure des récipients.

Eventuellement débarrasser la surface de la solution de la mousse formée dans le b cher de mesure, à l'aide d'un papier-filtre.

4.4. - M e s u r e .

- Vérifier la température de la solution à l'aide du thermomètre.
- A l'aide d'un guide d'immersion, placer dans la position verticale un disque de coton écri.

4.5. - a - Mesure Proprement Dite.

Introduire rapidement le dispositif d'immersion dans la solution en y entrainant le disque de coton et en déclenchant le chronomètre au moment où la partie intérieure du disque touche la surface de la solution

déposer le dispositif d'immersion sur le bord du becher.

Le temps de mouillage est mesuré par l'intervalle qui sépare le moment où le disque est introduit dans la solution et celui où le disque commence à s'enfoncer.

Répéter la mesure dix fois de suite en utilisant la même solution et en prenant la précaution de retirer le disque de coton de la solution après chaque mesure.

La moyenne arithmétique des dix mesures indique le temps de mouillage correspondant à la concentration examinée.

4. 5. - b - Tracé de la Courbe :

Effectuer des mesures avec des solutions à différentes concentrations, afin d'encadrer le temps de mesure de la mouillabilité. Des temps supérieurs à deux cents secondes ne peuvent être pris en considération. Construire la courbe ; Temps de mouillage/ Concentration sur papier à tracés logarithmiques.

5° - EXPRESSION DES RESULTATS :

Determiner par interpolation de la courbe, la concentration en agent de surface pour laquelle le temps de mouillage serait de 100s.

Remarques :

- Température de l'essai est de $20^{\circ} \text{C} \pm 2^{\circ} \text{C}$.
- La dureté de l'eau 570 mg/l (dureté déterminée précédemment).
- On a choisit un temps pour lequel on determine la concentration qui donne la mouillabilité différente de celle indiquée par la Norme, puisque notre objectif est de comparer la mouillabilité des différentes formulation donc le but assigné par notre étude est juste une comparaison et notre tissu ne répond pas aux spécifications données par la Norme.

* Spécification donnée par la Norme pour le Tissu.

- Masse par metre carré : 300gr, alors que notre tissu est beaucoup plus léger, d'où un temps de mouillage choisit est de 25 s.

Résultats Expérimentaux.

TABLEAU I.

10 % M A - 30 % S.T.P.P.

Essai n°	C (g/l)						
	0.06	0.1	0.2	0.4	0.8	1.2	1.6
1	73.7	57.4	37.8	26.8	18.4	15.4	13.9
2	75.9	56.9	41.5	28.4	17.2	14.9	13.4
3	73.5	60.2	39.6	27.2	19.2	15.0	13.8
4	74.6	60.5	40.3	26.9	17.6	16.6	12.3
5	76.4	58.2	37.9	27.2	18.6	14.8	14.2
6	71.6	56.8	38.9	27.5	19.5	15.6	14.1
7	75.2	57.5	40.2	26.5	20.4	15.3	11
8	74.5	50.6	39.5	28.4	19.1	14.6	12.1
MOYENNE	74.43	57.26	39.46	27.36	18.75	15.28	13.1

Pour chaque manipulation plusieurs essais sont faits et la moyenne est retenue.

TABLEAU II.

10 % M A - 40 % S.T.P.P.

C (g/l)	0.06	0.1	0.2	0.4	0.8	1.2	1.6
t (s).	66.33	53.49	43.63	33.45	29.85	21.38	18.86

TABLEAU III.

10 % M A - 50 % S.T.P.P.

C (g/l)	0.06	0.1	0.2	0.4	0.8	1.2	1.6
t (s)	64.4	63.28	40.44	33.78	28.64	25.16	23.57

TABLEAU IV.

20 % M.A. - 30 % S.T.P.P.

C (g/l)	0.06	0.10	0.20	0.40	0.80	1.20	1.60
T (s).	53.61	48.75	34.8	25.93	18.45	14.88	12.96

TABLEAU V.

20 % M A - 40 % S.T.P.P.

C (g/l)	0.06	0.10	0.20	0.40	0.80	1.20	1.60
T (s)	58.39	53.59	42.23	26.84	17.19	13.46	11.0

TABLEAU VI.

20 % M.A. - 50 % S.T.P.P.

C (g/l)	0.06	0.10	0.20	0.40	0.80	1.20	1.60
T (s).	68.73	52.66	36.06	24.9	17.01	15.49	13.70

TABLEAU VII.

30 % M.A. - 30 % S.T.P.P.

C (g/l)	0.06	0.10	0.20	0.40	0.80	1.20	1.60
T (s)	62.62	50.74	36.00	27.35	15.83	10.95	8.41

TABLEAU VIII.

30 % M.A. - 30 % S.T.P.P

C (g/l)	0.06	0.10	0.20	0.40	0.80	1.20	1.60
T (s)	77.88	58.59	38.18	25.66	17.06	12.15	9.91

TABLEAU IX.

30 % M.A. - 50 % - S.T.P.P.

C (g/l)	0.06	0.10	0.20	0.40	0.80	1.20	1.60
T (s).	73.71	62.5	39.84	21.01	13.29	10.90	8.01

Détermination Graphique de la Mouillabilité.

La mouillabilité dans notre étude est définie par la concentration extrapolée en grammes par litre (g/l) qui correspond à une durée de mouillage de 25 s.

* 30 % S.T.P.P.

% M.A.	10	20	30
C (g/l).	0.468	0.393	0.346

* 40 % S.T.P.P.

% M.A.	10	20	30
C (g/l).	0.790	0.397	0.374

*
* 50 % S.T.P.P.

% M.A.	10	20	30
C(g/l).	1.24	0.40	0.33

INTERPRETATIONS ET COMMENTAIRES :

- Le Pouvoir Mouillant ainsi que la relation existante entre l'effet mouillant et la température sont régis par la constitution de produit.

Pour cela nous avons pensé à travailler pour cette propriété physique à température constante et varier la composition de nos échantillons, ainsi nous avons voulu trouver l'effet du pourcentage en matière active et l'effet du S.T.P.P. sur le Pouvoir Mouillant d'un agent tensio-actif. Nous sommes arrivés aux résultats donnés sur les tableaux (I à IX). Comme la méthode est basée sur une détermina-
graphique, nous avons procédé au tracé : $\text{Lnt} = f(\text{LnC})$.

où

C : Est la concentration de nos échantillons (g/l).

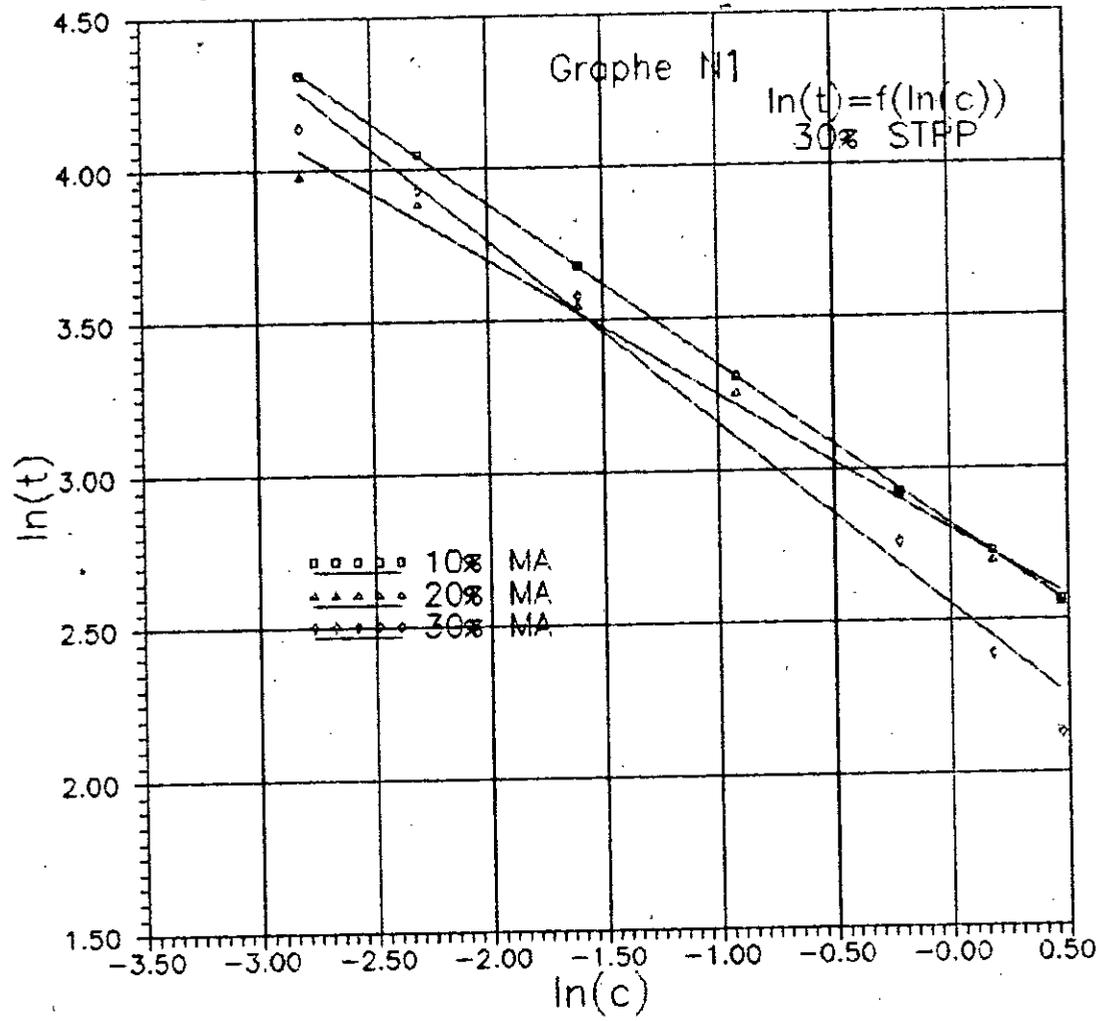
t : Temps moyen de diverses concentrations de mouillant.

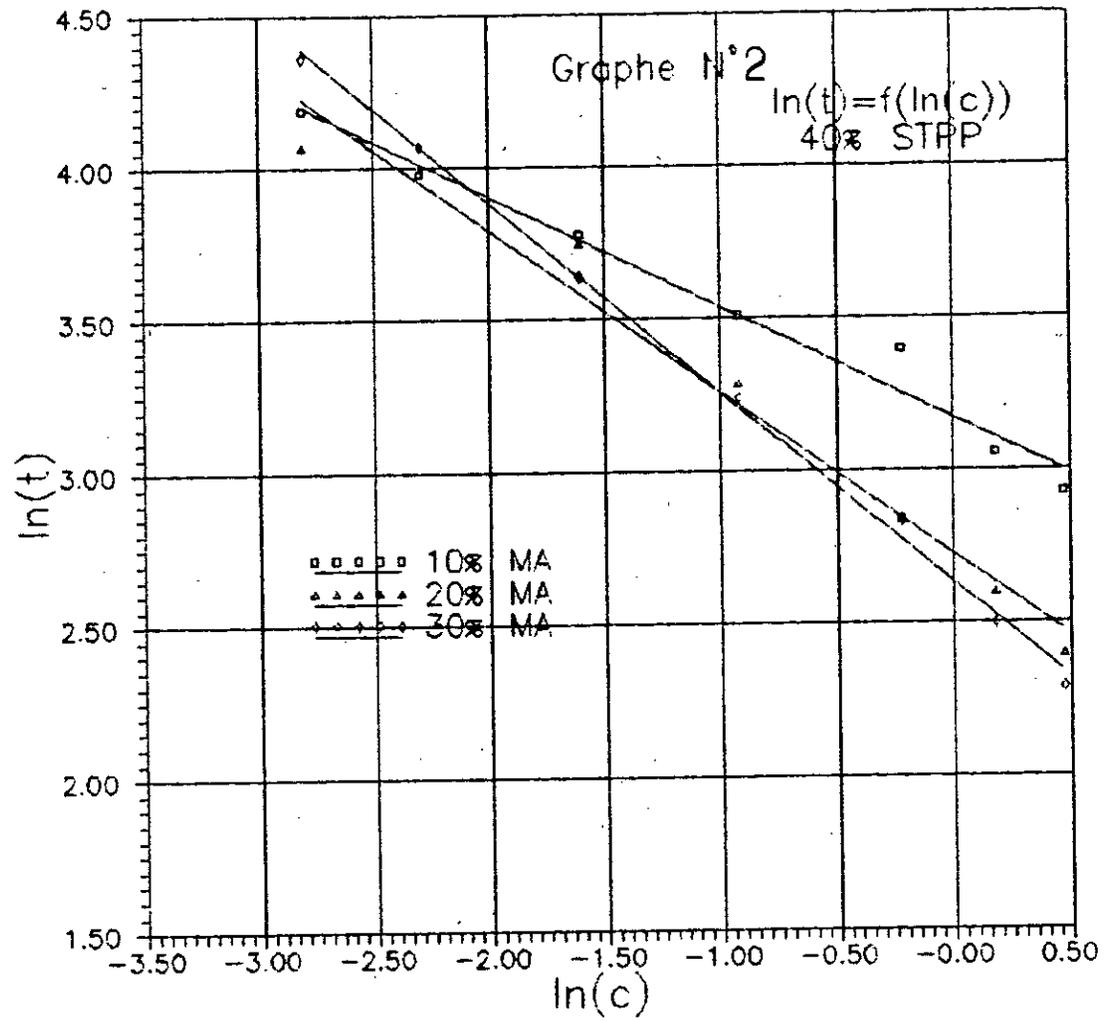
Les Graphes (1), (2) et (3) montrent que les allures sont linéaires, cela suggère que dans nos conditions d'essai, le mouillage n'est pas compliqué et rappelle le mouillage d'une surface plane hydrophobe par un liquide ; Néanmoins les droites présentent une zone de concentration comprise entre 0.09 et 0.23 g/l pour laquelle il existe un croisement qui pourrait correspondre à une incertitude expérimentale qu'on ne peut expliquer, vu la complexité des différents paramètres pouvant influencer le mécanisme de mouillage.

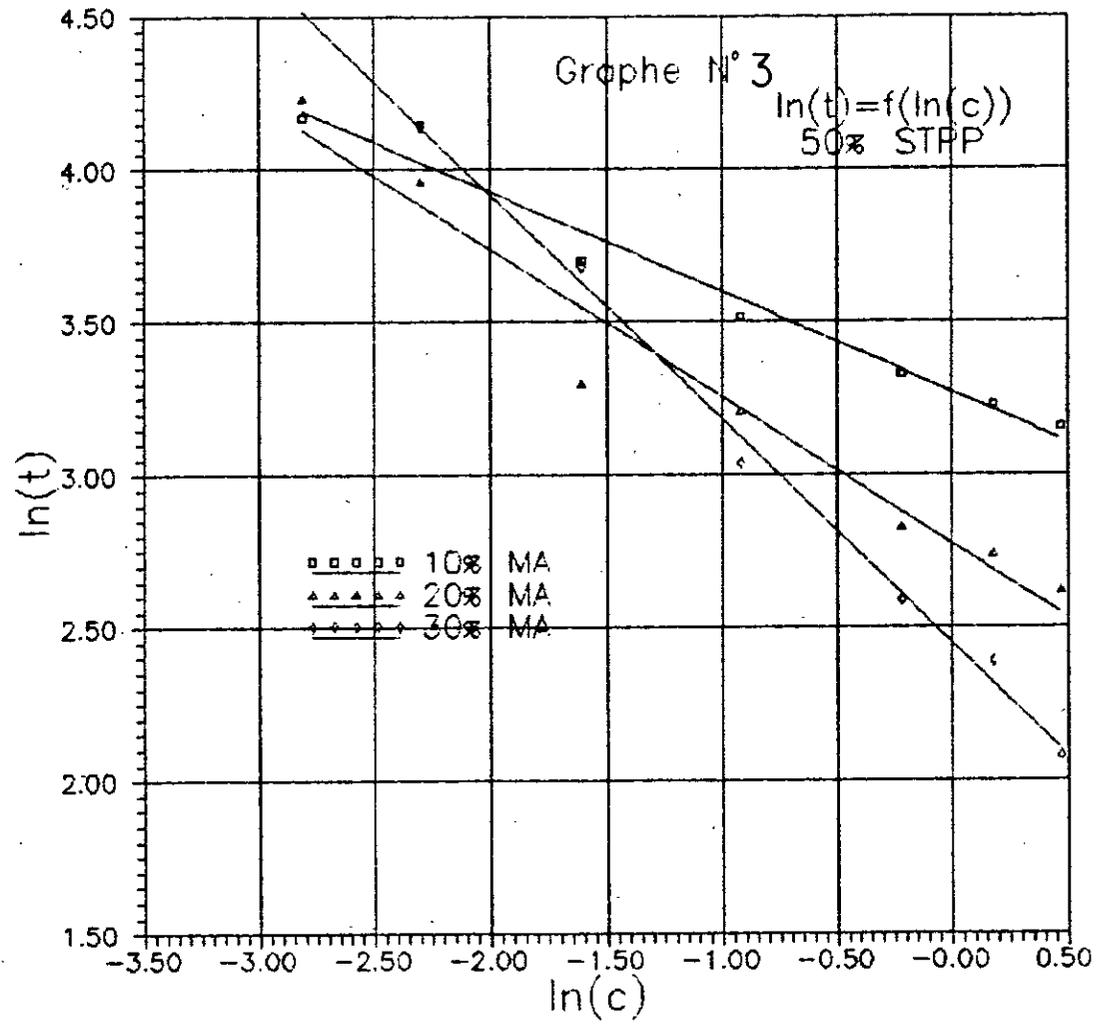
Aussi nous avons constaté que les essais étaient tout à fait reproductibles entre certaines limites du temps d'immersion :

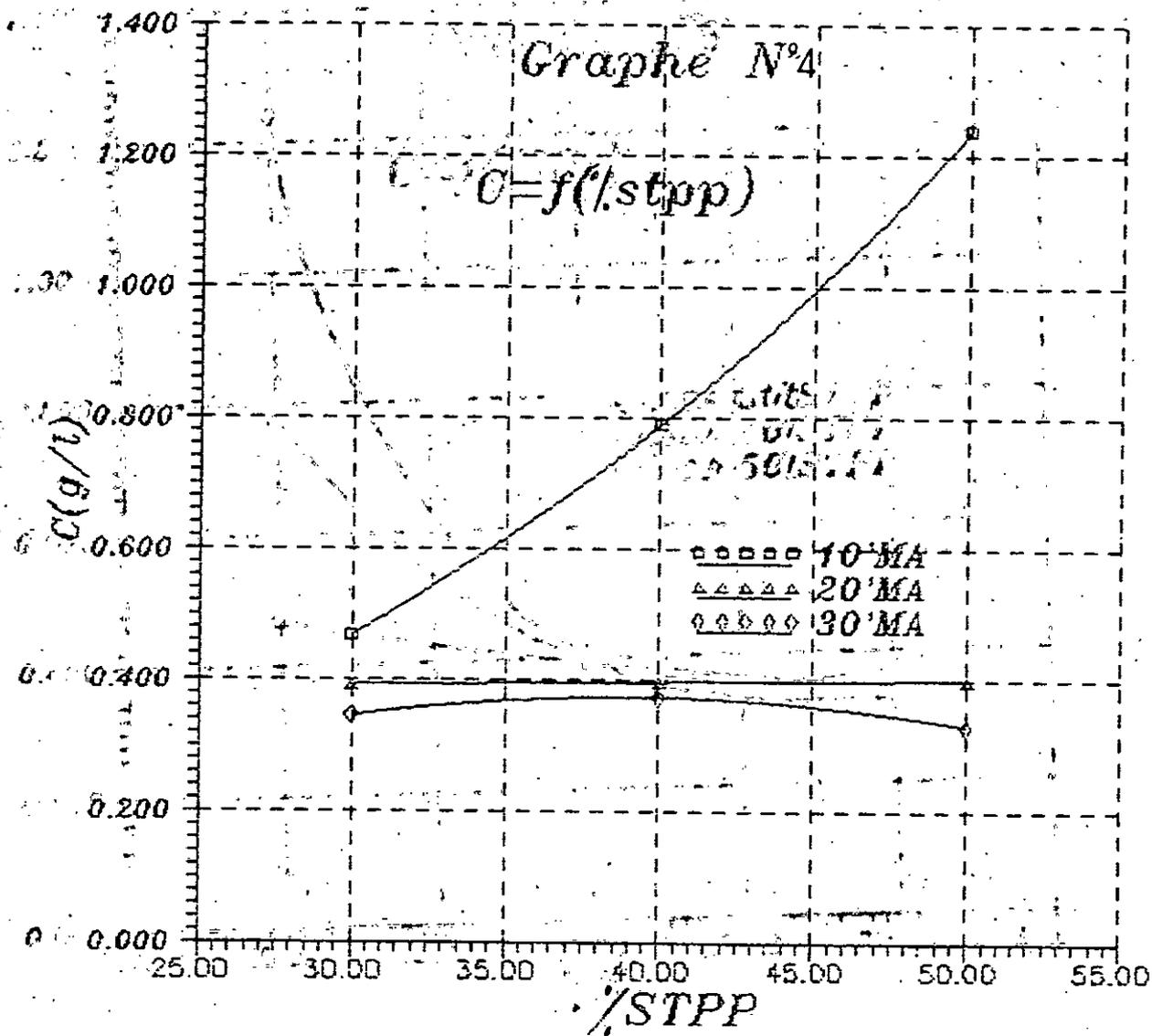
Au dessus de 5 secondes, la mesure du temps était évidemment imprécise, au dessus de 50 minutes, les mesures étaient difficilement reproductibles et le tissu chute d'une manière assez compliqué à distinguer.

Cela nous a mené à plusieurs essais pour les petites concentrations d'où un autre problème qui se pose : Ce dernier se manifeste par un appauvrissement de la solution en produit mouillant par suite de l'adsorption sur le coton après une utilisation prolongée du bain pour le mouillage d'une série de disques de coton.









Un autre facteur pouvant influencer nos essais est la formation de bulles d'air sur le tissu empêchant les molécules de détergent de passer au tissu.

INFLUENCE DU S.T.P.P. ET DU POURCENTAGE EN MATIERE ACTIVE SUR LE POUVOIR MOUILLANT.

Une détermination Graphique de la mouillabilité définit par la concentration extrapolée en (g/l) qui correspond à une durée de mouillage de 25 secondes montre que :

* A pourcentage en S.T.P.P constant et à pourcentage en matière active variant de 10 à 30 %, nous avons une diminution de la concentration qui donne le mouillage et donc une augmentation de la mouillabilité, cela s'explique par l'activité interfaciale qui est beaucoup plus importante aux grands % M.A.

(La mouillabilité est inversement proportionnelle à la concentration de mouillage).

* Alors qu'une augmentation en matière active favorise le Pouvoir mouillant, le S.T.P.P, lui augmente en défavorisant ce dernier.

* L'influence du S.T.P.P. sur le pouvoir mouillant n'est pas vraiment marquée à 20 et 30 % en matière active par contre l'influence se fait ressentir à 10 % en matière active, comme le montre le Graphe n° 4 :
 $C = f (\% \text{ S.T.P.P.})$.

% M A.	10			20			30		
% S.T.P.P.	30	40	50	30	40	50	30	40	50
Rapport $\frac{\% \text{STPP}}{\% \text{MA.}}$	3	4	5	1.5	2	2.5	1	1.33	1.66
Mouillabilité.	Diminue.			Constante			Constante.		

Nous voyons que quand le rapport = $\frac{\% \text{ S T P P}}{\% \text{ M A.}}$ est compris entre 1 et

2.5 l'influence n'est pas marquée, dès que le rapport dépasse 3 la variation du S.T.P.P se manifeste par une diminution de la mouillabilité et cela pour un pourcentage en matière active relativement faible.

* Nous pouvons lier l'influence négative du S.T.P.P sur le pouvoir mouillant au phénomène d'association de masse, car en fait le STPP intervient dans une formulation comme agent séquestrant (ou complexant) des ions Ca^{++} et Mg^{++} se trouvant dans l'eau dure utilisée dans la manipulation faite de manque d'eau distillée, et cela pourrait agir sur le mécanisme de mouillabilité d'une manière défavorable, aussi le STPP ramolit les dépôts et les disperse sous forme pseudo-Colloïdale.

* Les Graphe N°2 $C = f (\% M A)$.

Montre qu'à 20 % en matière active, nous pouvons confondre les pourcentage en STPP puisqu'ils donnent la même mouillabilité au delà de ce pourcentage on obtient un palier.

C o n c l u s i o n :

Dans le but d'utiliser un tensio-actif destiné pour sa propriété d'agent mouillant, nous pouvons choisir un pourcentage de 30 % MA et cela à n'importe quel pourcentage en STPP tel que montré dans nos résultats car en fait la mouillabilité n'est pas influencée par la présence du STPP pour ce pourcentage en matière active. Mais si nous voulons optimiser la matière active nous préconisons 20 % MA puisque, cela donne à peu près la même mouillabilité quel que soit le pourcentage en S.T.P.P.

Détermination de la Dureté de l'Eau :

- Principe :

Il s'agit du dosage simultané du calcium et du magnésium (23)

- Réactifs :

Solution d'E.D.T.A.

Dissoudre 3.721 g de sel disodique de l'acide éthylène diamine tétracétique dans un litre d'eau distillée.

- Solution tampon à $\text{pH} = 10$.
- Solution noir d'ériochrome (Indicateur).
- Solution de bleu d'ériochrome (Indicateur).
- Solution d'hydroxyde de sodium (1 N).
- Solution d'acide chlorhydrique (1 N).

- Mode Opératoire :

Ajouter à l'échantillon à analyser 3 ml de solution d'hydroxyde de sodium puis quelques gouttes de solution de bleu d'ériochrome. Verser la quantité nécessaire d'E.D.T.A. pour le virage au violet. Noter cette quantité (V_1).

Ajouter 3.2 ml d'acide chlorhydrique (1N) et ajouter durant une minute jusqu'à parfaite dissolution du précipité magnésien verser 5 ml de la solution tampon et une goutte de solution de noir d'ériochrome. Bien mélanger. Mettre la quantité d'E. D. T. A nécessaire au virage au bleu. Noter cette quantité (V_2).

- Expression des Résultats :

La dureté totale, exprimée en (CaCO_3 (mg/l) est donnée par la quantité

$$= \frac{(V_1 + V_2) \times 100}{50}$$

L'expérience réalisée a donné : $\bar{V}_1 = 18,5 \text{ ml.}$

$$\bar{V}_2 = 10 \text{ ml.}$$

La dureté de l'eau de ville utilisée, est donc de :

$$\frac{(18,5 + 10) \times 1000}{50} = 570 \text{ mg/l.}$$

Soit : 570 PPM.

- Pouvoir Moussant :

Norme ISO 696 - 1969

Norme AFNOR T 73 - 404

1 - Objet et domaine d'application :

La Norme définit une méthode de mesure du pouvoir moussant d'un agent de surface, cette méthode est applicable à tous les agents de surface.

2 - Principe :

Mesure du volume de mousse obtenue après la chute d'une hauteur de 450 mm de 500 ml d'une solution d'un agent de surface sur une surface liquide de la même solution.

3 - Appareillage :

3.1. - Appareil d'Essai.

a - Constitution de l'appareil.

- . Une ampoule à décanter d'un litre de capacité.
- . Une éprouvette graduée d'un litre de capacité.
- . Un support constitué par une tige verticale suffisamment longue pour permettre la fixation de l'ampoule à décanter et de l'éprouvette graduée.
- . Un tube de montage en acier.

b - Nettoyage de l'Appareil.

- . La parfaite propreté de l'appareil est essentielle à la bonne réussite de l'essai.
- . Laisser avant les essais et si possible pendant une nuit toute la verrerie au contact du mélange sulfo-chromique. Rincer alors la verrerie d'abord à l'eau jusqu'à disparition de toute trace d'acide, puis avec une petite quantité de la solution soumise à l'essai. Entre chaque mesure, pour un même produit, rincer simplement l'appareil avec la solution à étudier

3.2. Matériel Courant de Laboratoire :

- . Eprouvette graduée de 500 ml.
- . Eprouvette graduée ou pipette de 50 ml.
- . Fiole jaugée de 1000 ml.
- . Becher.

4. - Préparation d'une solution :

Préparer une solution de 2.5 g/l avec de l'eau, dont la dureté a été donnée au paravant portée préalablement à 50° C.

Ce mélange doit être fait doucement pour éviter la formation de mousse. Conserver la solution à $50^{\circ} \text{C} \pm 2^{\circ} \text{C}$, sans agitation, jusqu'au moment de l'essai.

L'âge de la solution, au moment de l'essai, doit être supérieur à 30 minutes, mais inférieur à deux heures.

5. Mode Opératoire :

5.1. - Montage de l'appareil (Voir fig b et c).

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

5.1. a_ Régler le thermostat du bain pour amener la température de ce bain à $50 \pm 2^{\circ} \text{C}$.

5.1.b_ Introduire 50 ml de la solution préparée comme indiqué ci-dessus dans l'éprouvette en faisant glisser le liquide le long des parois, afin qu'aucune mousse ne se forme à la surface.

5.1.c _ Fixer l'ampoule à décanter et régler son support afin que les axes de l'éprouvette et du tube de mesure coïncident et que l'extrémité inférieure du tube de mesure soit à 450 mm au dessus du niveau des 50 ml de solution versés dans l'éprouvette graduée.

5.2. - Remplissage de l'Appareil :

5.2. a - En vue de la première mesure, introduire une partie de la solution d'essai dans l'ampoule à décanter jusqu'au trait de 150 mm, Dans ce but, plonger la partie inférieure du tube de mesure dans une partie de la solution d'essai maintenue à $50 \pm 2^{\circ} \text{C}$, et contenue dans un béccher, et aspirer le liquide à l'aide d'un système approprié adapté à la partie supérieure de l'ampoule à décanter. Le petit béccher est maintenue sous l'ampoule jusqu'au moment de la mesure.

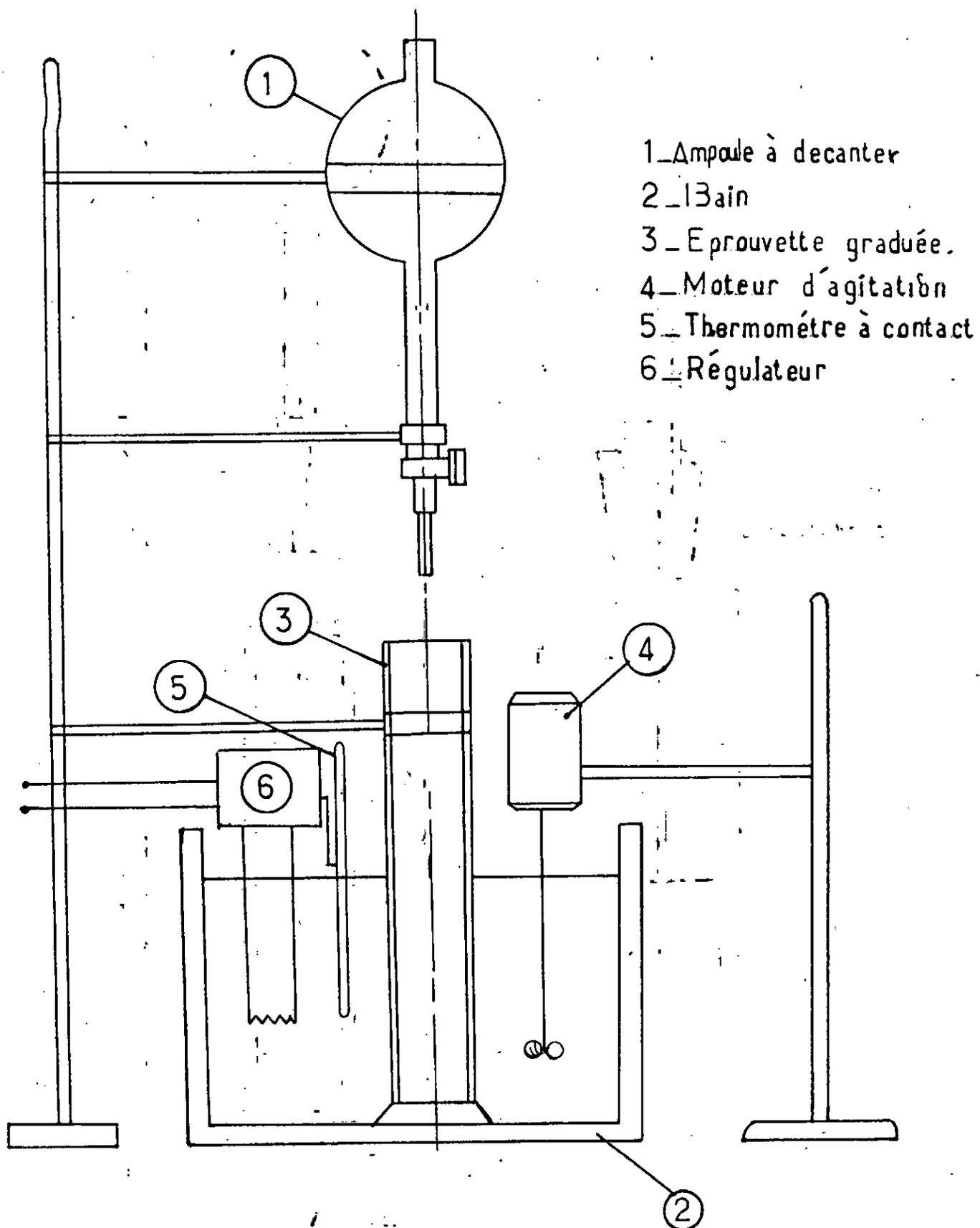


Figure: b = SCHEMA DU MONTAGE

Pour compléter le remplissage, verser dans l'ampoule à décanter, doucement, afin d'éviter la formation de mousse, 500 ml de la solution d'essai maintenue à $50 \pm 2^\circ \text{C}$ à l'aide de l'éprouvette graduée de 500 ml. Le remplissage peut être réalisé en utilisant un entonnoir spécial appuyé sur la paroi intérieure de l'ampoule à décanter.

5.2.b - Pour les mesures suivantes, vider l'ampoule à décanter jusqu'à une hauteur de 1 à 2 cm au dessus du robinet. Placer le petit becher rempli de solution d'essai maintenu à $50 \pm 2^\circ \text{C}$ sous l'ampoule comme précédemment.

6 - Mesure :

Laisser couler la solution en une seule fois jusqu'à ce que le niveau arrive au trait 150 mm.

Noter les temps d'écoulement (toute mesure dont le temps d'écoulement s'écarte de plus de 5 % de la moyenne arithmétique. Les temps d'écoulement relevés doit être annulée).

Mesurer exactement le volume de mousse et uniquement de mousse 30 secondes, 3 minutes et 5 minutes après arrêt de l'écoulement. Si le niveau supérieur de la mousse présente une dépression au centre, prendre comme lecture la moyenne arithmétique entre le centre et les bords.

Répéter la mesure dix fois et prendre la moyenne arithmétique.

7 - Expression des Résultats :

On exprime les résultats en ml de mousse formée, 30 secondes, 3 minutes, et 5 minutes après arrêt de l'écoulement.

Les résultats sont portés sur les tableaux de (I) à (III).

Remarques :

- Chaque volume mentionné au tableau est la moyenne de deux volumes ; l'un est le volume lu au niveau des parois de l'éprouvette, l'autre est le volume lu au niveau de la dépression présente au centre de la mousse formée.

- La température a été maintenue à 50°C pendant toute la durée des expériences.

- Après quelques essais pour la recherche d'une concentration adéquate pour avoir une mousse appréciable,

il apparait que la concentration de 2.5 g de poudre à laver par litre donne le meilleur résultat, cette concentration étant par ailleurs voisine ou même inférieure de celle des eaux résiduaires ménagères (25).

- Pour les 3 premières formulations on donne tous les résultats par contre pour les autres on mentionne seulement la moyenne.

Mde Opératoire pour l'étude de la cinétique de mousse.

- On prépare une solution de 2.5g/l de prise d'essai.
- On prélève 100 ml de cette solution et on l'introduit dans un tube de 500 ml de capacité.
- On agite énergétiquement 10 fois.
- On laisse reposer

Mesure :

Après 2 mn on prend la hauteur de la mousse ensuite après chaque heure on prend la hauteur constatée.

Les résultats sont portés sur le tableau V.

Remarque :

- Les trois formulations sont étudiées en même temps en procédant de la même manière.
- Nous travaillons à température ambiante.

TABLEAU - I.

10 % M.A.

% STPP	30				40				50			
	t (s)	V ₁ (ml)	V ₂ (ml)	V ₃ (ml)	t (s)	V ₁ (ml)	V ₂ (ml)	V ₃ (ml)	t (s)	V ₁ (ml)	V ₂ (ml)	V ₃ (ml)
N° 1	123	275	267	266	117	262	256	252	122	275	272	269
2	121	283	275	272	123	265	255	249	123	276	269	266
3	121	277	273	269	122	263	254	248	122	277	269	267
4	121	282	276	262	120	262	253	252	122	274	266	268
5	121	280	267	270	119	266	259	250	121	275	272	265
6	122	262	274	269	121	263	259	251	122	272	267	269
7	122	282	275	268	122	263	255	253	122	276	270	268
8	121	279	276	274	122	264	261	251	121	275	269	267
9	122	280	274	270	122	264	256	252	121	274	268	266
10	123	280	273	270	122	266	257	253	122	276	269	265
Moyenne	122	280	273	269	121	264	256	251	122	275	269	267

- . t : Représente le temps d'écoulement.
- . V₁ : Représente le volume 30 s après l'arrêt de l'écoulement.
- . V₂ : Représente le volume 3 mn après l'arrêt de l'écoulement.
- . V₃ : Représente le volume 5 mn après l'arrêt de l'écoulement.

% D.D.B.S.Na.	10			20			30		
% S.T.P.P.	30	40	50	30	40	50	30	40	50
V ₁ (ml).	280	264	375	306	300	295	321	307	329
V ₂ (ml)	273	356	269	301	290	288	314	295	321
V ₃ (ml)	269	251	267	298	286	285	309	291	318
$\frac{V_1 - V_2}{V_1} \times 100$	2.5	3.41	2.18	1.63	3.33	2.37	2.18	3.91	2.43
$\frac{V_1 - V_3}{V_1} \times 100$	3.93	4.92	2.91	2.61	4.67	3.38	3.74	5.21	3.31

- 78 -

- T A B L E A U - IV.

- Variation du volume de mousse en fonction du pourcentage en S.T.P.P. à différents pourcentages en matières active (Graphes n°s 4, 5, 6).
- Variation de la perte relative de mousse en fonction du pourcentage en matières active à différents pourcentages en S.T.P.P. (Graphe n° 7).

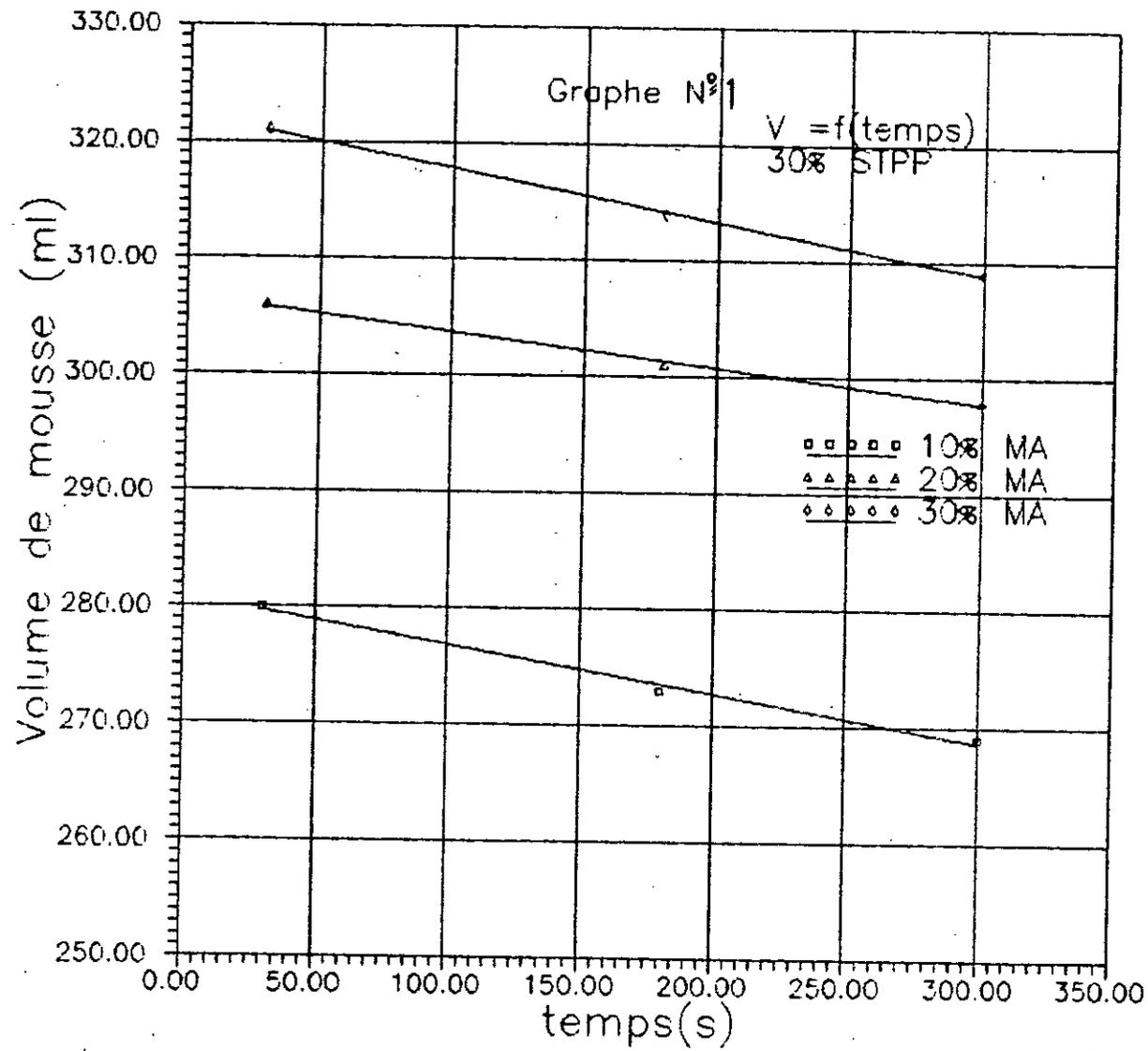
- ETUDE DE LA CINETIQUE DE DEGRADATION DE LA MOUSSE -

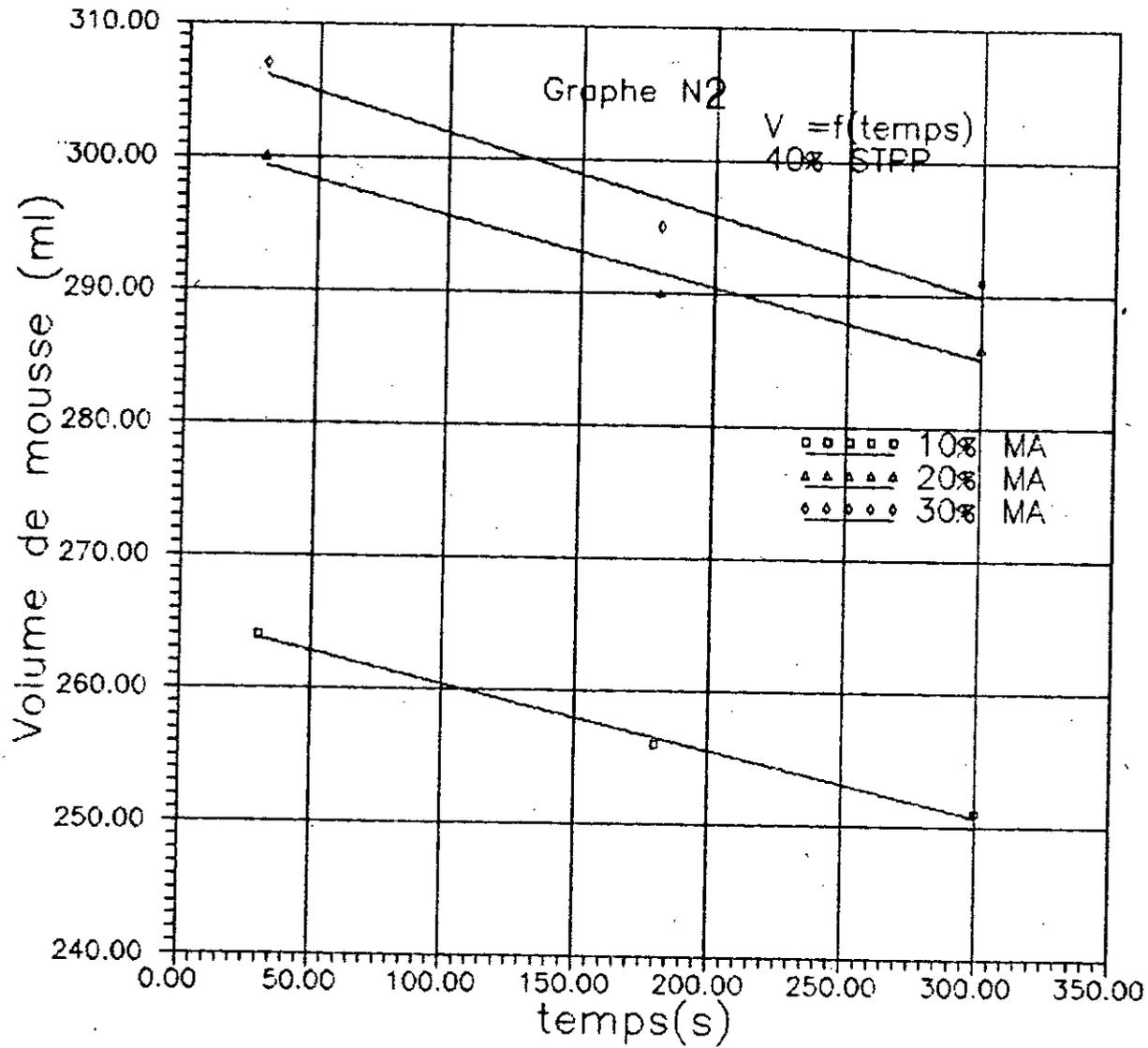
Temps (h).	30 % M.A.	20 % M.A.	10 % M.A.
1	6.2	6.8	6.3
2	2.2	3.95	3.5
3	1.55	2.55	1.7
4	1.2	1.55	1.35
5	1.0	1.3	0.7
6	0.8	1.0	0.6
7	0.6	0.9	0.4
8	0.45	0.7	0.35
9	0.3	0.5	0
10	0	0.3	-

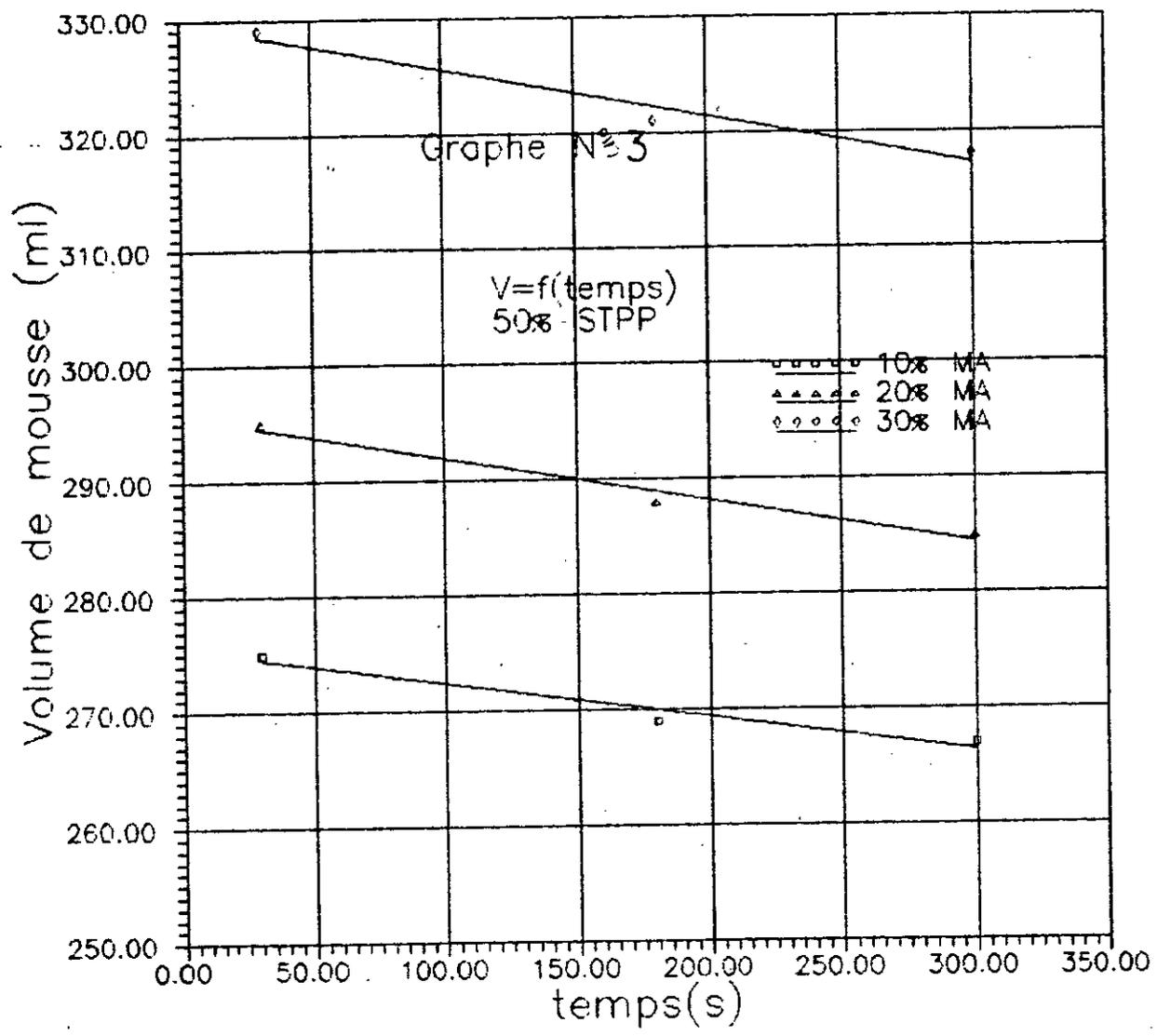
T A B L E A U - Y .

Hauteur de mousse en fonction du temps à pourcentage en S.T.P.P de 30 % pour différents pourcentage en matière active.

(Graphe n°8).







INTERPRETATION ET DISCUSSION :

1° - Stabilité de la Mousse.

Les Graphes numéro 1, 2 et 3 donnant le volume de mousse en fonction du temps $V = f(t)$ à un pourcentage en S.T.P.P constant revelent que :

Nous obtenons des droites dont les équations sont données comme suit :

- à 30 % en S.T.P.P.

* 10 % en matière active

$$V = - 0,043 t + 281,1$$

* 20 % en matière active

$$V = - 0,039 t + 307,2$$

* 30 % en matière active

$$V = - 0,055 t + 321,6$$

- à 40 % en S.T.P.P.

* 10 % en matière active

$$V = - 0,055 t + 265,2$$

* 20 % en matière active

$$V = - 0,056 t + 300,9$$

* 30 % en matière active

$$V = - 0,059 t + 307,8$$

- à 50 % en S.T.P.P.

* 10 % en matière active

$$V = - 0,035 t + 275,7$$

* 20 % en matière active

$$V = - 0,044 t + 296,4$$

* 30 % en matière active

$$V = - 0,048 t + 330$$

• Nous constatons que pour un temps inférieur à 300 s le volume de mousse diminue en fonction du temps d'une façon linéaire.

Si nous posons l'hypothèse que pour $t > 300$ s l'allure est toujours linéaire et cela à un pourcentage en S.T.P.P de 30 % nous aurons alors :

- * 10 % en matière active $V = 0 \Rightarrow t_{\infty} = 1.8 \text{ h.}$
- * 20 % en matière active $V = 0 \Rightarrow t_{\infty} = 2.2 \text{ h.}$
- * 30 % en matière active $V = 0 \Rightarrow t_{\infty} = 2 \text{ h.}$

Ainsi une étude plus poussée sur la Cinétique de la mousse pourra vérifier ces derniers résultats que nous verrons ultérieurement.

— à 30 % S.T.P.P. :

La plus petite pente correspond à 20 % en matière active viennent ensuite respectivement celles de 10 et 30 % en matière active, donc 20 % en matière active donne une mousse la plus stable.

— à 40 % S.T.P.P. :

La plus petite pente correspond à 10 % en matière active viennent en suite respectivement celles de 20 et 30 % en matière active, donc 10 % en matière active donne une mousse la plus stable.

— à 50 % S.T.P.P. :

La plus petite pente correspond à 10 % en matière active viennent ensuite respectivement celles de 20 et 30 % en matière active donc 10 % en matière active donne une mousse la plus stable.

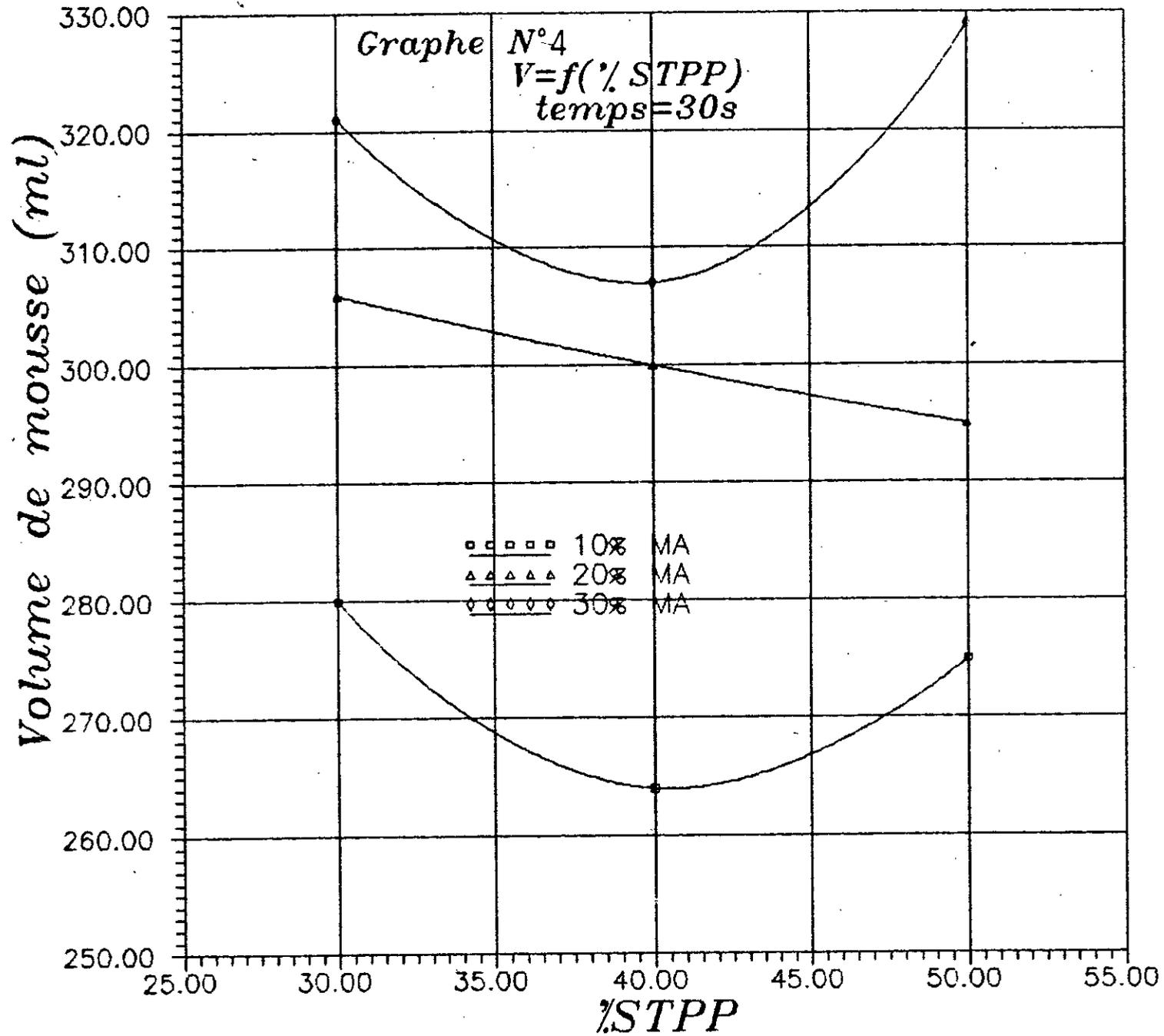
Conclusion : Nous concluons que les formulations qui donnent les meilleures stabilités de mousse sont celles correspondant à :

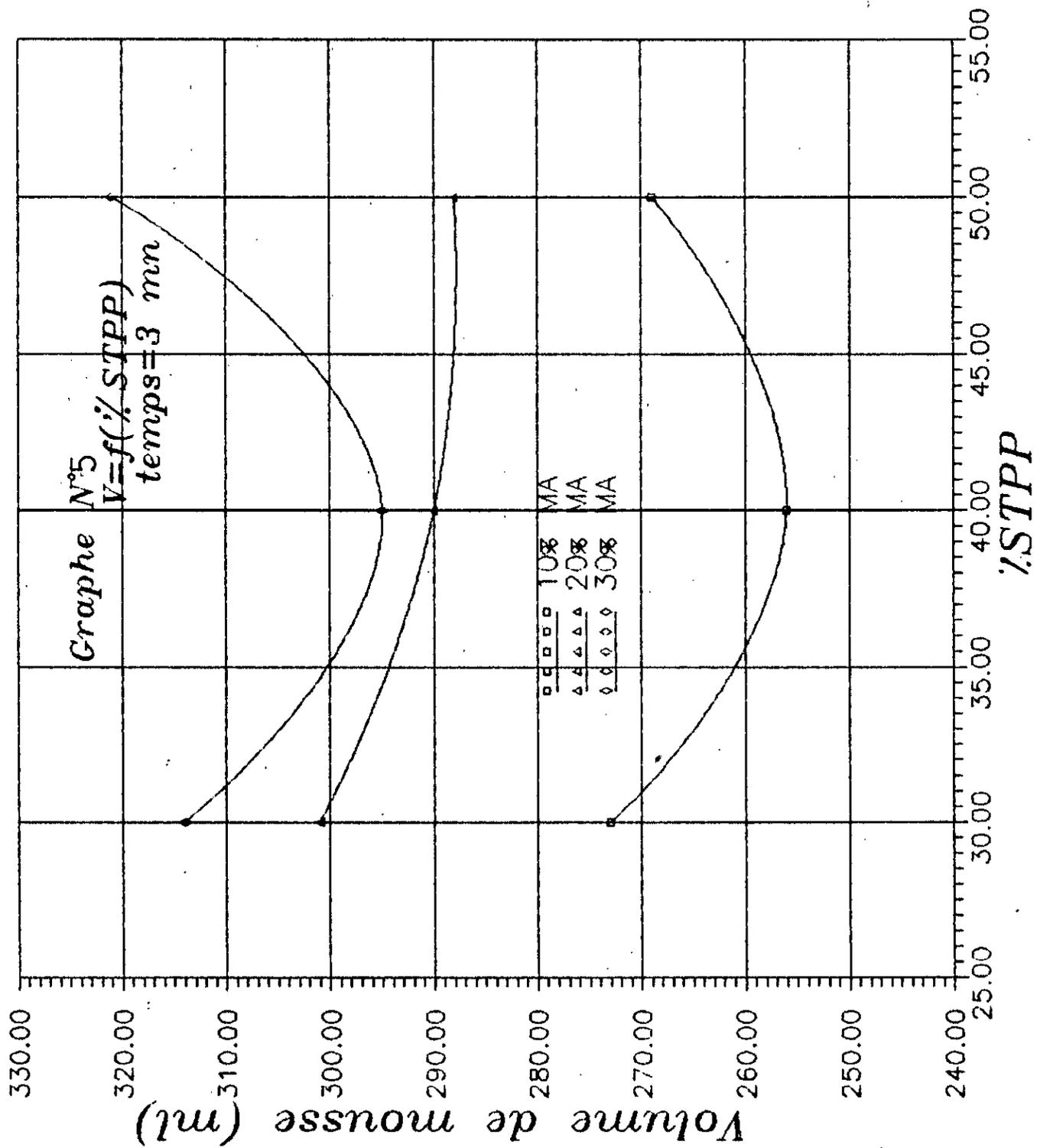
- 30 % S.T.P.P et 20 % en matière active.
- 50 % S.T.P.P et 10 % en matière active

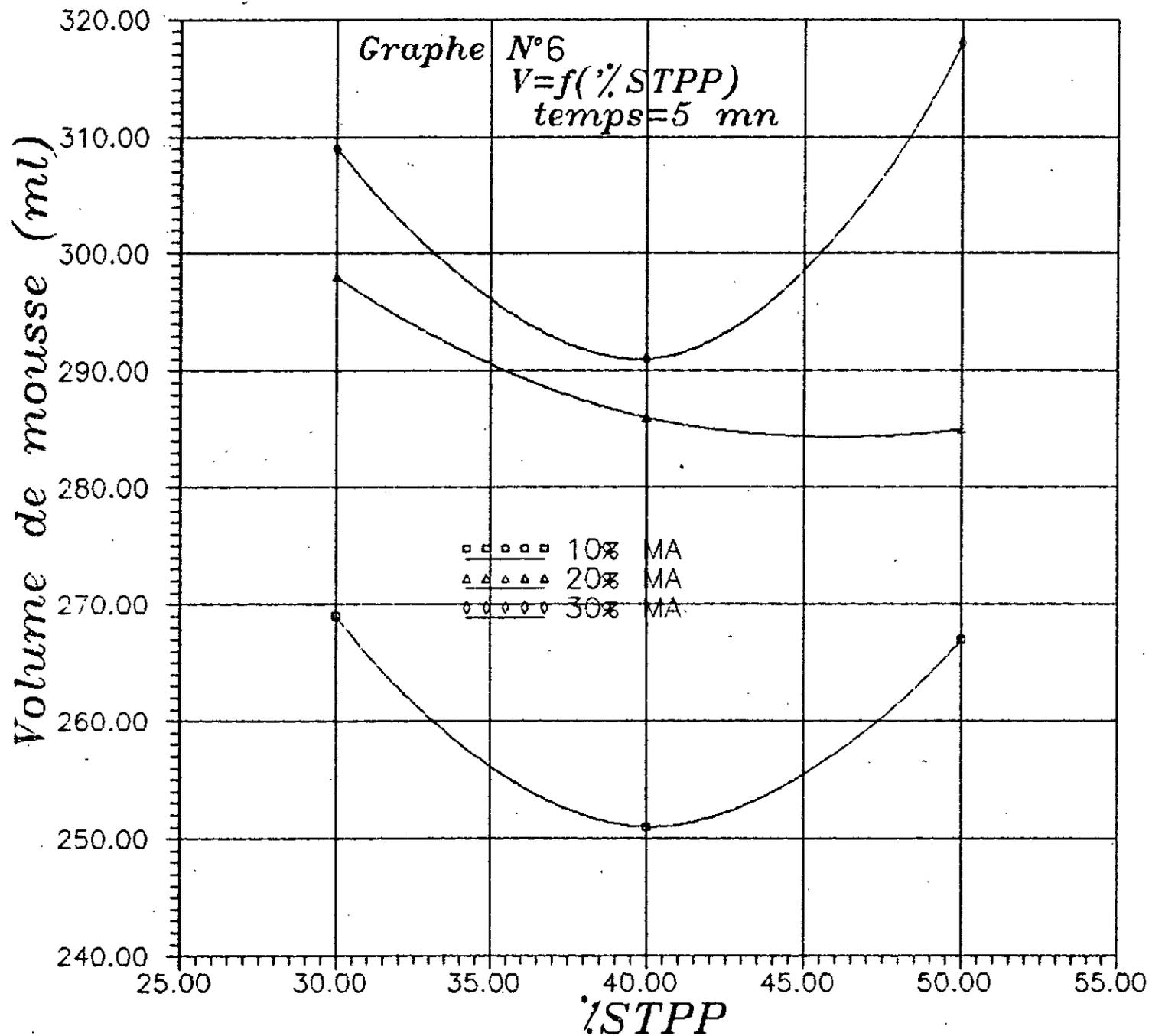
Nous voyons donc que la tension superficielle n'est pas un facteur déterminant pour la stabilité de la mousse puisque 30 % en matière active ne semble pas donner la meilleure stabilité et pourtant c'est celle qui correspond à la meilleure tension superficielle donc la formation de mousse ne semble pas être directement liée à la diminution de la tension superficielle des liquides, mais elle est plus généralement produite lorsque des agents réducteurs de tension sont introduits au sein des liquides.

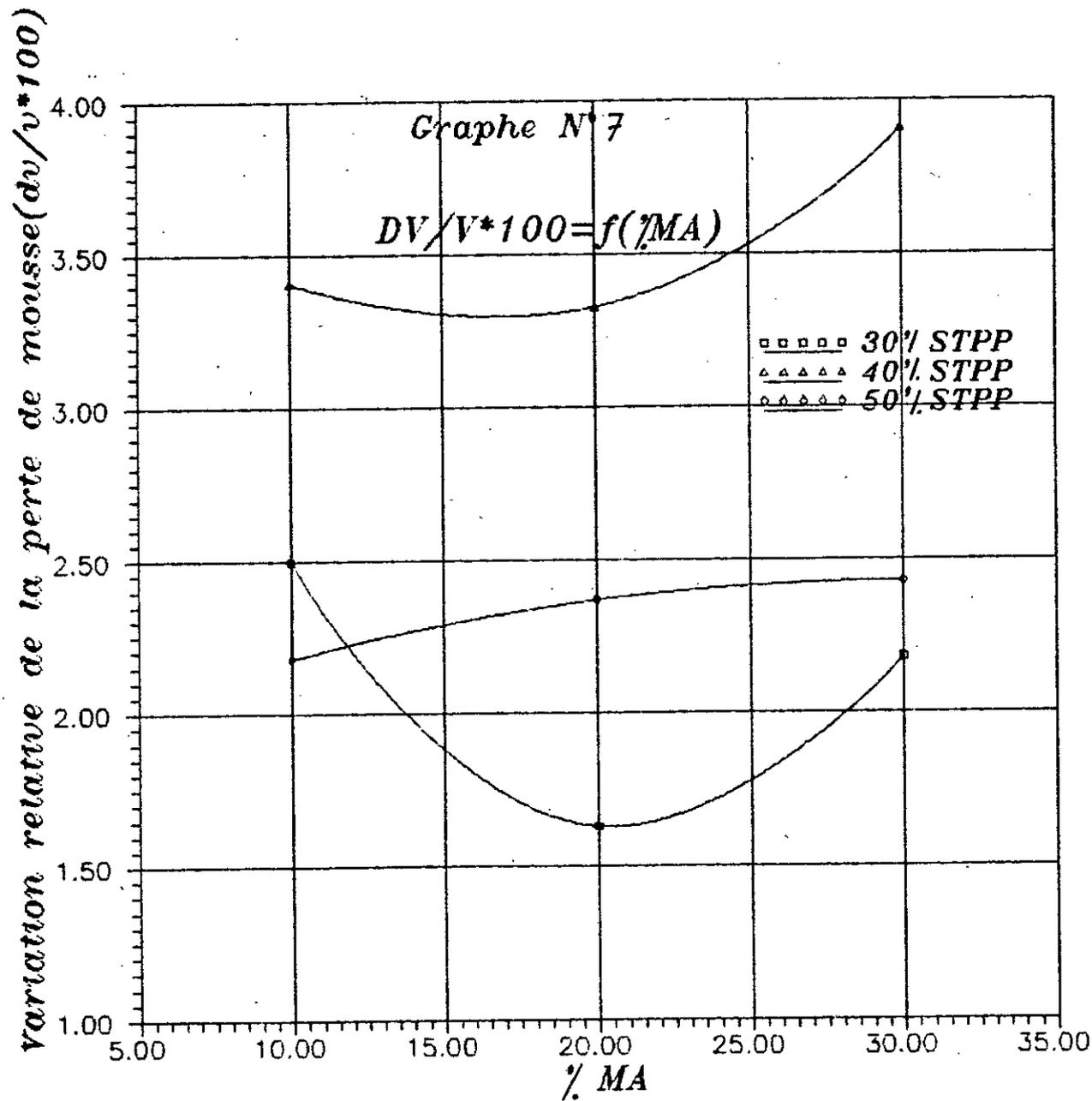
Remarque :

La formation et la Stabilité d'une mousse dépend de l'eau employée. Alors qu'une eau douce donne par agitation avec une solution de savon une mousse importante et persistante, une eau dure ne mousse dans les mêmes conditions qu'après précipitation des sels Ca et Mg sous forme de savons insolubles.

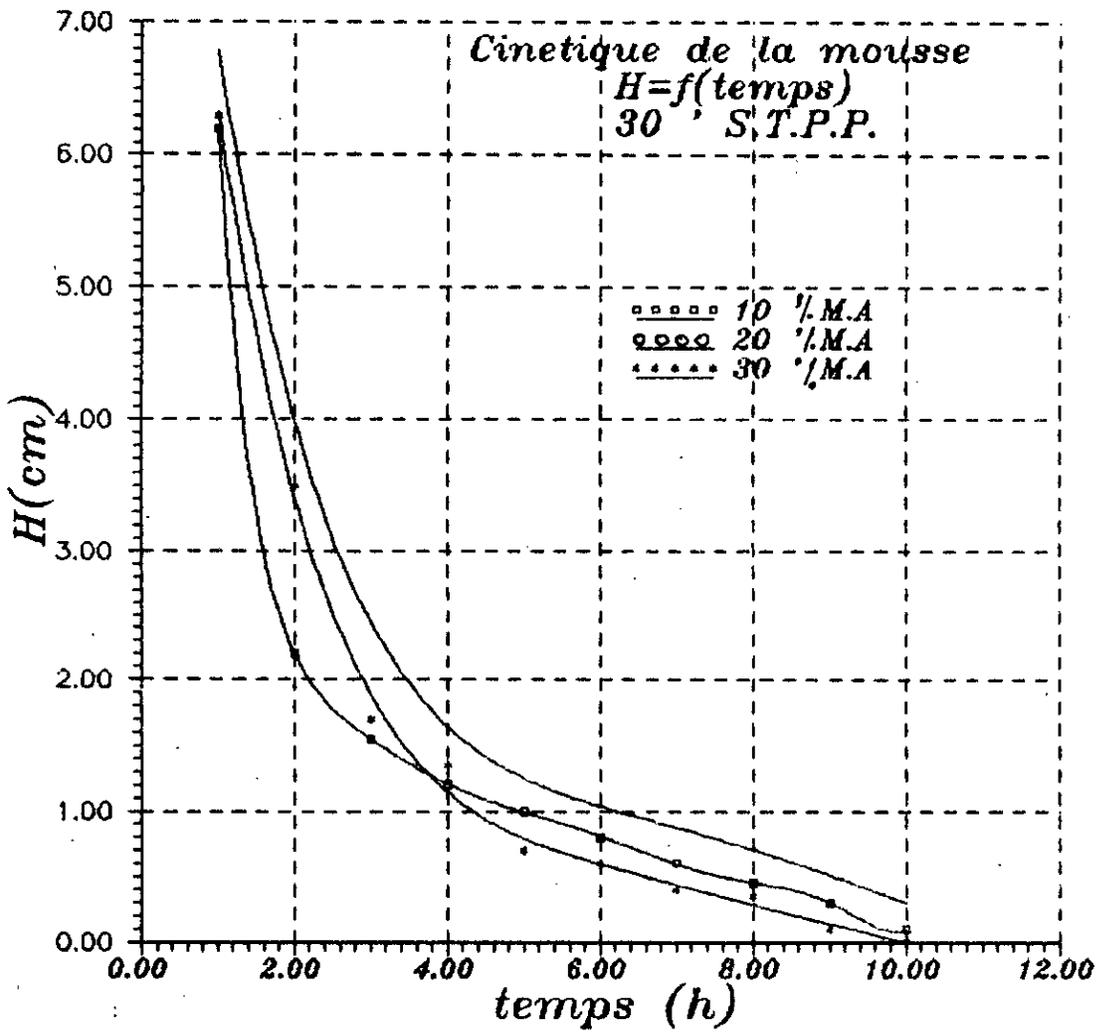








Graphe N° 3



2° - Perte relative de la mousse.

Le Graphe n°7 donnant la perte relative de mousse en fonction du pourcentage en matière active $100 \cdot \frac{\Delta V}{V} = f(\% M.A)$. révèle que :

- La perte relative de mousse admet un optimum qui correspond à 20 % en matière active.
- à 30 % et 40 % S. T. P. P la plus petite perte relative de mousse correspond à 20 % en matière active par contre à 50 % S. T. P. P la perte relative de mousse la plus grande correspond à 20 % en matière active.
- à 14 et 28 % en matière active du point de vue perte relative de mousse, nous pouvons confondre les deux pourcentage 30 et 50 % STPP et cela permettra de faire un choix d'optimisation sur le S. T. P. P.

Remarque :

La plasticité des Films liquides ainsi que leur élasticité diminuent énormément les causes de rupture provenant des phénomènes extérieurs.

Toutes les forces s'opposant à l'effondrement des mousses, dépendent des propriétés caractérisant les couches superficielles des solutions d'agents de surface, et qui se rencontrent dans les deux surfaces de contact des lamelles et du gaz qu'elles emprisonnent.

C o n c l u s i o n :

Nous concluons que la meilleure formulation qui donne la plus petite perte relative de mousse est celle à 20 % en matière active 30 % S. T. P. P.

3° - Pouvoir Moussant.

* Influence du S. T. P. P sur le Pouvoir Moussant :

Les Graphes n°4, 5 et 6 montrent que :

- Le Pouvoir moussant admet un minimum correspondant à 40 % S. T. P. P pour le cas de 30 % et 10 % en matière active par contre à 20 % en matière active ce dernier diminue linéairement jusqu'à 40 % en STPP Au delà de ce pourcentage la variation devient peu importante, ceci est vérifié pour un temps inférieur à 5 mn.

* Influence de la matière active sur le pouvoir moussant :

Ces mêmes derniers graphes montrent que :

Le pouvoir moussant augmente avec le pourcentage en matière active. Et ici dans notre cas d'étude nous constatons que le meilleur pouvoir moussant correspond à 30 % en matière active et il est plus intéressant de travailler avec un pourcentage en S, T, P, P supérieur à 40 %.

4° - Etude de la Cinétique de Dégradation de la Mousse :

Le Graphe n° 8 donnant la hauteur de mousse en centimètre en fonction du temps : $H = f(\text{temps})$ montre que :

* $H = f(\text{temps})$ ou $V = f(\text{temps})$ a une allure plutôt hyperbolique ce qui revient à rejeter l'hypothèse faite précédemment dans l'étude de la stabilité de la mousse, en fait la linéarité est confirmée sur le Graphe n° 8 mais pour une gamme de temps, ce qui est le cas du temps étudié dans la stabilité de la mousse correspondant à $t \leq 300$ s.

* Pour 10 % M A ; 30 % S, T, P, P.

$$h = 0 \text{ pour } t = 10 \text{ h}$$

* Pour 20 % M A, 30 % S, T, P, P.

$$h = 0 \text{ pour } t = 11 \text{ h}$$

* Pour 30 % M A , 30 % S, T, P, P.

$$h = 0 \quad t = 9 \text{ h.}$$

* Ce qui ne correspond pas aux résultats trouvés en supposant que la diminution du volume de mousse en fonction du temps est une fonction linéaire.

* Nous arrivons à la même conclusion :

La formulation qui donne la meilleure stabilité est celle de 20 % MA 30 % S, T, P, P où $t = 11$ h temps à l'infini.

- DETERMINATION DU POUVOIR DISPERSANT VIS A VIS DU

SAVON CALCIQUE -

- METHODE ACIDIMETRIQUE -

(METHODE DE SCHON FELDT MODIFIEE).

1° - Objet et Domaine d'Application :

La présente Norme spécifie une méthode Acidimétrique de détermination de la quantité minimale d'Agent dispesant (Agent de surface) nécessaire pour maintenir au moins 95 % du Savon Calcique présent en dispersion Complète durant 1 h. Cette norme est applicable à tous les types d'agents de surface.

2° - Principe :

Préparation d'une solution aqueuse de 0,5 % (m/m) et, d'après maintien durant 24 h à une température d'essai donnée, prélèvement d'une partie aliquote de cette solution. Mélange de cette partie aliquote avec une solution diluée d'un agent dispesant (agent de surface) et ensuite avec un Volume spécifié d'une eau de dureté calcique déterminée.

Maintien du mélange durant 1 h à la température d'essai (le savon calcique ayant alors floculé atteint la surface) et, sur une partie aliquote de la couche inférieure, titrage du savon calcique présent au moyen d'une solution titrée d'acide chlorhydrique, en présence de vert de bromocrèsol comme indicateur.

3° - Réactifs :

3.1 - Eau de dureté calcique déterminée - 14 meg/l.

3.2. - Oléate de Sodium, solution à 100 g/l.

3.3. - Acide Chlorhydrique, solution titrée,
C (HCl) = 0.01 mole/l.

3.4. - Vert de Bromocrèsol ($C_{24}H_{14}Br_4O_5S$), solution à 1 g/l.

4° - Appareillage :

Matériel courant de laboratoire, et notamment :.

4.1. - Eprouvettes graduées, de 100 ml de capacité munies de cols rodés.

4.2. - Pipettes, de 10 et 20 ml de capacités.

4.3. - Bain Thermorégulé, réglable de $27 \pm 0,5^\circ \text{C}$ à $40 \pm 0,5^\circ \text{C}$.

5° - Mode Opérateur :

5.1. - Préparation des Echantillons :

5.1.1 - Solution diluée de savon.

Transvaser 50 ml de la solution d'oléate de sodium (3.2) correspondant à 5 g de savon anhydre dans une fiole jaugée de 1 000 ml et compléter au volume.

Maintenir la solution durant au moins 24 h mais pas plus de 48 h, avant l'essai, à la température d'essai : $T = 40^\circ \text{C}$.

5.1.2.- Solution d'Agent dispersant :

Dissoudre 1.00 g de l'agent dispesant (agent de surface) dans 1 l d'eau et chauffer la solution à la température d'essai : $T = 40^\circ \text{C}$.

5.1.3. - E a u x :

Chauffer l'eau de dureté calcique déterminée (3.1) et l'eau pour les dilutions à la température d'essai.

5.2. - Dosage de la Solution de Savon :

A l'aide d'une des pipettes (4.2), prélever 20.0 ml de la solution diluée de savon (5.1.1) les introduire dans une éprouvette graduée (4.1) et compléter à 100 ml avec de l'eau.

Prélever 10.0 ml de cette solution et titrer avec la solution d'acide chlorhydrique (3.3), en présence de 3 gouttes de la solution de vert de bromocrésol (3.4), jusqu'à virage net du bleu au vert.

5.3. - Détermination :

A l'aide d'une pipette, prélever 20.0 ml de la solution diluée de savon (5.1.1) et les introduire dans un éprouvette graduée (4.1). Ajouter V_1 ml de la solution d'agent dispersant (5.1.2) et - $(80 - V_1 - V_2)$ ml d'eau pour les dilutions (5.1.3) (V_2 étant le volume, en millilitres, d'eau de dureté calcique déterminée). Fermer l'éprouvette avec son bouchon rodé et mélanger en renversant lentement et en ramenant doucement l'éprouvette à sa position initiale. Cette opération nécessite 1s, répéter trois fois.

Ajouter V_2 ml de l'eau de dureté calcique déterminée (5.1.3) et mélanger comme précédemment après avoir fermé l'éprouvette ; répéter l'opération cinq fois et maintenir l'éprouvette dans le bain thermostaté (4.3) durant 5 minutes à la température d'essai choisie. Mélanger à nouveau comme précédemment ; répéter l'opération cinq fois, puis adapter (voir fig: d) sur l'éprouvette, avec système approprié, une des pipettes de 10 ml fermé à sa partie supérieure, de façon que la pointe de la pipette soit à environ 1 cm du fond de l'éprouvette graduée.

Maintenir à nouveau l'éprouvette graduée dans le bain thermostaté durant 1 h et ensuite, à l'aide de la pipette adaptée sur l'éprouvette, prélever 10.0 ml de la solution et l'introduire dans une fiole conique.

Titrer avec la solution d'acide chlorhydrique (3.3), en présence de trois gouttes de la solution de vert de Bromocrésol (3.4), jusqu'à virage net du bleu au vert.

On effectue une série de 3 essais pour une eau de dureté déterminée avec des additions ou diminution variables de solution d'agent dispersant de sorte qu'il soit possible de déterminer le volume minimale de solution d'agent dispersant V_3 , min tel que.

$$V_3 \geq 0,95 V_0$$

Où

V_0 : Volume, en millilitres, de la solution d'acide chlorhydrique (3.3) utilisé pour le dosage de la solution de savon calcique exemple de savon flocculé.

On obtient les résultats portés sur les tableaux (1,2,3).

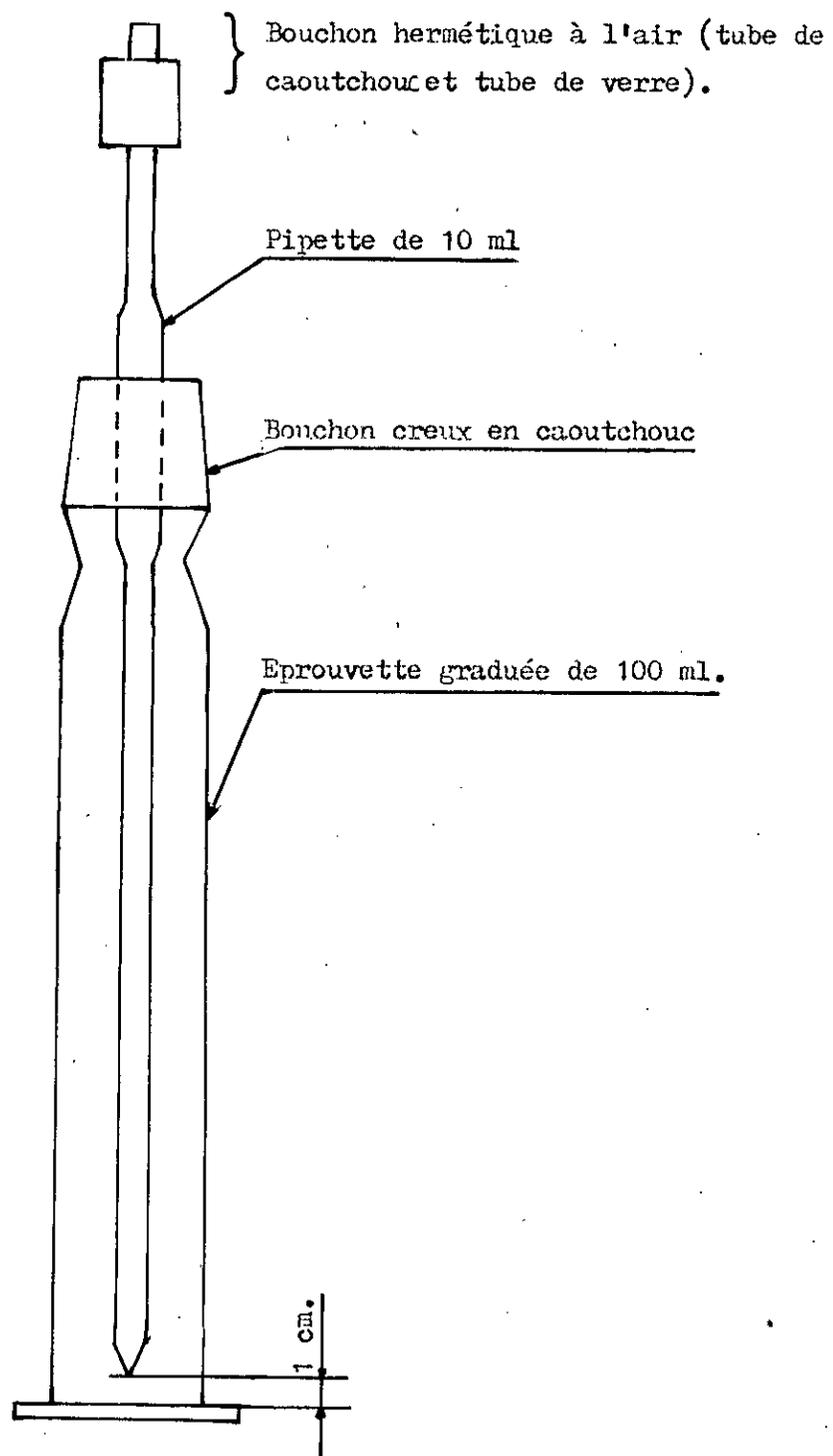


Figure: d

TABIEAU - I.

- 10 % M.A.

$$V_0 = 0.55 \text{ ml.}$$

S.T.P.	30 %				40 %				50 %			
Volume	V_1 (ml)	V_2 (ml)	$80 - V_1 - V_2$ (ml)	V_3 (ml)	V_1 (ml)	V_2 (ml)	$80 - V_1 - V_2$ (ml)	V_3 (ml)	V_1 (ml)	V_2 (ml)	$80 - V_1 - V_2$ (ml)	V_3 (ml)
Essai n°1.	20	40	20	0.60	20	40	20	0.75	20	40	20	0.65
Essai N°2.	19	40	22	0.55	18.	40	22	0.65	16	40	24	0.60
Essai n° 3.	17.5	40	22.5	0.53	15.5	40	24.5	0.55	15	40	25	0.55

TABLEAU II.

20 % M.A.

$V_0 = 0.52 \text{ ml.}$

S.T.T.P.	30 %				40 %				50 %			
VOLUME	V_1 (ml)	V_2 (ml)	$\frac{80}{V_1 - V_2}$ (ml) ²	V_3 (ml)	V_1 (ml)	V_2 (ml)	$\frac{80}{V_1 - V_2}$ (ml) ²	V_3 (ml)	V_1 (ml)	V_2 (ml)	$\frac{80}{V_1 - V_2}$ (ml) ²	V_3 (ml)
ESSAI N°1	20	40	20	0.60	20	40	20	0.65	20	40	20	0.70
ESSAI N°2.	17	40	23	0.55	16	40	24	0.55	15	40	25	0.60
ESSAI N° 3.	16.5	40	23.5	0.50	15.5	40	24.5	0.50	14	40	26	0.50

TABLEAU - III.

- 30 % M.A.

$V_0 = 0.55 \text{ ml.}$

S.T.P.P.	30 %				40 %				50 %			
VOLUME.	V_1 (ml)	V_2 (ml)	80 $-V_1 - V_2$ (ml)	V_3 (ml)	V_1 (ml)	V_2 (ml)	80 $-V_1 - V_2$ (ml)	V_3 (ml)	V_1 (ml)	V_2 (ml)	80 $-V_1 - V_2$ (ml)	V_3 (ml)
ESSAI : N° 1.	20	40	20	0.70	20	0.70	20	0.75	20	40	20	0.65
ESSAI : N° 2.	17	40	23	0.65	15	40	25	0.65	14	40	26	0.60
ESSAI : N° 3.	15	40	25	0.55	14	40	26	0,55	43,5	40	27	0.55

EXPRESSION DES RESULTATS :

Le Pouvoir dispersant vis-à-vis du savon calcique, exprimé par le quotient de la quantité de savon dispersé par la quantité minimale d'agent dispersant, et donné par la formule.

$$\frac{100}{V_1 \text{ min.}}$$

On exprime donc pour chaque formule le pouvoir dispersant et on porte les résultats sur les tableaux IV et V.

A partir de ces valeurs on trace sur un graphe les courbes représentant la variation du pouvoir dispersant en fonction du pourcentage en matière active à plusieurs pourcentages en S. T. P. P (voir graphe N° 1)

Ainsi que pour la variation du pouvoir dispersant en fonction du pourcentage en S. T. P. P. à plusieurs pourcentages en matière active (voir graphe N°2).

INTERPRETATIONS ET COMMENTAIRES :

L'Examen microscopique permet de reconnaître immédiatement l'Etat et le degré d'une dispersion ; On peut aussi effectuer des mesures de vitesse de sédimentation, de filtration sur les filtres de porosité graduée et par divers autres moyens.

Dans notre étude nous avons choisit une méthode simple se rapportant aux moyens disponibles, qui est une méthode acidimétrique consistant à déterminer le pouvoir dispersant vis-à-vis du savon calcique.

Ainsi, nous avons voulu voir l'influence du % S. T. P. P. et % M A. sur cette propriété physique.

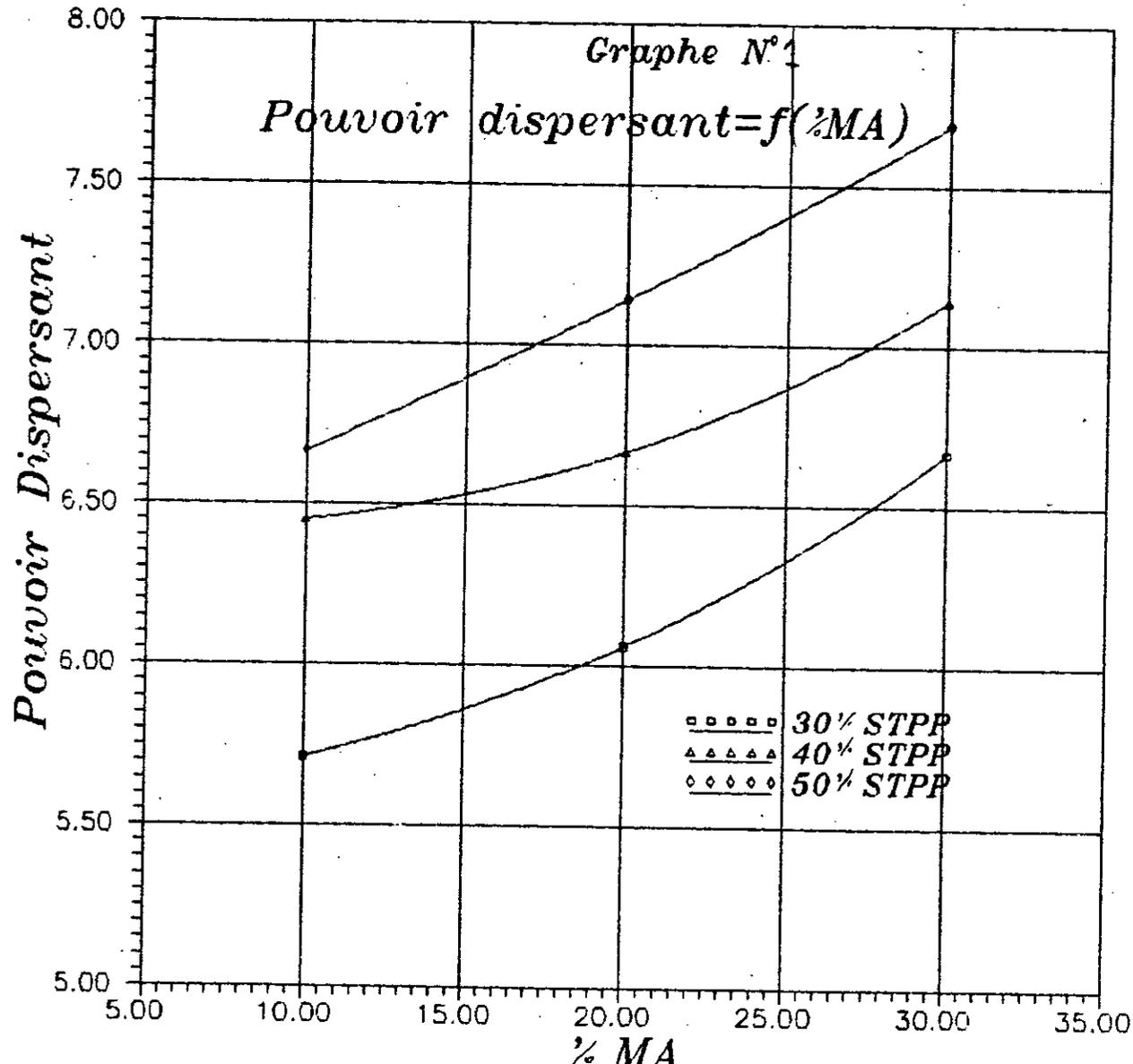
Cette dernière pose un problème ardu pour les utilisateurs des agents tensio-actifs, car lorsqu'on immerge dans un liquide un solide très finement pulvérisé, les particules ont généralement une grande tendance à demeurer en grumeaux, la formation de tels agrégats constitue la floculation ou agglomération. De tels aspects ont été constaté au cours de nos expériences qui donnent les résultats portés sur les tableaux (I, II, III)

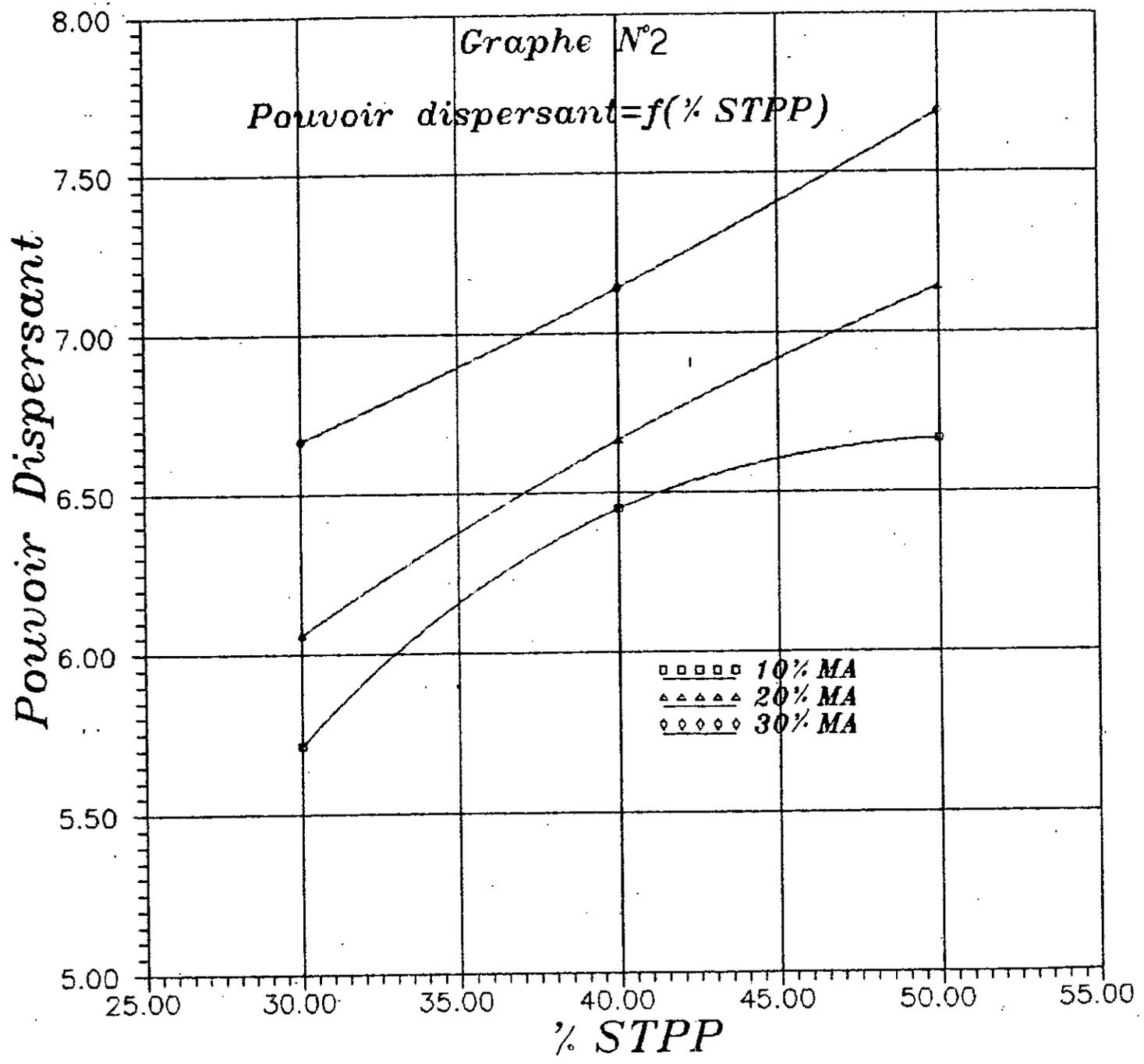
- TABLEAU IV.

% M A.	10			20			30		
% S T P P	30	40	50	30	40	50	30	40	50
V (ml).	17.5	15.5	15	16.5	15	14	15	14	13
100/V (ml)	5.71	6.45	6.67	6.06	6.67	7.14	6.67	7.14	7.69

- TABLEAU V.

% S T P P	30			40			50		
% M.A.	30	20	30	10	20	30	10	20	50
V (ml).	17.5	16.5	15	15.5	15	14	15	14	13
100/V (ml)	5.71	6.06	6.67	6.45	6.67	7.14	6.67	7.14	7.69





* - INFLUENCE DU % M.A SUR LE POUVOIR DISPERSANT :

D'Après le tableau (V) donnant les valeurs du Pouvoir Dispersant, nous traçons :

Pouvoir dispersant = f (% M A). Graphe N° 1

% S T P P = Constant.

Nous constatons que le % M A fait augmenter le pouvoir dispersant, ce qui était prévisible puisque cela est en relation avec la mouillabilité, vu précédemment que plus le pourcentage en matière active augmente plus la mouillabilité augmente, car en fait lorsqu'un solide est mouillé par un liquide, l'intensité de leur attraction mutuelle est inversement proportionnelle à l'énergie libre à l'interface solide-liquide.

Pour que notre échantillon tensio-actif disperse effectivement un agrégat de particules solides, il faut qu'il mouille complètement chaque particule, en d'autres termes, les forces mises en jeu dans le mouillage doivent être assez intenses pour vaincre les forces internes de cohésion.

L'Energie libre à l'interface solide-liquide doit être plus petite que l'énergie libre globale à l'interface réel solide-solide ; Et nous avons constaté dans l'étude de variation de la tension superficielle en fonction du pourcentage en matière active $\gamma = f(\% MA)$ que le plus grand pourcentage en matière active étudié 30 % correspondait à une tension superficielle relativement la plus basse donc une énergie libre relativement la plus basse.

L'Agent mouillant est ajouté pour abaisser l'énergie libre interfaciale entre solide et liquide ; il est alors adsorbé à l'interface et orienté en moyenne de manière que l'énergie libre du système résultant soit minimum.

Il était souhaitable dans notre travail de déterminer le degré d'adsorption pour chaque formulation à différents pourcentages en matière active, sur les particules dispersées, car théoriquement les agents tensio-actifs les plus fortement adsorbés manifestent le plus grand pouvoir de dispersion.

* INFLUENCE DU % S.T.P.P SUR LE POUVOIR DISPERSANT

(Voir Tableau IV).

Les résultats obtenus concernant l'influence de cet additif re-
velent que le pouvoir dispersant est favorisé en faisant aug-
menter la % S.T.P.P, ce qui est en accord avec la fonction at-
tribuée à ce dernier dans une formulation d'une poudre à laver

- Remarque :

Cette méthode de détermination du pouvoir dispersant par simple
titrage ne peut donner des résultats très significatifs concer-
nant l'étude de l'influence du % S.T.P.P sur le pouvoir disper-
sant, car en fait cette méthode consiste à titrer les ions Na^+
du savon, et le S.T.P.P par sa formule chimique ($\text{Na}_5 \text{P}_3 \text{O}_{40}$)
donne des ions Na^+ .

Par contre pour l'étude de l'influence du % M A sur le pouvoir
dispersant, on maintenait constant le % S.T.P.P.

- Conclusion :

Le Pouvoir dispersant des substances à activité interfaciale
joue un rôle très important dans les domaines les plus divers,
ainsi, dans la fabrication des dispersions de matières
plastiques, des couleurs pour peinture et de colorants d'impres-
sion, des encres de chine, des agents de matage pour fibres tex-
tiles, des liquides de forage pour la recherche du Pétrole.

L'Immense domaine d'application des agents dispersants mène à
une étude poussée de la propriété de dispersion. Nous voyons
qu'il est plus intéressant d'augmenter le % M A dans le but d'a-
méliorer cette propriété.

III. 2 - ETUDE DE L'INFLUENCE DES ADJUVANTS ET ADDITIFS SUR LA C.M.C.

- Détermination de la concentration.

Critique pour la formation des micelles - (C.M.C).

Méthode inspirée de la Norme : N E / 1985.

(Avant Projet de Norme d'Entreprise).

1° - Objet et domaine d'application :

La méthode permet de déterminer la concentration critique pour la formation de micelles des agents de surfaces anioniques et non ioniques, purifiés ou non, solubles dans l'eau, en solution dans l'eau distillée par mesurage de la tension superficielle à la lame.

2° - Principe ::

Détermination de la tension superficielle d'une série de solutions de concentrations variables encadrant la concentration critique pour la formation de micelles. Tracé de la courbe de la tension superficielle en fonction de la concentration ; la C.M.C correspond à un point singulier.

3° - Appareillage :

Matériel courant de Laboratoire.

3.1. - Bechers, de capacité 100 ml, forme basse.

3.2. - Tensiomètre : "LECOMTE DU NOUX" (figure 1)

Note - Faire tremper avant les essais, durant 12 h environ toute la verrerie dans un mélange sulfochromique.

4° - Mode Opérateur :

4.1 - Solution d'Essai.

Préparer une solution mère de 5 g/l.

4.2 - Mesurages :

- a - A l'aide d'une pipette, verser 20 ml d'eau distillée dans le becher (3.1) et mesurer la tension superficielle par la méthode de l'arrachement de la lame, de la manière suivante :
 - Décrocher la lame, la flamber, la raccrocher et la rincer avec le liquide dans lequel elle doit plonger.

- Agir sur les vis calantes du tensiomètre pour rendre le plan de la lame parallèle à celui de la surface libre du liquide.
 - Manoeuvrer le bouton moleté commandant la montée ou la descente de la tablette sur laquelle repose le récipient. Agissant sur lui on peut amener la surface du liquide à toucher la lame.
 - Régler le compteur à zéro.
 - Plonger légèrement la lame et lire la valeur affichée.
- b - Ajouter des quantités connues dans la prise d'essai (4.1) à l'aide d'une burette de 25 ml, bien mélanger avec un agitateur, et mesurer la tension superficielle après chaque addition.
- Au début ajouter la prise d'essai en petites quantités à 5 ml, puis augmenter à 1 ml, si nécessaire à 5 ml et continuer ces additions jusqu'à ce que la tension superficielle devienne presque constante.
- Noter la température.

5° - Résultats Expérimentaux :

- Pour chaque formulation on fait le même mode opératoire, on obtient les résultats portés sur les tableaux (I, II, III).

6° - Interprétation des Résultats :

- En portant en abscisses la concentration et en ordonnées la tension superficielle Graphe (1, 2 et 3), nous remarquons que la tension superficielle diminue lorsque la concentration augmente.

L'abaissement de la tension superficielle est brusque pour toutes les courbes, dans tout le cas celui-ci est très net aux faibles concentrations.

Elle n'est généralement pas linéaire, la courbe étant convexe du côté de l'origine.

On devrait s'attendre à un autre type de courbe qui débute par une chute rapide de la tension superficielle jusqu'à un

TABLEAU I.

10 % m.a.

T = 21° C.

30% S.T.P.P.	
Conc (g/l)	(dyne/cm).
0.28	52.6
0.35	51.0
0.45	48.7
0.65	45.0
0.85	42.2
1.00	40.4
1.15	38.4
1.30	37.2
1.43	36.3
1.55	35.0
1.67	34.0
1.88	33.2
2.06	32.2
2.22	31.8
2.37	30.8
2.50	30.2
2.60	29.9
2.67	29.8
3.25	28.7
3.75	28.3
4.50	27.9
5.00	27.9

T = 21° C.

40 % S.T.P.P.	
Conc (g/l)	(dyne/cm).
0.12	54.0
0.28	51.0
0.35	49.5
0.45	47.8
0.65	45.0
0.85	41.7
1.00	39.5
1.15	38.0
1.30	37.2
1.43	35.6
1.55	35.0
1.67	34.0
1.77	33.3
1.88	32.5
1.97	32.0
2.06	31.6
2.22	30.4
2.50	29.6
2.78	29.0
3.25	28.3
3.75	27.9
5.00	27.5
4.38	27.5

T = 21° C.

50 % S.T.P.P.	
Conc (g/l)	(dyne/cm).
0.12	51.0
0.28	48.6
0.45	46.0
0.56	45.0
0.65	43.5
0.85	40.4
1.00	38.2
1.15	36.8
1.30	35.4
1.43	34.4
1.55	33.3
1.67	32.4
1.77	32.0
1.88	31.1
1.97	30.6
2.06	30.4
2.14	29.8
2.22	29.6
2.5	28.9
2.78	28.4
3.25	27.8
5.00	27.4
4.38	27.3

TABLEAU N° II.

20 % M.A. $T = 21^{\circ}\text{C}$

30 % S.T.P.P.	
C (g/l).	(dyne cm).
0.35	52.6
0.45	49.6
0.56	47.6
0.65	45.8
0.85	42.8
1.00	40.8
1.15	38.7
1.30	37.6
1.43	36.3
1.55	35.3
1.67	34.7
1.88	33.4
2.06	32.0
2.22	31.6
2.37	30.7
2.50	30.2
2.60	30.0
3.78	29.6
3.03	29.0
3.18	28.9
3.33	28.7
3.75	28.5
4.25	28.1
4.75	27.8
5.00	27.8

$T = 21^{\circ}\text{C}$

40 % S.T.P.P.	
C (g/l).	(dyne cm).
0.45	45.5
0.65	41.0
0.85	37.8
1.00	35.7
1.15	34.4
1.30	32.8
1.43	31.6
1.55	30.7
1.67	30.2
1.88	29.8
2.06	29.2
2.14	29.1
2.50	28.5
2.78	28.3
3.0	28.2
3.37	28.1
3.75	27.9
4.95	27.8
4.75	27.7
5.0	27.7

$T = 21^{\circ}\text{C}$

50 % S.T.P.P.	
C (g/l).	(dyne cm).
0.28	48.0
0.45	42.0
0.65	37.1
0.85	34.1
1.00	32.2
1.15	30.6
1.30	29.8
1.43	29.4
1.55	29.3
1.67	29.1
1.88	28.9
2.14	28.6
2.50	28.2
2.78	28.1
3.37	27.9
3.75	27.8
4.25	27.8
4.75	27.7
5.0	27.7

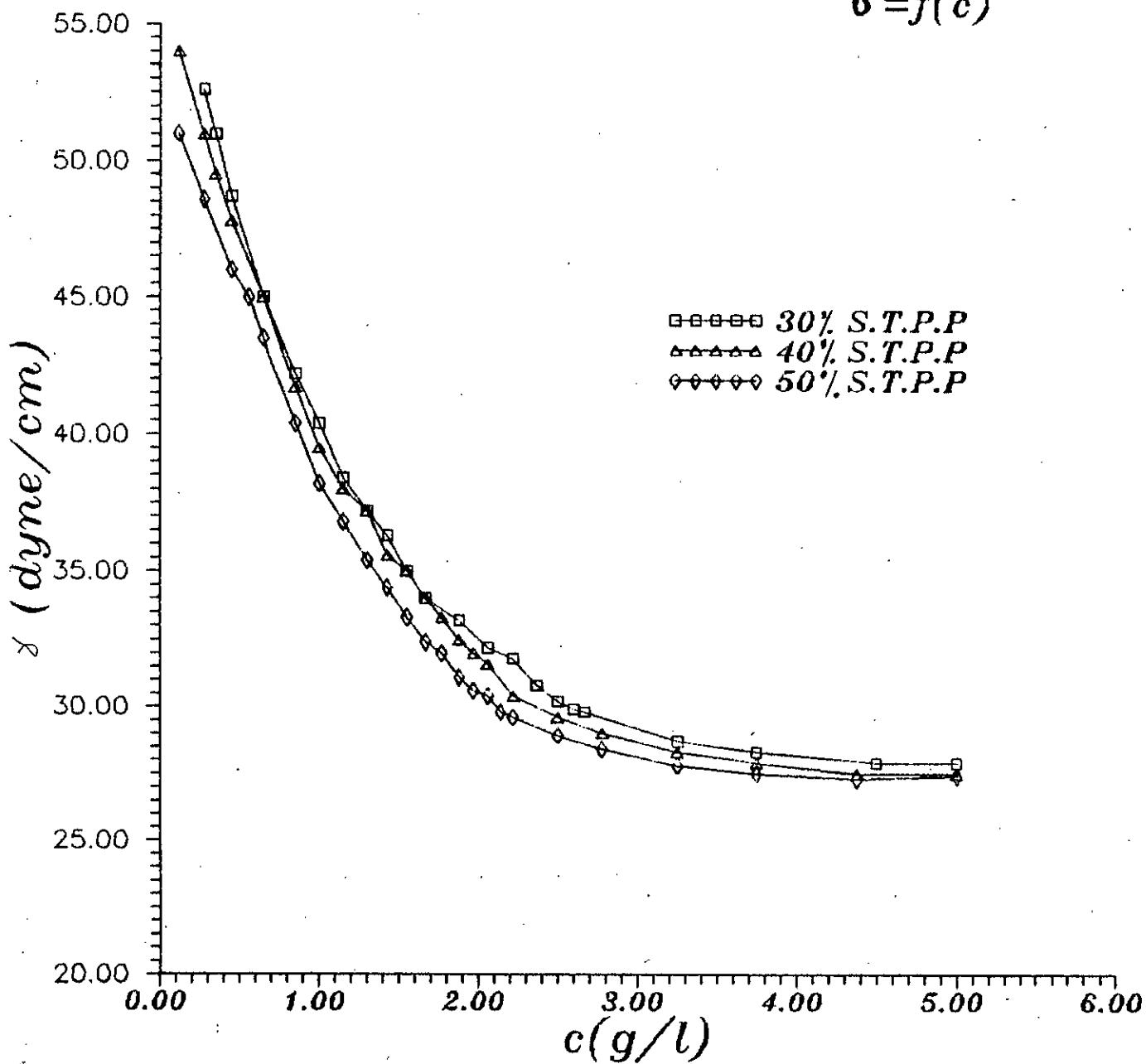
TABLEAU III.

30 M M.A.

T = 21° C.		T = 21° C.		T. = 21° C.	
30 % S.T.P.P.		40 % S.T.P.P.		50 % S.T.P.P.	
C (g/l).	(dyne/ cm).	C (g/l).	(dyne/ cm).	C (g/l).	(dyne/ cm).
0.28	50.2	0.28	49.4	0.28	48.0
0.45	46.3	0.45	44.8	0.45	42.7
0.65	42.2	0.65	40.4	0.65	39.5
0.85	38.8	0.85	36.9	0.85	36.3
1.0	36.6	1.0	35.0	1.00	34.4
1.15	35.0	1.15	33.1	1.15	32.3
1.3	33.3	1.3	32.0	1.30	31.2
1.43	32.3	1.43	31.6	1.43	30.5
1.55	31.2	1.55	31.0	1.55	30.1
1.67	30.8	1.67	30.5	1.67	29.8
1.88	30.2	1.96	29.4	1.88	29.5
2.06	29.5	2.14	29.1	2.14	29.2
2.22	29.4	2.5	28.8	2.50	28.9
2.80	28.9	3.25	28.2	2.80	28.7
3.25	28.2	3.75	27.8	2.9	28.6
3.75	27.8	4.5	27.7	3.75	27.8
4.5	27.5	5.0	27.7	4.5	27.6
5.0	27.5			5.0	27.6

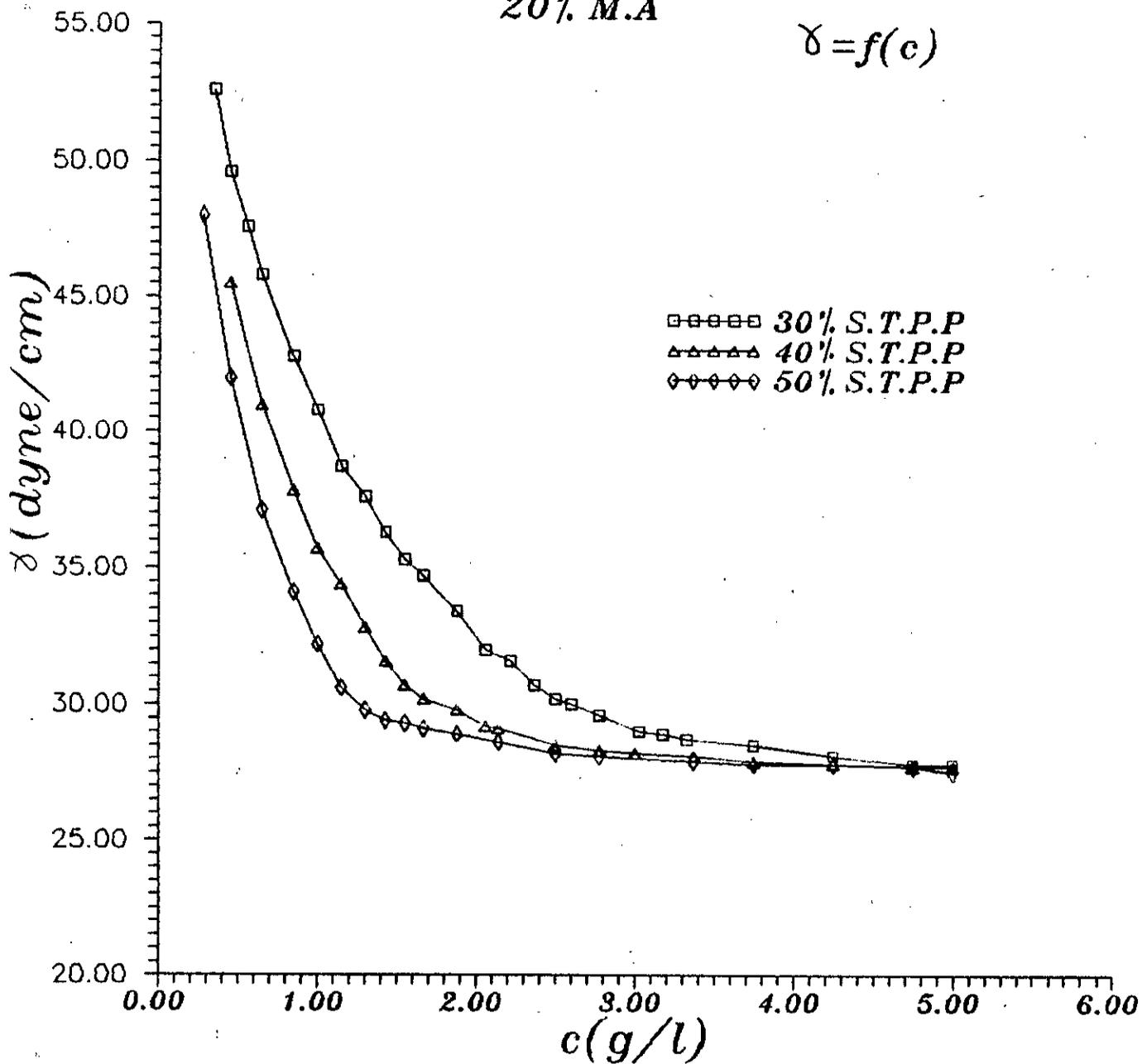
Graphe N°1
T=21° C
10% M.A

$$\gamma = f(c)$$



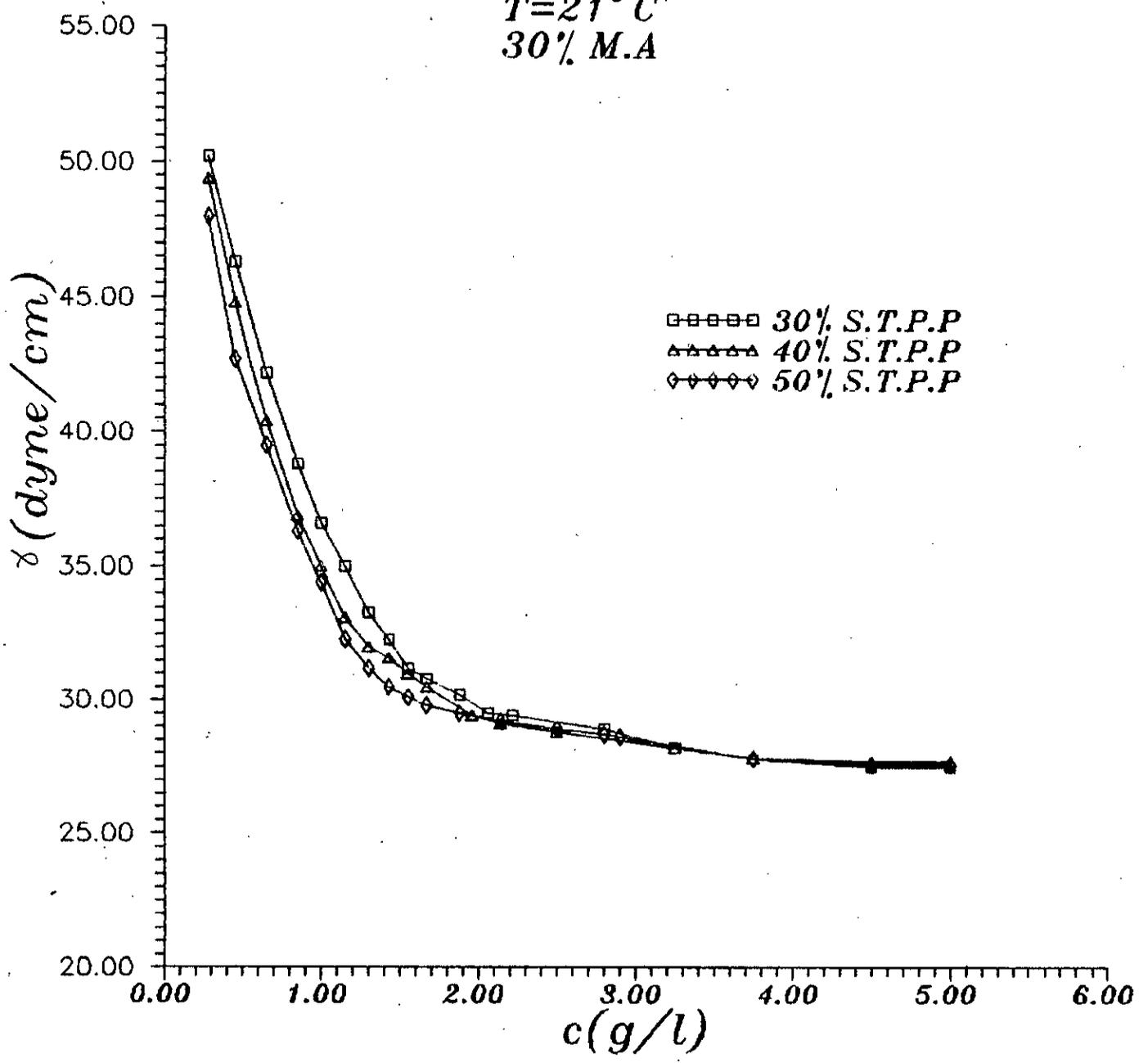
Graphe N°2
T=21° C
20% M.A

$$\gamma = f(c)$$

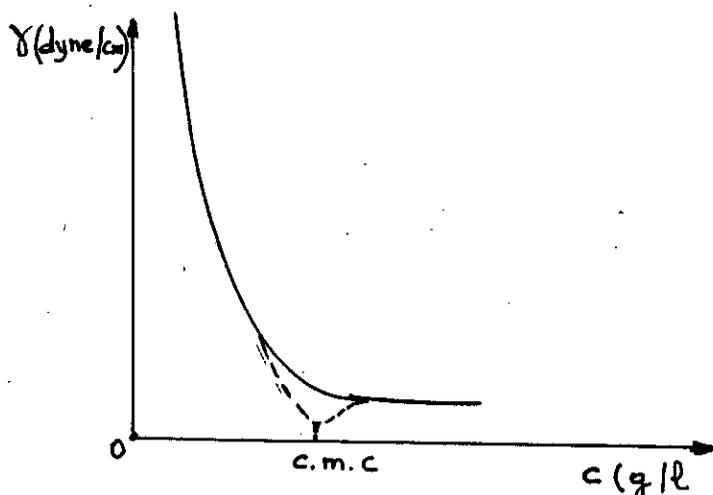


Graphe N°3
T=21° C
30% M.A

$$\gamma = f(c)$$



un minimum, suivie d'une élévation notable progressif.



La portion de la courbe en pointillés est due au fait que la matière active n'est pas pure. L'intersection des deux pentes correspond à la concentration critique pour laquelle débute la formation des micelles.

A partir des Graphes 1, 2 et 3 on détermine la C.M.C correspondante. Les valeurs trouvées sont portées sur le tableau IV.

Tableau IV. :

% M.A.	10			20			30		
% S.T.P.P.	30	40	50	30	40	50	30	40	50
C.M.C.	2.75	2.50	2.17	2.63	1.83	1.38	1.63	1.38	1.28

* Influence du % S.T.P.P. sur la C.M.C.

Pour les différents % M A (10, 20 et 30) [Tableau IV], nous remarquons que la C.M.C diminue lorsque le % S T P P augmente. La C.M.C la plus faible (1.28g/l) correspond à la formulation de 30 % M A et 50 % S.T.P.P, de même lorsque le % M A augmente la C.M.C diminue et ceci est vérifié pour le cas de 30,40 et 50 % S. T. P. P.

Notons que l'activité superficielle des agents tensio-actifs ionisables est fortement modifiée par les sels et autres électrolytes présents dans leurs solutions (notamment le S.T.P.P)

Les tensions superficielles diminuent par addition de sels, mais on remarque que la forme de la courbe représentative en fonction de la concentration demeure la même.

On peut attribuer cet effet à l'ion du sel dont la charge est de signe contraire à celle du D.D.B.S.Na.

Ces ions de signe contraire abaissent la concentration critique de formation de micelles (C.M.C).

Enfin, notons que l'étude serait plus intéressante si on évalue la C.M.C à des pourcentages en sulfate de sodium constants, qui influent sur cette propriété.

Conclusion :

Cette étude nous a permis de vérifier l'influence du S.T.P.P. sur la C.M.C par addition de quantités connues (30, 40 et 50 % S. T.P.P) par contre les résultats ont montrés que la variation du pourcentage en matière active influe peu sur la C.M.C, puisque la matière active était la même (D.D.B.S.Na).

Pour optimiser la matière active on peut utiliser un pourcentage élevé en S.T.P.P. plus de 40 %, qui donne une C.M.C relativement faible.

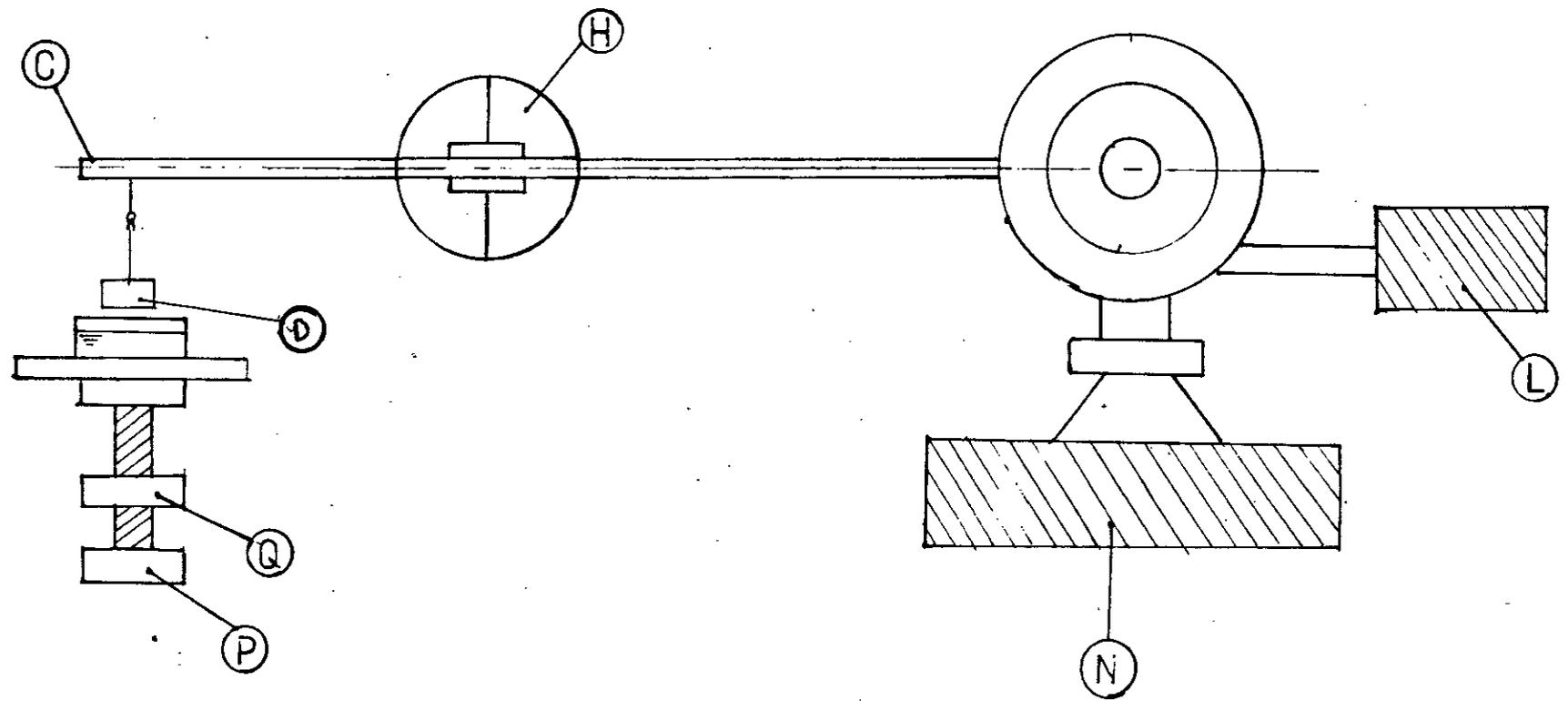


FIG. 2 e : Vue de face du tensiomètre

LEGENDE DE LA (Figure).

- C : Bras supportant un crochet, la lame A est fixée sur un fil de torsion.
- D : Lamme en platine irridié, soigneusement controlée. Elle doit être flambée avant chaque mesure.
- L : Bouton de commande du vernier au $1/10$ mm
- N : Ecrou moleté commandant la montée ou la descente très douce de la partie supérieure de l'appareil.
- P : Bouton moleté commandant la montée ou la descente de la tablette sur laquelle repose le récipient. Agissant sur lui, on peut amener la surface du liquide à toucher la lame.
- Q : Bras pivottant, mobile en hauteur et immobilisé en dessous de la lame A ; il peut aussi s'escamoter et laisser la place libre pour des récipients spéciaux.
- H : Lunettes avec 2 traits de repères visibles à l'oculaire, mise au point sur le bras C.

Ce bras est horizontal lorsqu'il apparait encadré par les deux traits de repère, l'Appareil ayant été préalablement nivelé.

Grace à cette lunette, la position horizontale du bras C peut être déterminée avec précision lors de l'étalonnage ; de plus, quand on effectue des mesures absolues, il est nécessaire que, lors de l'arrachement de la lame, le bras soit rigoureusement horizontal, c.a.d dans la position où il se travaille au moment de l'étalonnage.

III. 3 - ETUDE DE LA TENSION SUPERFICIELLE EN FONCTION DU
POURCENTAGE EN MATIERE ACTIVE :

De la même manière que précédemment, nous déterminons la tension superficielle des différentes formulations.

- Concentration d'Essai : 5 g/l.
- Temperature d'Essai : 21° C.
- Pourcentage en S. T. P. P : 30 %

Résultats :

% M A.	0	5	10	20	30	35
(dyne/cm)	72.8	36.7	32.8	27.6	27.1	27

Commentaire :

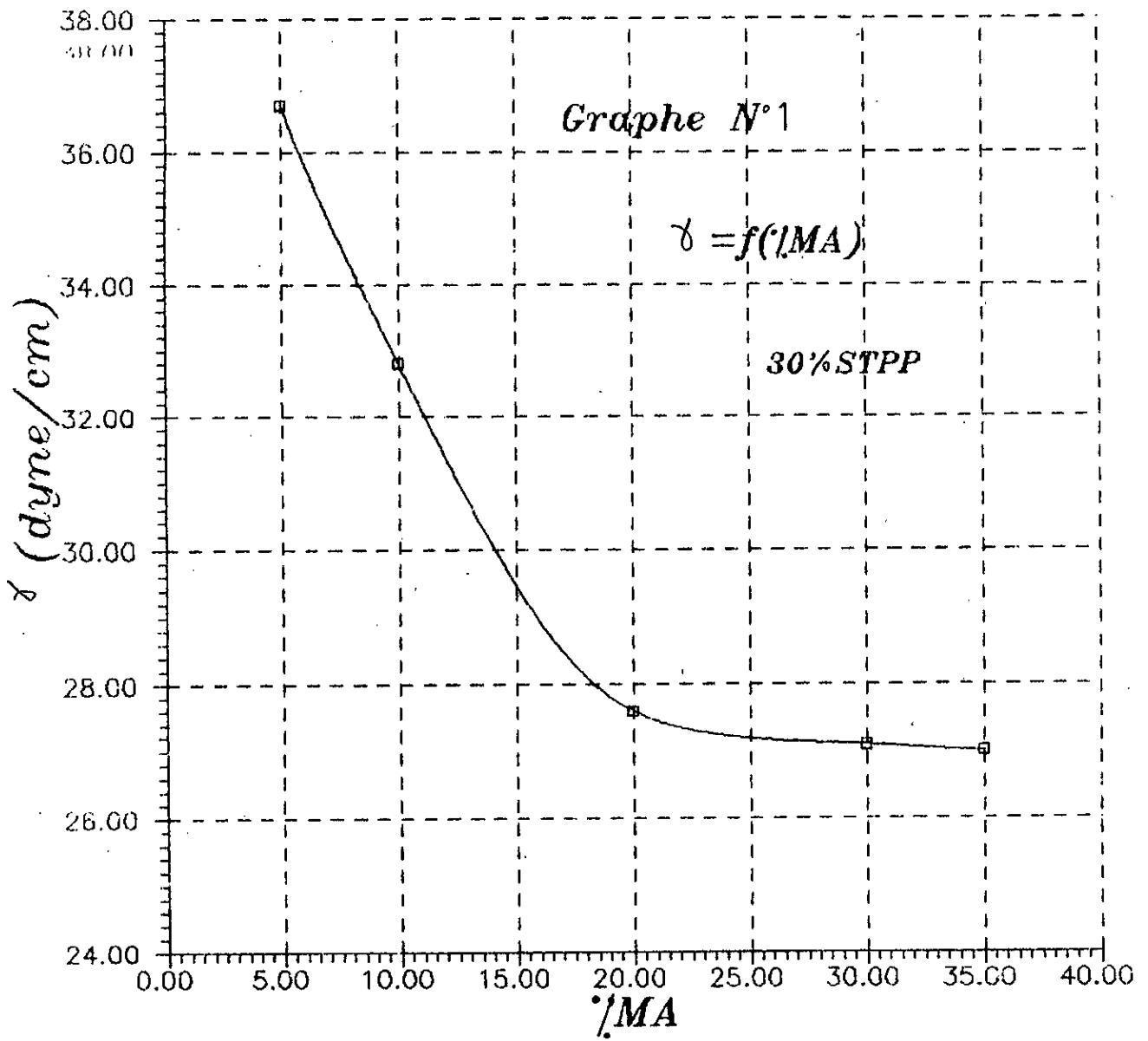
L'utilité de cette étude est liée à l'importance attribuée à la tension superficielle pour les agents tensio-actifs, donc il est intéressant aussi d'examiner comment varie cette propriété en fonction du pourcentage en matière active.

La représentation graphique $\gamma = f(\% \text{ M A})$ donne une allure hyperbolique qui présente une pente plus grande jusqu'à 20 % en matière active, au delà de ce pourcentage, la pente diminue et tend vers une constante, aussi il faut signaler l'importance de cette valeur 20 % en matière active du point de vue économique, en fait un pourcentage plus élevé que celui-ci ne donne pas une tension superficielle beaucoup plus faible, cette dernière ne diffère que de peu.

Pour améliorer la tension superficielle il est plus important de changer la nature de la matière active que d'augmenter le pourcentage.

Conclusion :

Cette représentation peut être une méthode pratique et rapide pour estimer la teneur en matière active, toujours est il, la méthode la plus rigoureuse reste celle du titrage dans deux phases.



III. 4 - PROPRIETES CHIMIQUES.

- DETERMINATION DE L'ALCALINITE -

(METHODE TITRIMETRIQUE).

Norme : N E . 3.01.027/1987.

1 - Objet et domaine d'application.

La présente norme spécifie une méthode titrimétrique de détermination de l'alcalinité des agents de surface en général. Cette norme ne convient pas aux produits contenant du savon.

2 - Principe.

Titration d'une solution aqueuse d'agent de surface au moyen d'une solution d'acide chlorhydrique, en présence de méthyl orange ou bleu de bromophénol comme indicateur.

3 - Réactifs.

- Acide chlorhydrique, solution titrée 0.4 N.
- Méthylorange ou bleu de bromophénol solution à 1g/l.

4 - Appareillages.

- Fiole ionique de 250 ml.
- Burette de 10 ml.

5 - Mode opératoire.

- Peser dans une fiole conique, à 0.001 g près, 1 g environ de l'échantillon à analyser.
- Ajouter à la prise d'essai 10 ml d'eau et dissoudre.
- Ajouter en suite 2 gouttes de la solution d'indicateur et procéder au titrage à l'aide de la solution d'acide chlorhydrique jusqu'au virage.

6 - Expression des résultats.

L'alcalinité du produit est donnée, en pourcentage en masse d'oxyde de sodium (Na_2O), par la formule.

$$\text{Alc} = \frac{V \cdot T \cdot 3.1}{m}$$

V : Volume, en ml, de la solution titrée de l'acide chlorhydrique utilisé.

T : Est la normalité exacte de la solution titrée de l'acide chlorhydrique.

m : Masse en grammes, de la prise d'essai.

$$\left. \begin{array}{l} m = 1 \text{ g} \\ T = 0.4 \end{array} \right\} = \text{Alc} = 1.24 V.$$

Les résultats obtenus sont portés sur les tableaux I et II.

T A B L E A U - I.

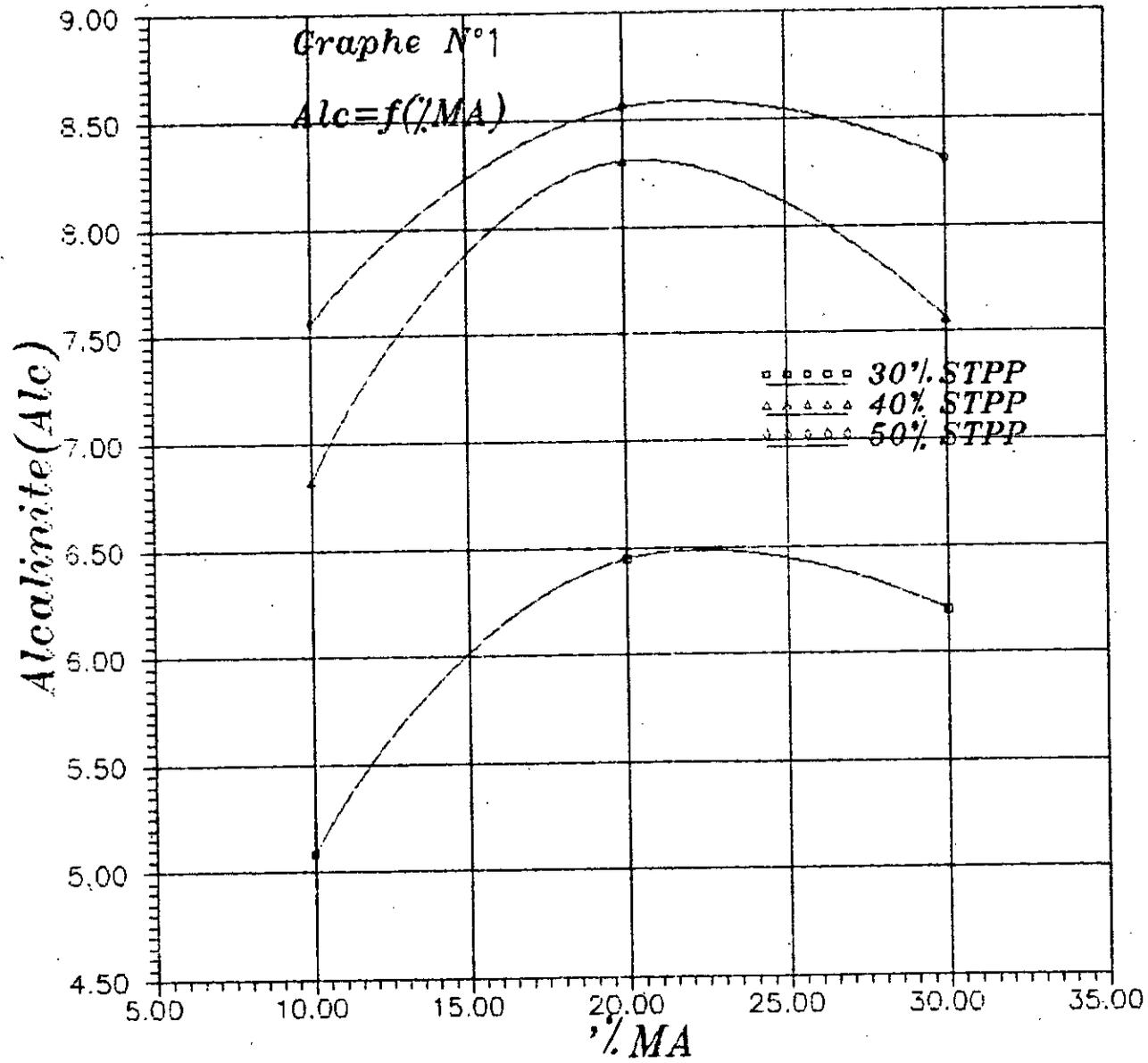
% S.T.P.P.	30			40			50		
% M.A.	10	20	30	10	20	30	10	20	30
V (ml)	4.1	5.2	5.0	5.5	6.7	6.1	6.1	6.9	6.7
% Alc	5.084	6.448	6.200	6.820	8.308	7.564	7.564	8.556	8.308

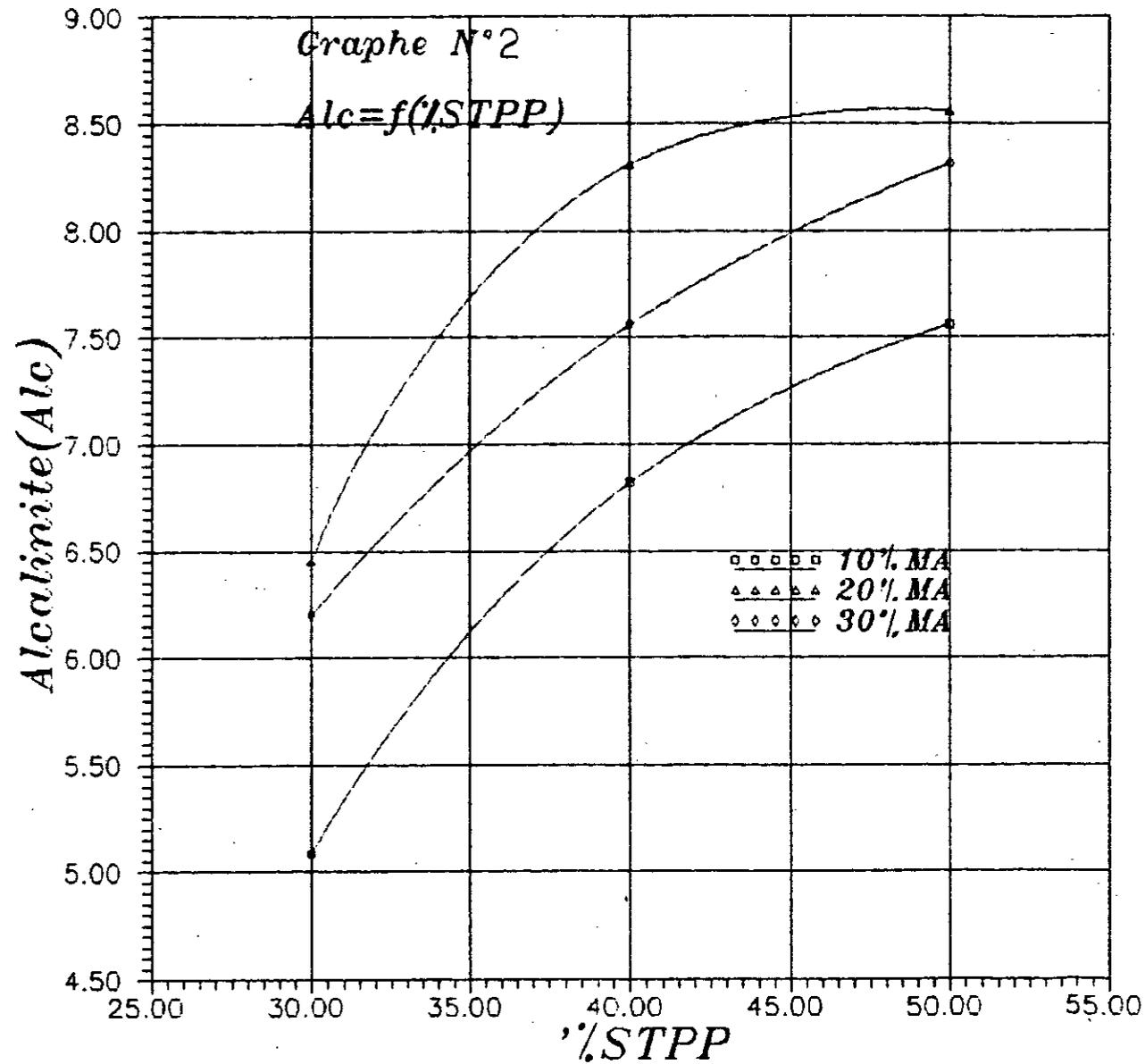
Représentation graphique voir graphe n°1.

T A B L E A U - II.

% M.A.	40			20			30		
% S.T.P.P.	30	40	50	30	40	50	30	40	50
V (ml)	4.1	5.5	6.1	5.2	6.7	6.9	5.0	6.1	6.7
% Alc.	5.084	6.820	7.564	6.448	8.308	8.556	6.200	7.564	8.308

Représentation graphique voir graphe n° 2.





INTERPRETATIONS ET COMMENTAIRE :

L'Alcalinité présente un intérêt pratique dans l'utilisation des agents tensio-actifs, et l'addition d'un réactif alcalin est favorable à l'action détergente. Pour cette raison, nous avons vu l'utilité de déterminer la teneur en alcalinité des différentes formulations préparées, par suite voir l'influence du pourcentage en matière active et du pourcentage en S.T.P.P sur cette propriété.

* Influence du % M.A. :

Le Graphe N° 1 qui représente.

$$\text{Alc} = f (\% \text{ M A })$$

à % S T P P constant.

Montre que les courbes présentent un maximum aux environs de 20 % M.A et cela pour les trois pourcentages en S.T.P.P. utilisés (30,40 et 50), qui peut être expliqué par l'action des réactions de décompositions qui sont moins prononcées en ce maximum, nous pensons que les réactions de décomposition défavorisent la présence des Na_2O sous forme libre, ceci dit l'alcalinité est plus grande pour la formulation de 20 % M.A et 50 % en S.T.P.P.

* Influence du % S.T.P.P. :

Les constituants des formulations susceptibles d'influer sur l'alcalinité sont, le carbonate de sodium et le silicate de soude, qui sont maintenus constants dans nos formulations, donc nous éliminons leur influence.

Ajoutons à ces composés le S T P P, et ce présent travail consiste à voir son influence.

La courbe représentative $\text{Alc} = f (\% \text{ S.T.P.P. })$ montre que l'alcalinité croît avec le % S.T.P.P, celui-ci considéré comme un produit alcalin, supprime parfaitement l'hydrolyse.

L'agent tensio-actif est décomposé par les acides et s'hydrolyse, dans l'eau pure cette hydrolyse diminue la concentration en détergent actif en le transformant en acide gras libre dépourvu d'action détergente. Nous avons essayé de déterminer une relation entre le % M.A et % S.T.P.P à partir du graphe N° 2, pour cela, nous prenons une valeur d'alcalinité constante et pour un pourcentage en

S.T.P.P correspondant et ceci à 4 valeurs d'alcalinité prises arbitrairement.

Les résultats obtenus sont portés sur le tableau III.

TABLEAU III :

Alcali- nité.	6.5			7.0			7.5.			8.0		
	10	20	30	10	20	30	10	20	30	10	20	30
% M.A.												
% STTP.	37.6	30.0	30.7	41.8	32.2	34.6	49	34.5	39.5	59	37.4	54.6

A partir des valeurs de ce tableau, on trace % S.T.P.P - f (% M.A.).
Graphe n° 3.

On obtient, suivant la valeur de l'alcalinité, des courbes qui ont une allure parabolique, qui admettent un minimum à 20 % M.A., cette allure s'aplatie avec la diminution de l'alcalinité.

Cette relation peut nous donner une idée sur le % M.A. optimal correspondant à un pourcentage en S.T.P.P bien déterminé et une alcalinité donnée.

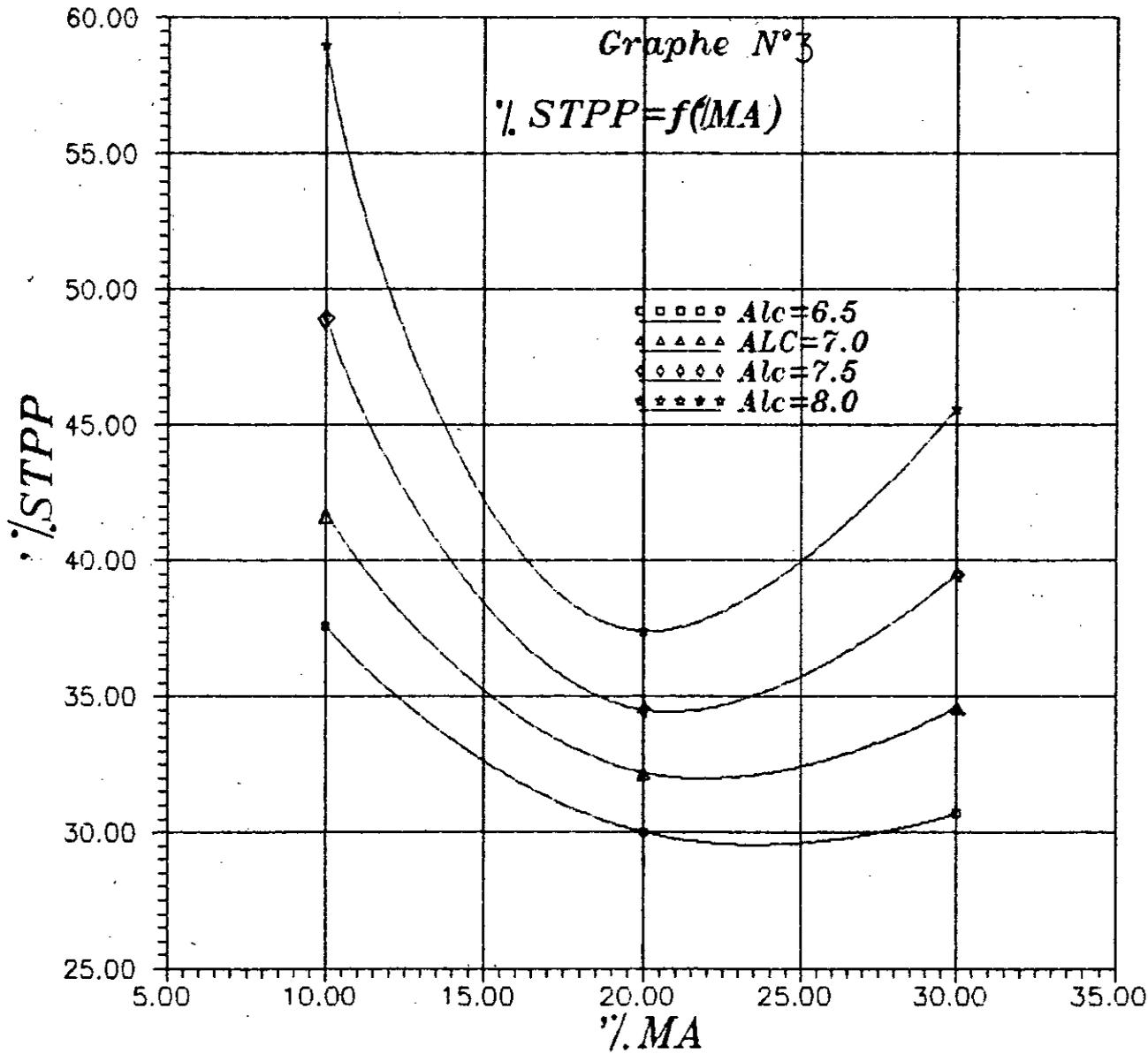
C o n c l u s i o n :

La détergence des agents tension actifs synthétiques anionique courants est améliorée par les carbonates, les phosphates et les silicates alcalins pourvu que les chlorures et sulfates soient pratiquement absents.

La propriété détersive est donc liée à l'alcalinité, pour favoriser l'action détergente d'un agent tensio-actif.

Il faut l'addition d'un réactif alcalin, mais une grande addition serait susceptible d'attaquer les matières organique (en particulier les mains au cours du lavage), pour cela il faut donc trouver un compromis.

Par exemple les agents détersifs pour le lavage grossier blanc et de couleur résistant à l'ébullition à réaction générale alcaline, sont les plus importants pour l'usage domestique ; Par contre les agents de lavage fins servent à l'entretien de tissus susceptibles, il s'agit en général d'agents neutres ou de faible alcalinité.



" Détermination de la Stabilité à l'Eau Dure "

NE. 3.01. 076/1988 -

1° - Objet et Domaine d'Application :

La présente Norme, spécifie une méthode d'évaluation de la stabilité à l'eau dure des agents de surface qui sont aisément solubles à la température ambiante ou tout au moins à chaud.

2° - Principe :

Mélange des solutions de l'agent de surface à des concentrations différentes avec des eaux de dureté calciques connues différentes.

Après repos dans des conditions données, observation de l'aspect de la solution : limpide, opalescente, trouble, précipité.

3° - Réactifs :

Solutions d'Eaux dures.

- Préparer une solution S en dissolvant $44.1 \text{ g} \pm 0.1 \text{ gr}$ de chlorure de calcium ($\text{Ca cl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$) de qualité analytique dans 1000 ml d'eau distillée.

La dureté totale de cette solution est de 600 meq/l.

A partir de la solution S, préparer 3 solutions S₁, S₂, S₃ en complétant à 1000 ml avec l'eau distillée des volumes déterminés de solution S conformément au tableau suivant.

	S ₁	S ₂	S ₃
Volume de solution S utilisée.	10 ml	15 ml	20 ml
Dureté de la solution obtenue.	6meq/l	9meq/l	12 meq/l

4° - Matériel Utilisé :

- 15 tubes à essais : d'un diamètre de 30 mm et d'une longueur 200 mm gradués à 50 ml. L'expérience a montré que des tubes à fond plat sont préférables, car ils permettent de mieux observer des troubles ou des précipités.
- Pipette de 5 ml graduée en 0.05 ml.
- Bain thermostaté.

5° - Mode Opératoire :

. Préparer une solution mère contenant 5 g d'agent de surface dans 100 ml d'eau.

En effectuant cette dissolution à 20° C, si les produits sont difficilement solubles à 20° C les dissoudre à 50° C.

. Prélever à la pipette 2.5 ml de solution d'essai (solution d'agent de surface), les verser dans l'un des tubes à essais et ajouter de la solution d'eau dure S₁ jusqu'à un volume de 25 ml. En mélangeant la solution de l'échantillon avec la solution d'eau dure, éviter la formation de mousse gênante.

A cet effet, fermer à la main avec un bouchon le tube à essais contenant le mélange, le renverser lentement et le ramener doucement à la position initiale. Cette opération nécessite 1s, la répéter 10 fois.

Maintenir le tube au repos plus de 1 h et moins de 2 h à la température 20 ± 2° C; Observer à cette température, s'il y'a en formation de précipités, de troubles ou d'opalescence.

Dans le cas où l'on constate que la solubilité des sels de calcium croît avec la température, effectuer l'essai à 50 ± 3° C et faire l'observation à cette température.

Effectuer cette détermination de la même façon avec 1, 2, 0.6, 0.3, 0.1 ml de la solution d'essai.

Procéder de la même avec les volumes identiques de la solution d'essai et avec les solutions d'eau dure S₁ et S₃.

- Tube N° 1 :
22.5 ml de S₁ (1er.cas) de S₂ (2è cas) de S₃ (3èm.cas) + 2.5 solution d'essai.
- Tube N° 2 :
23.8 ml de S₁ (1er.cas) de S₂ (2èm.cas) de S₃ (3èm.cas) + 1.2 ml de solution d'essai.
- Tube N° 3 :
24.4 ml de S₁ (1er.cas) de S₂ (2èm.cas) de S₃ (3èm.cas) + 0.6 ml de solution d'essai.
- Tube N° 4 :
24.7 ml de S₂ (2ème.cas) de S₃ (3ème.cas) + 0.3 ml de solution d'essai.
- Tube N° 5 :
24.9 ml de S₂ (2ème.cas) de S₃ (3ème.cas) + 0.1 ml de solution d'essai.

- Notation :

Noter les résultats de chaque détermination conformément au tableau 1.

TABLEAU 1 - Notes en fonction de l'aspect du liquide :

Aspect du Liquide	Note (valeur partielle).
Limpide	5
Opalescent	4
Trouble	3
Précipité Léger	2
Précipité important.	1

- Expression des Résultats :

* Stabilité moyenne : En générale, l'agent de surface reçoit un seul chiffre de stabilité ce qui est alors la "Stabilité moyenne".

Faire la somme des 15 valeurs partielles obtenues suivant le tableau 1 pour obtenir la valeur totale, et déduire la stabilité moyenne à l'aide du tableau 2.

TABLEAU 2 - Stabilité moyenne :

Somme de 15 valeurs partielles.	Stabilité Moyenne.
15 à 18	" Un "
19 à 37	" Deux "
38 à 56	" Trois "
57 à 74	" Quatre "
75.	" Cinq "

* Stabilité différenciée : Dans certain cas, toutefois, il peut être utile de noter la stabilité à l'eau dure d'un agent de surface en fonction de la dureté de l'eau.

Faire alors, pour chacune des 3 solutions S_1 , S_2 et S_3 et dans l'ordre croissant des duretés, la somme des cinq valeurs partielles obtenues et déterminer pour chaque solution la stabilité partielle conformément au tableau 3.

TABLEAU N° 3 - Stabilité Différenciée :

Somme des Cinq valeurs partielles pour chaque échantillon d'eau dure	Stabilité partielle.
5 ou 6	Un = $\overline{1}$
7 à 12	Deux = $\overline{2}$
13 à 18	Trois = $\overline{3}$
19 à 24	Quatre = $\overline{4}$
25	Cinq = $\overline{5}$

On obtient ainsi un ensemble de 3 chiffres, qui exprime la stabilité pour chacune des trois duretés 6 meq/, 9 meq/l et et 12 meq/l, et caractérise ainsi la "Stabilité différenciée".

Résultats :

TABLEAU - I.

% D.D.B.S Na. :	10									20									30											
	30			40			50			30			40			50			30			40			50					
% S.T.P.P.	S ₁	S ₂	S ₃	S ₁	S ₂	S ₃	S ₁	S ₂	S ₃	S ₁	S ₂	S ₃	S ₁	S ₂	S ₃	S ₁	S ₂	S ₃	S ₁	S ₂	S ₃	S ₁	S ₂	S ₃	S ₁	S ₂	S ₃	S ₁	S ₂	S ₃
Tube n°1	5	3	3	5	4	5	5	5	3	5	4	1	5	5	3	4	5	5	3	3	3	5	4	3	4	5	3			
Tube n°2	3	2	1	3	1	3	4	3	1	1	1	1	3	1	1	1	3	3	2	3	1	3	3	1	4	3	1			
Tube n°3	3	3	1	1	1	1	3	1	1	3	1	1	3	1	1	1	1	2	2	1	1	3	1	1	3	1	2			
Tube N°4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	2	1	2	5	5	4	5	5	4	5	5	5			

T = 20° ± 1° C.

EXPRESSION DE LA STABILITE :

Résumé des résultats "Par ordre de Stabilité à l'eau dure la plus favorable.

- TABLEAU II.

FORMULATION	STABILITE MOYENNE.	STABILITE DIFFERENCIEE.
30 % M.A ET 30 % S.T.P.P.	3	$\overline{532}$
30 % M.A ET 50 % S.T.P.P.	3	$\overline{433}$
10 % M.A ET 30 % S.T.P.P.	3	$\overline{433}$
10 % M.A ET 50 % S.T.P.P.	3	$\overline{432}$
30 % M.A ET 40 % S.T.P.P.	3	$\overline{432}$
20 % M.A ET 40 % S.T.P.P.	3	$\overline{432}$
20 % M.A ET 50 % S.T.P.P.	3	$\overline{333}$
20 % M.A ET 30 % S.T.P.P.	3	$\overline{332}$
10 % M.A ET 40 % S.T.P.P.	3	$\overline{323}$

T = 20° C.

INTERPRETATION ET DISCUSSIONS :

La dureté à l'eau est due à sa teneur en composés alcalinoterreux solubles et spécialement en sels de calcium ; Elle s'exprime en milliéquivalent-grammes d'ions calcium (II) par litre.

Dans le présent travail, nous avons voulu voir l'influence de celle-ci sur les agents tensio-actifs, et les résultats portés sur le tableau II montre que :

* En faisant varier le pourcentage en matière active de 10, 20 et 30 % et variant le pourcentage en S.T.P.P de 30, 40 et 50 % la stabilité moyenne ne change pas.

* Pour 10 et 30 % en matière active l'influence du S.T.P.P est la même sur la stabilité différenciée ainsi cette dernière diminue en faisant varier le pourcentage en S.T.P.P respectivement de 30, 50 et 40 % et cela pourrait être la cause de la bonne solubilité des uns ou la mauvaise solubilité des autres composés formés par échange ionique entre l'agent de surface et les ions de calcium, ou aux modifications de l'état colloïdal dues aux forces ioniques, effet salin, etc.

* Par contre à 20 % en matière active nous ne constatons pas la même influence, alors que à 30 et 10 % en matière active c'est 30 % en S.T.P.P qui donne la meilleure stabilité différenciée, à 20 % en matière active c'est 40 % en S.T.P.P qui donne la meilleure stabilité différenciée, viennent ensuite celui de 50 et 30 % en S.T.P.P, pour cette anomalie nous pensons à une erreur de manipulation.

C o n c l u s i o n :

La connaissance de la stabilité à l'eau dure des agents de surface est d'une grande importance pour toutes leurs applications, les précipités produits à l'eau dure pouvant influencer défavorablement leur utilisations pratiques.

Dans le cas où l'utilisateur veut optimiser le pourcentage en matière active nous voyons que 10 % en matière active est préconisable puisqu'il donne une meilleure stabilité différenciée que celui donné par 20 % en matière active.

Toujours est-il que le meilleur pourcentage qui donne la meilleure stabilité à l'eau dure est celui de 30 % en matière active.

La stabilité à l'eau dure n'est pas le seul facteur caractérisant un agent tensio-actif et donc le pourcentage choisit doit répondre à d'autres caractéristiques physico-chimiques selon le domaine d'utilisation de ce dernier.

IV - Recherche de Corrélation déterminant l'Efficacité
d'une Poudre à laver.

Nous avons pensé chercher une corrélation qui exprime l'efficacité d'un détergent destiné au lavage, pour cela nous attribuons un coefficient adéquat pour chaque propriété et pour chaque constituant en fonction de son importance.

1 - Efficacité en fonction des constituants :

$$\text{Eff.} = \frac{\% \text{ M.A.} \cdot (\% \text{ S.T.P.P.})^{1/2}}{\% \text{ Na}_2 \text{ SO}_4}$$

Eff₁ = Efficacité.

% M.A = Pourcentage en matière active (m/m).

% S.T.P.P = Pourcentage en tripolyphosphate de sodium.

% Na₂SO₄ = Pourcentage en sulfate de sodium (m/m)

Les résultats des calculs pour les différentes formulations sont portés sur le tableau suivant :

% M.A.	10			20			30		
	% S.T.P.P.	30	40	50	30	40	50	30	40
% Na ₂ SO ₄	45	35	25	35	25	15	25	15	5
Eff	1.22	1.81	2.83	3.12	5.06	9.43	6.57	12.65	12.43

2 - Efficacité en fonction des propriétés.

$$\text{Eff}_2 = \frac{(P_1)^{1/3} \cdot P_2 \cdot \text{Alc}}{\gamma \times (\text{C.M.C})^2 \times P_3}$$

P₁ = Pouvoir moussant exprimé en ml.

P₂ = Pouvoir dispersant exprimé en ml⁻¹

P₃ = Pouvoir mouillant exprimé en g/l.

C.M.C : Concentration micellaire critique exprimé en g/l.

γ : Tension superficielle exprimé en dyne/cm.

Alc : Alcalinité % (m/m).

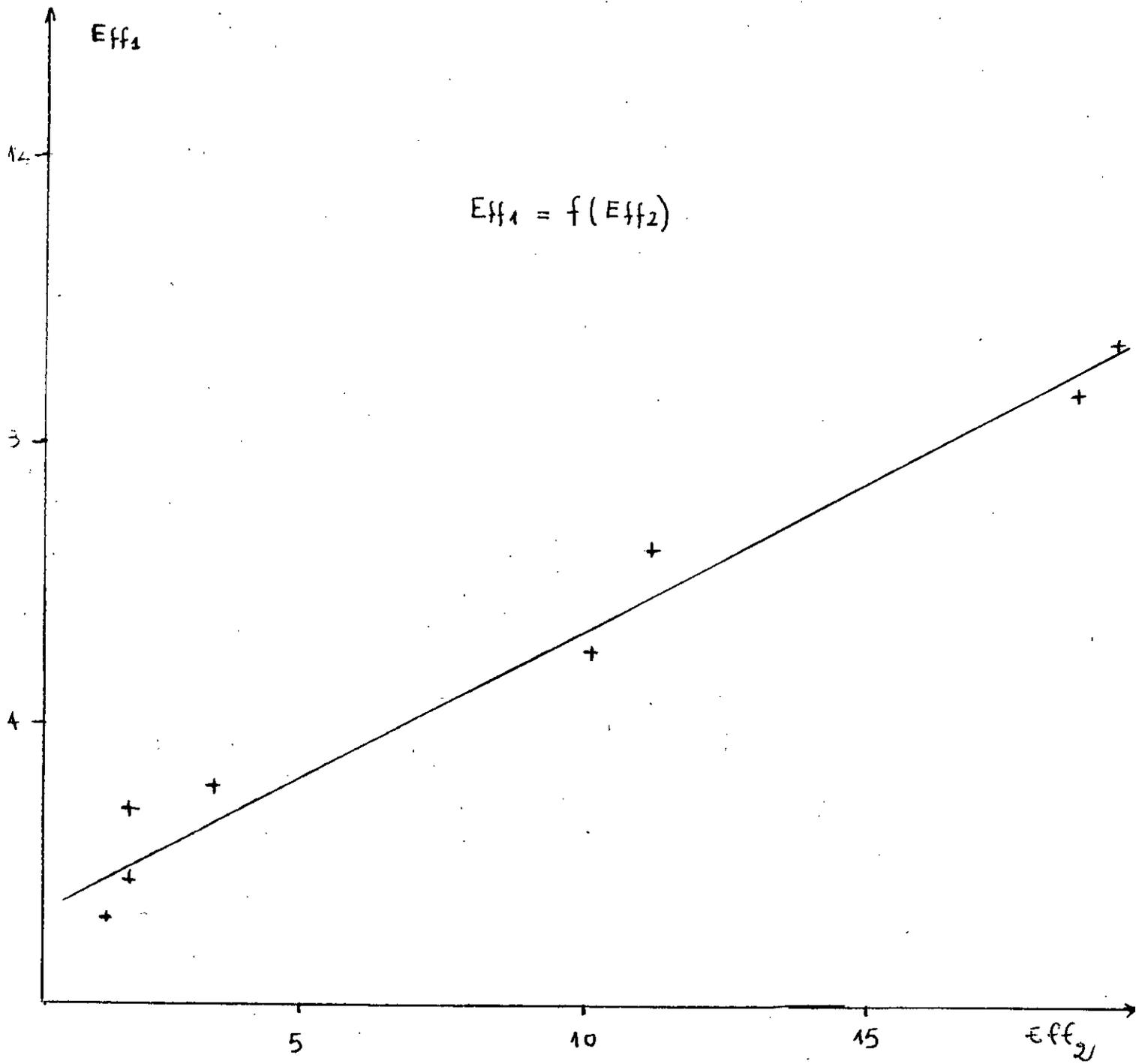
Les résultats des calculs pour les différentes formulations sont portés sur le tableau suivant.

% M.A.	10			20			30		
	% STPP.	30	40	50	30	40	50	30	40
Eff.	1.64	2.07	2.04	3.52	10.15	19.41	11.20	18.67	20.05

Nous traçons sur graphe $Eff_1 = F(Eff_2)$.

Nous obtenons une droite d'équation.

$$Eff_1 = 0.43 Eff_2 + 1.12.$$



Exploitation des Résultats.

L'objet de l'Etude assigné pour cette partie était de voir l'influence des principaux constituant des tensio actifs destinés pour le lavage qui sont le S.T.P.P, la matière active et le sulfate de sodium, ainsi en premier lieu nous avons considéré pour certaines propriétés que le sulfate de sodium n'avait pas une grande influence en fait il n'est pas très rigoureux de faire cette supposition, pour cela nous avons pensé à une représentation tri-dimensionnelle, présentée sur les figures 1 et 2 et les constatations tirées sont :

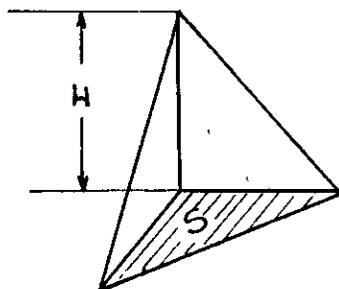
Représentation ISO - S.T.P.P. - (figure 1). (50%).

- Les figures 1.a et 1.d montrent que la surface des triangles augmente avec la diminution du % Na_2SO_4 , en favorisant les propriétés physique, pouvoir moussant et dispersant :
- Les figures A.b et 1.c par contre montrent que la surface des triangles diminue avec le % Na_2SO_4 en favorisant le pouvoir mouillant et la C.M.C

Représentation des ISO - % M.A. - (figure 2). (20%).

- La figure 2.a révèle que la surface des triangles diminue avec le pourcentage en sulfate de sodium et une diminution du pouvoir moussant.
 - Les figures 2.b et 2.c qui représentent respectivement le pouvoir mouillant et la C.M.C en fonction du S.T.P.P et % Na_2SO_4 montrent que la surface des triangles diminue pour la C.M.C et reste sensiblement égale pour le pouvoir mouillant lorsque le % Na_2SO_4 diminue.
 - Par contre pour la figure 2.d la surface des triangles croit avec le pouvoir dispersant lorsque le % Na_2SO_4 diminue.
- Pour mieux exploiter les résultats nous avons calculer les volumes des tétraèdres formés pour chaque propriété.

Le volume d'un tétraèdre est donné par :



$$V = \frac{1}{3} \cdot S \cdot H.$$

Les résultats des calculs sont portés sur les tableaux suivants :

ISO % M.A.

20% MA

	Pouvoir Moussant.			Pouvoir. Mouillant.		
	30	40	50	30	40	50
% S.T.P.P.	30	40	50	30	40	50
% Na ₂ SO ₄ .	35	25	15	35	25	15
V (cm ³).	4,16	8,25	5,17	2,25	7,5	6,17

	Pouvoir Dispersant			C.M.C		
	2,08	8,7	7,5	4,5	8,1	5,0
V (cm ³).	2,08	8,7	7,5	4,5	8,1	5,0

ISO % S.T.P.P.

50% S.T.P.P.

	Pouvoir Moussant.			Pouvoir Mouillant		
	10	20	30	10	20	30
% M.A.	10	20	30	10	20	30
% Na ₂ SO ₄	25	15	5	25	15	5
V (cm ³).	4,92	8,1	7,91	3,58	5,25	4,75

	Pouvoir Dispersant.			C.M.C		
	9,17	9,9	8,7	4,5	17,4	15,0
V (cm ³).	9,17	9,9	8,7	4,5	17,4	15,0

Interprétations :

Après avoir déterminé les volumes des tétrèdres, nous traçons les courbes représentant $V = f(\% \text{ S.T.P.P.})$ graphes n°11 et $V = f(\% \text{ MA})$ Graphes n°12.

Nous remarquons que les courbes admettent des maximums à 20 % M A et 50 % S.T.P.P. ainsi qu'à 40 % et 20 % M A en ces point le pouvoir moussant et le pouvoir dispersant sont prononcés par contre la CNC et le pouvoir mouillant sont relativement faibles.

fig - 2

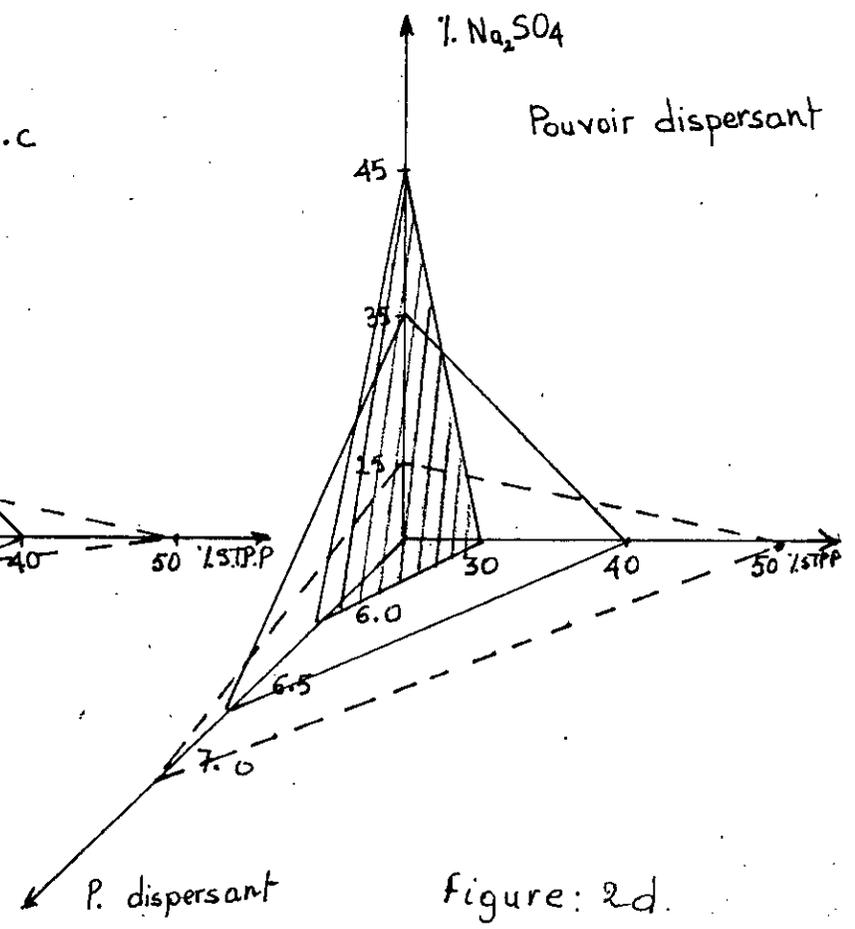
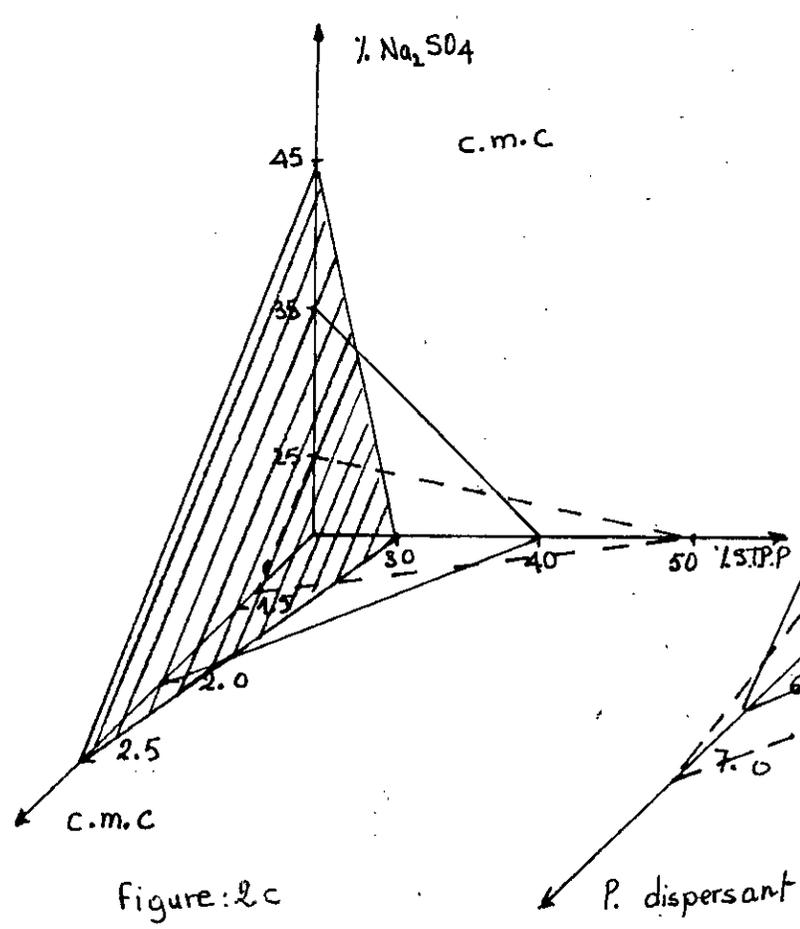
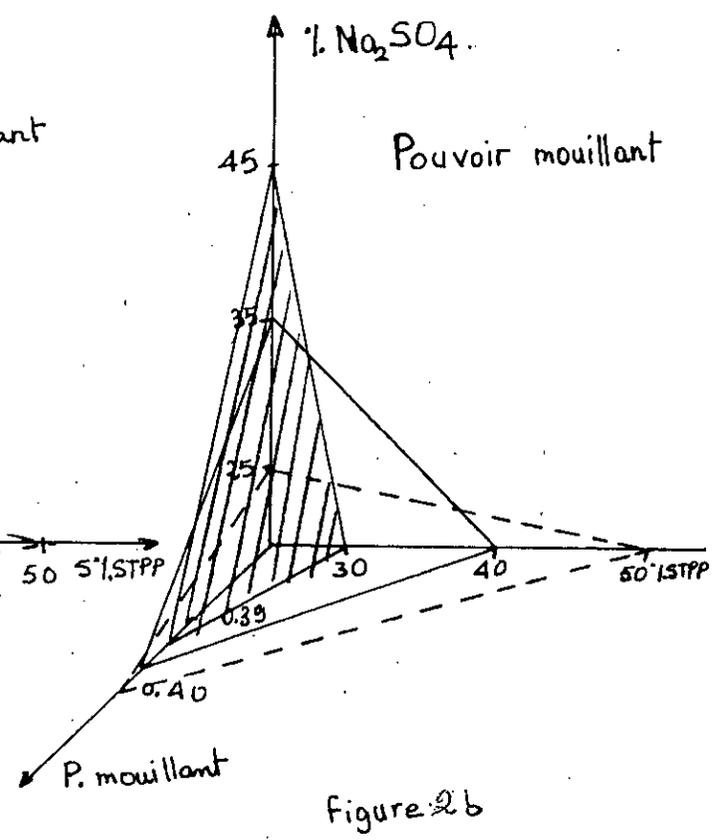
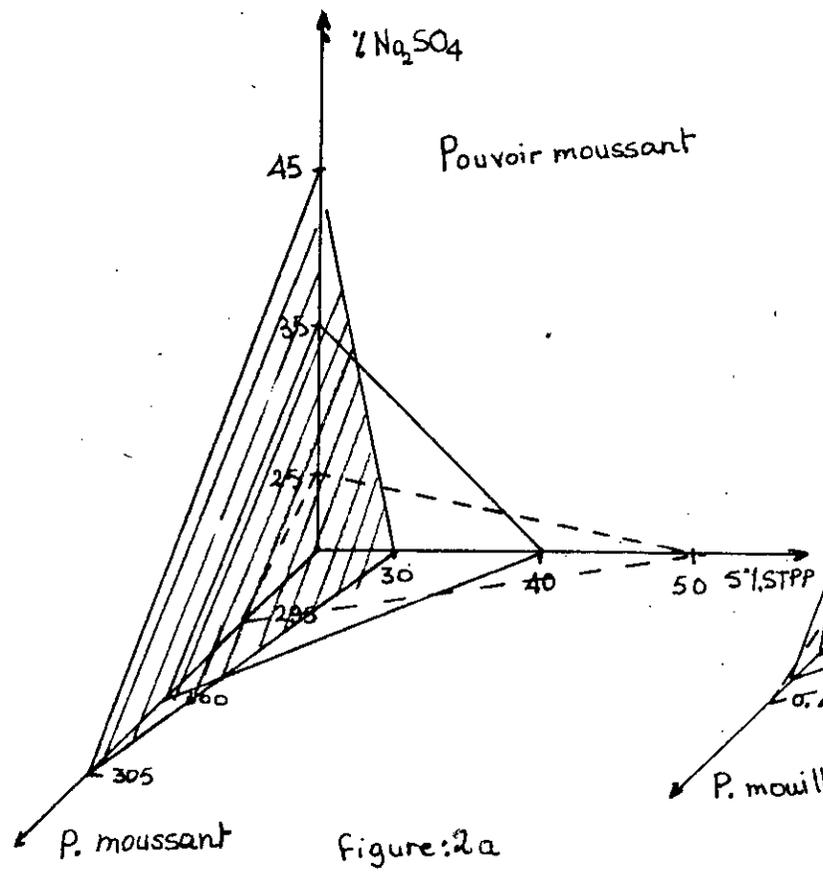
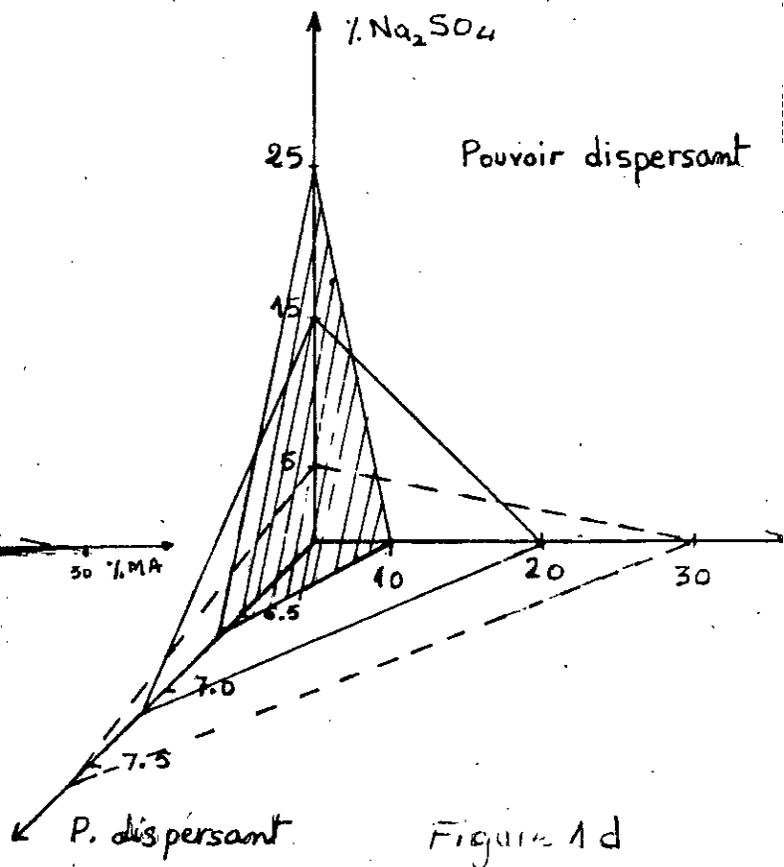
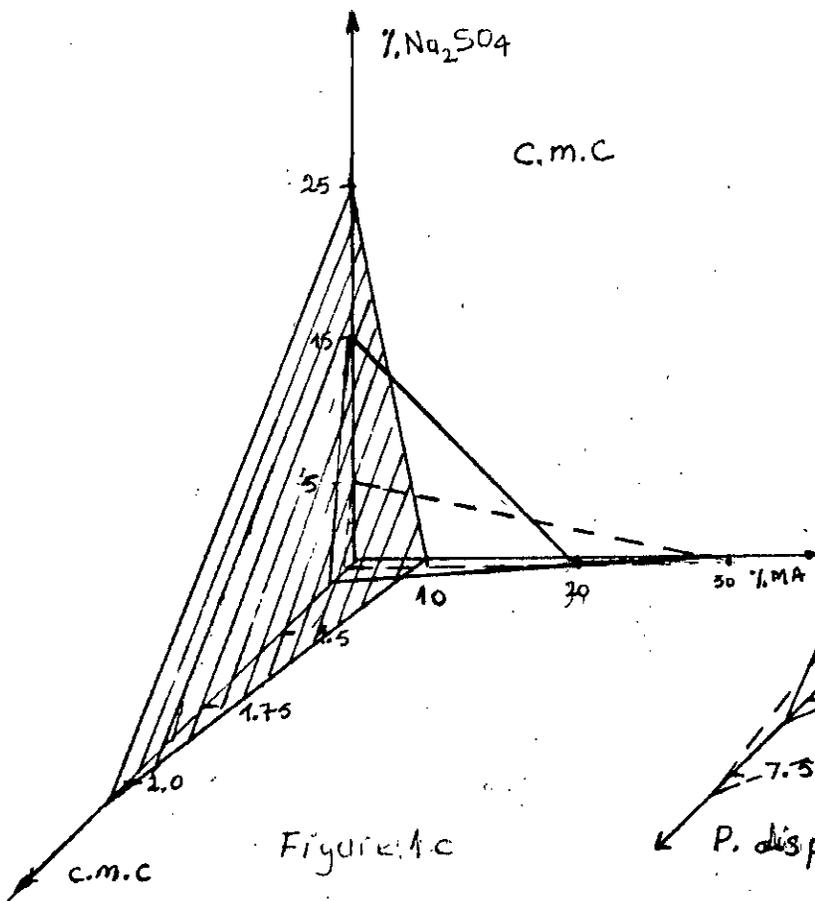
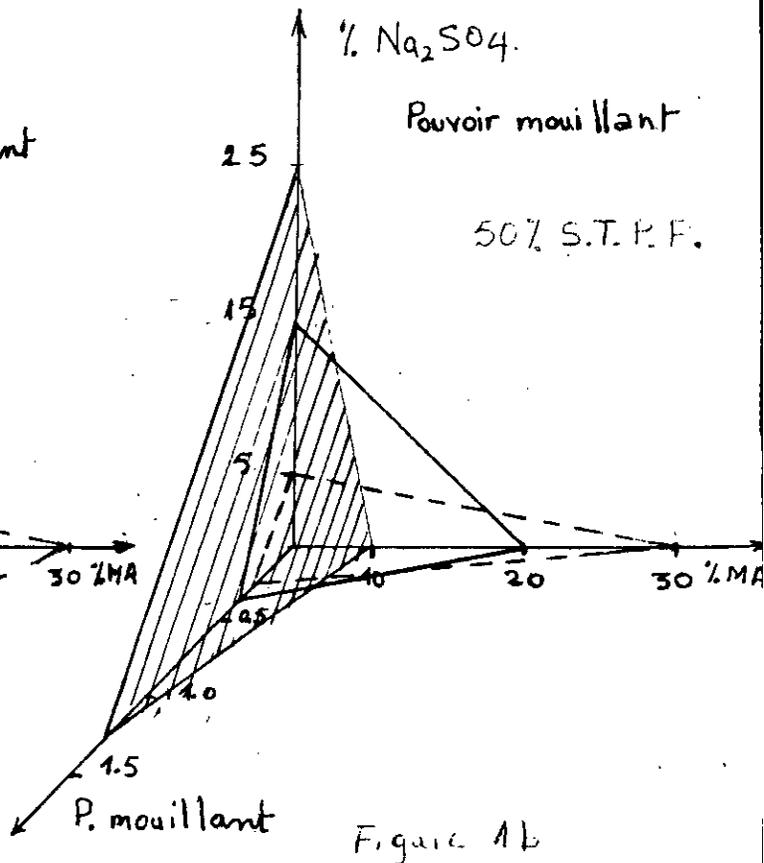
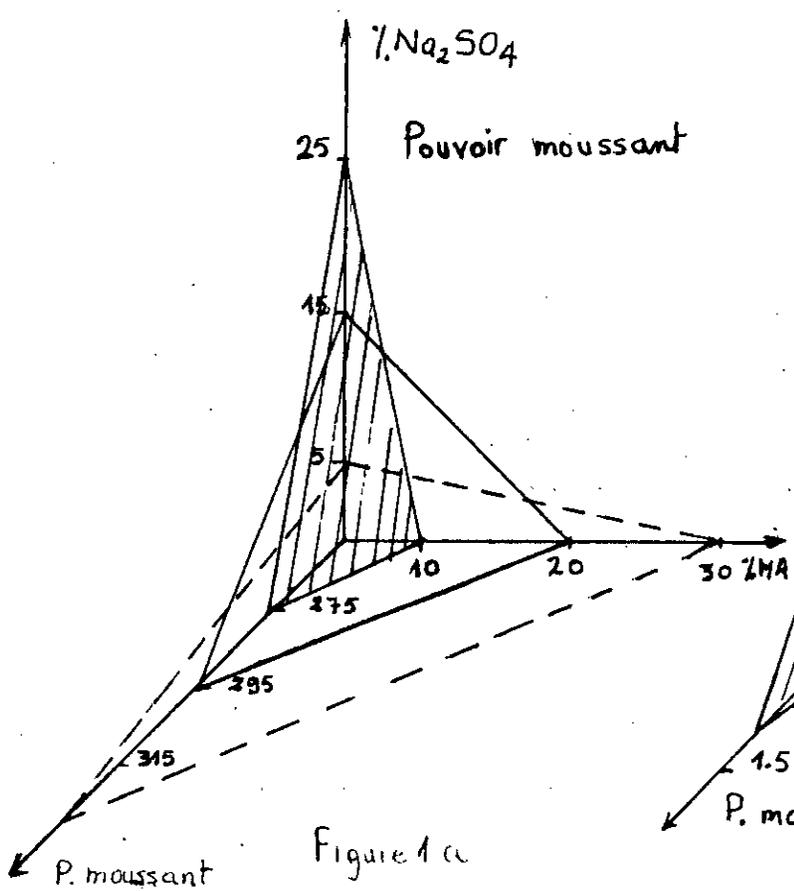
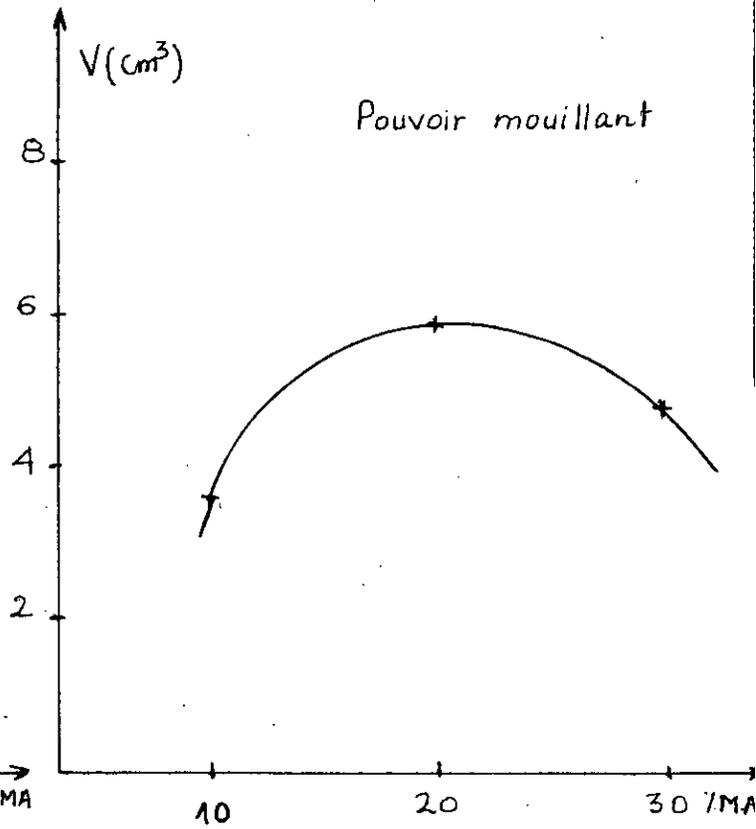
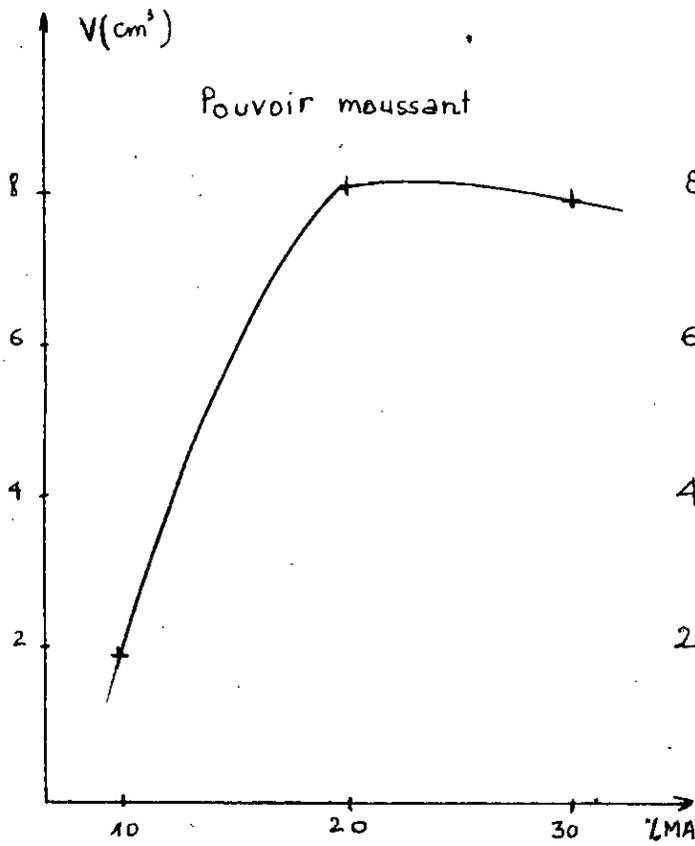
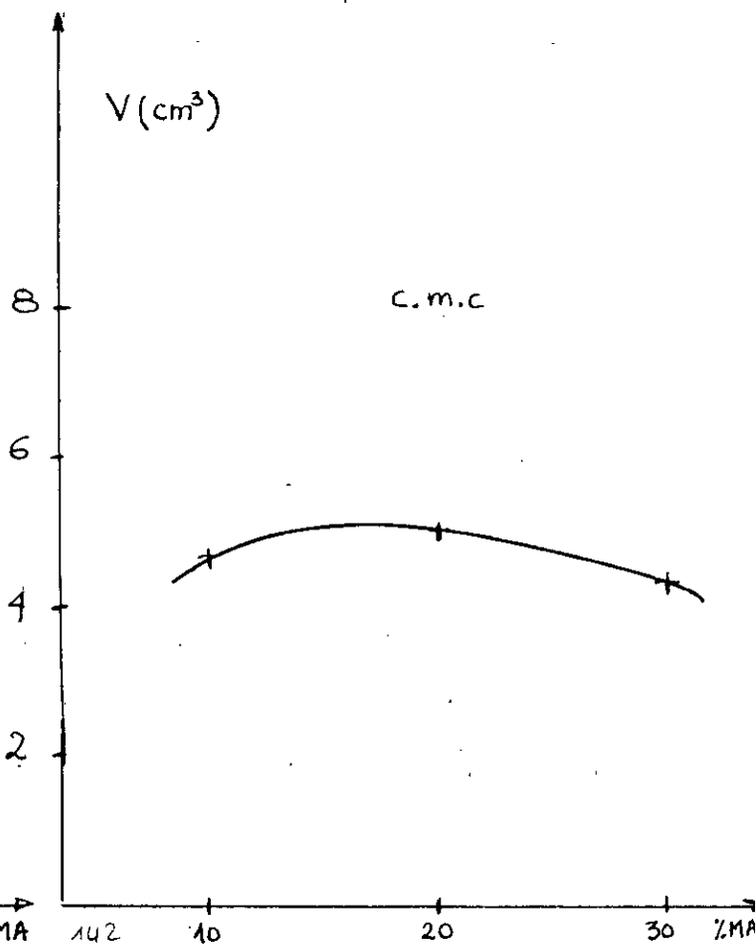
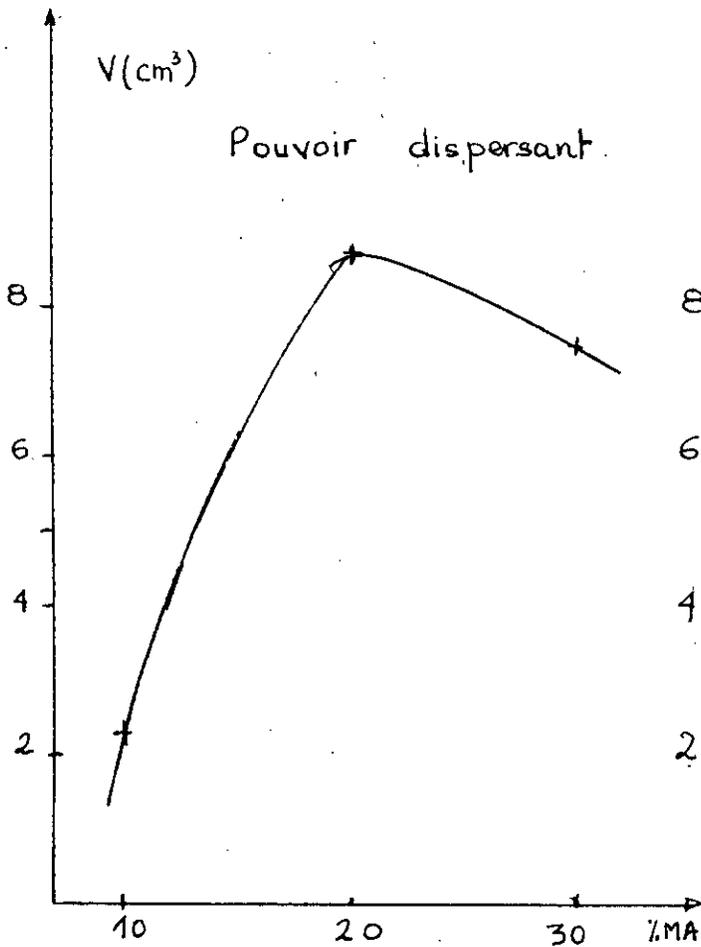


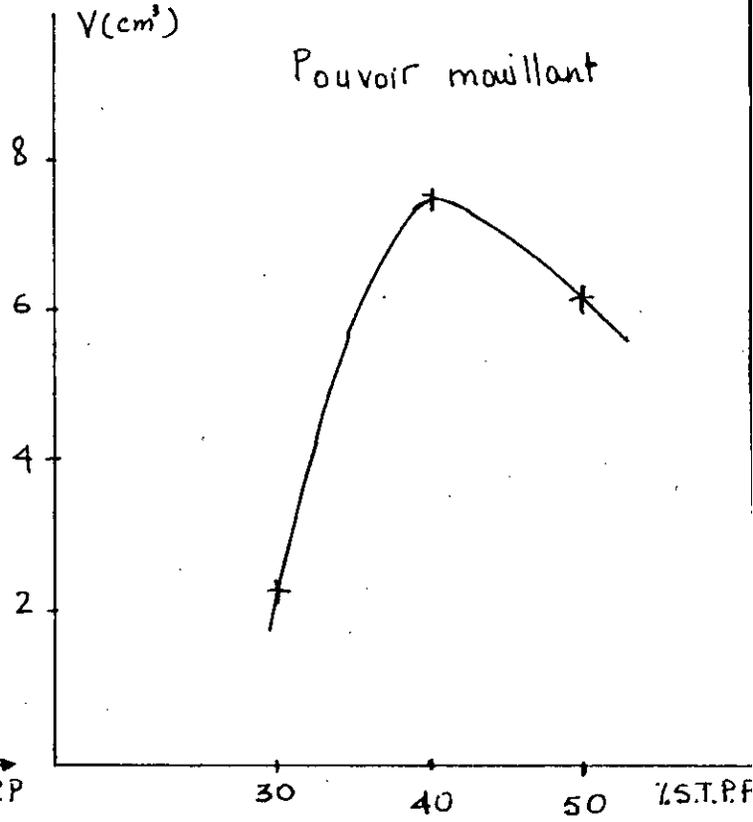
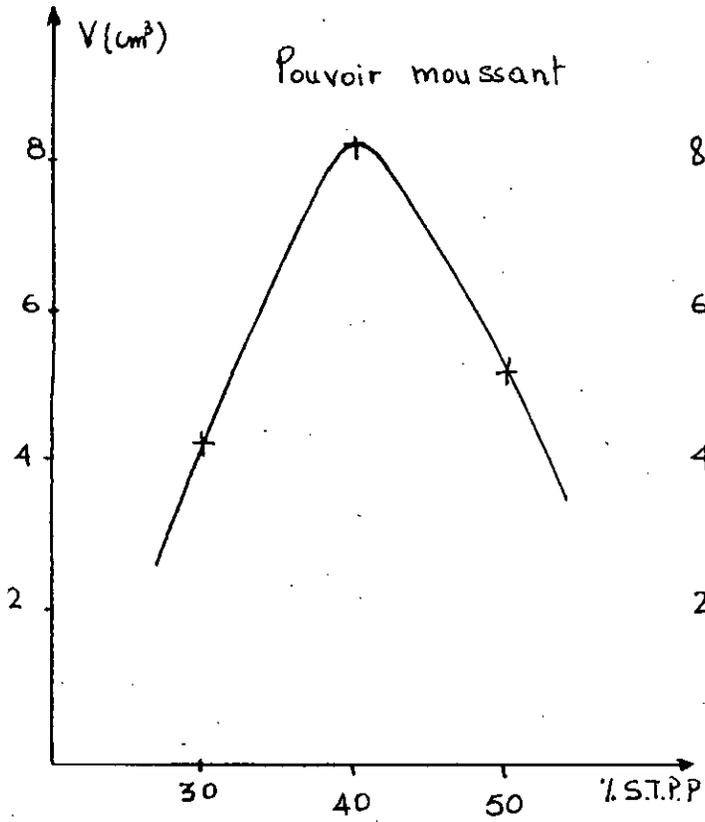
Fig-1-



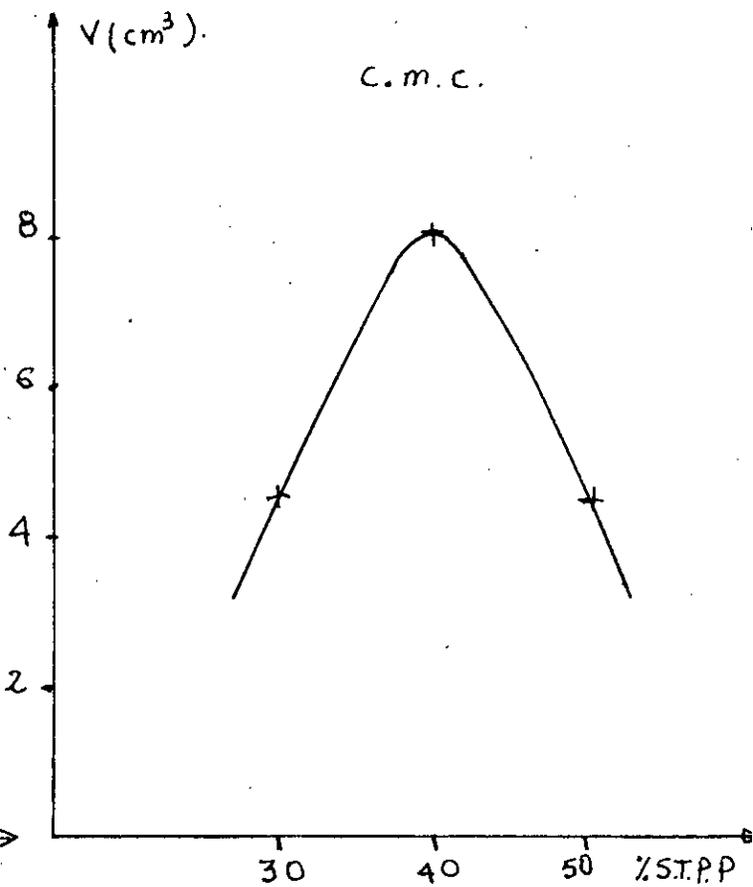
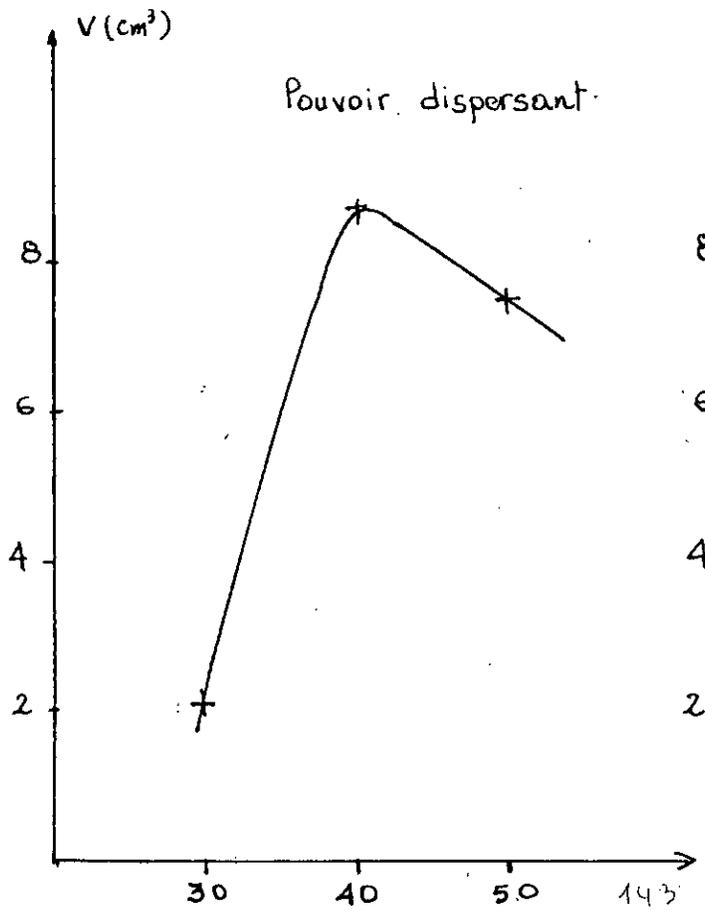


Graphie n° 11





Graphique n° 12.



2ème. PARTIE.

I - But.

II - Analyse d'une poudre à laver commerciale "NOOR" de formulation inconnue.

II - 1 - Propriétés physiques.

- Le Pouvoir mouillant.
- Le Pouvoir moussant.
- Le Pouvoir dispersant.

II - 2 - Etude de la C.M.C.

II - 3 - Propriétés chimiques.

- Détermination de la teneur en matière active anionique.
- Détermination de l'alcalinité.
- Stabilité à l'eau dure.

2ème. P A R T I E.

I - B u t . :

Pour cette deuxième partie, le but assigné est l'utilisation des méthodes d'analyse mises en place pour la détermination des propriétés physico-chimique d'une poudre à laver commerciale "NOOR" éventuellement la comparaison de ses propriétés à celles des formulations étudiées.

II - Analyse d'une Poudre à Laver Commerciale "NOOR" de

Formulation Inconnue :

Caracteristiques Techniques de la Poudre "NOOR"

- Aspect. Poudre blanche, homogène, constituée de microsphères creuses et exemptes de poussière.
- Composants essentiels Alkyl benzène sulfanate de sodium, en C₁₁ , C₁₂ , biodergradable.
- Composants complémentaires. S. T. P. P, Sulfate de sodium, Toluène sulfonate de sodium, C.M.C, agent de blanchiment optique, Parfum industriel, eau.

II.1- Propriétés Physiques :

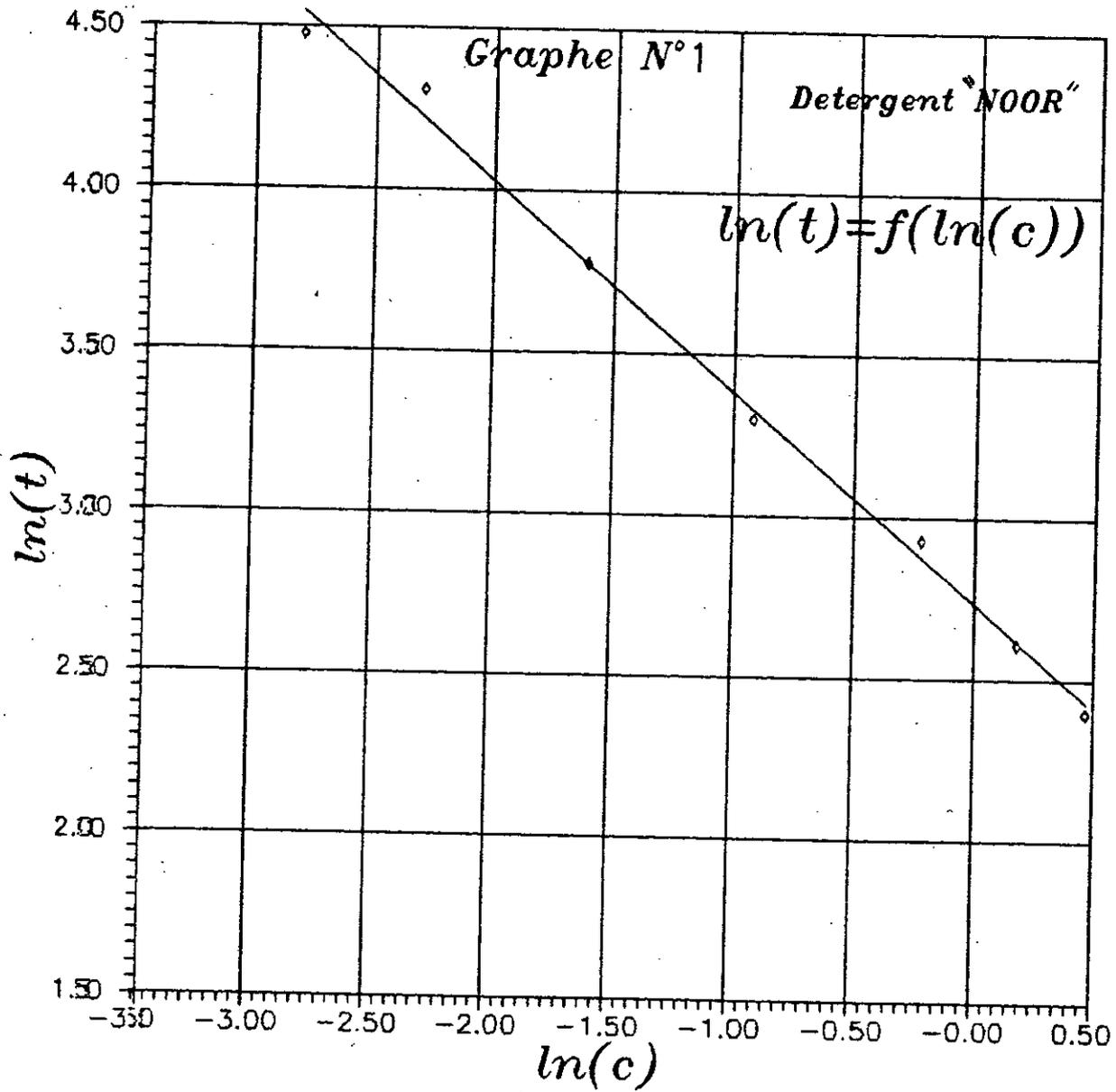
- Le Pouvoir Mouillant -

Norme : AFNOR T 73 - 406.

- . Température d'Essai : 21° C.
- . Dureté de l'eau : 570 meg/l.

Les Résultats Obtenus Sont :

Essai n° \ c(g/l)	0.06	0.10	0.20	0.40	0.80	1.20	1.60
1	88.4	74.3	42.5	25.6	19.4	14.4	12.0
2	87.6	75.5	45.3	29.1	18.8	13.5	10.0
3	86.8	74.8	44.1	28.4	17.7	12.7	11.0
4	91.0	75.2	42.8	27.4	19.5	14.7	10.5
5	88.2	75.3	43.7	26.8	18.5	14.1	11.7
6	87.7	74.7	44.2	29.8	18.6	12.6	10.4
7	87.5	74.6	43.9	28.3	18.7	13.4	11.4
8	88.6	71.1	44.5	27.9	18.2	13.7	11.0
Moyenne.	88.23	74.44	43.87	27.91	18.68	13.67	11.00



On estime le Pouvoir Mouillant à une concentration correspondante à un temps de mouillage de 25 s, déterminée à partir du graphe n° 4, en portant en abscisses $\ln (c)$ et en ordonnées $\ln (t)$.

$$c = 0.5 \text{ g / l}$$

- Pouvoir Moussant -

Norme : I S O 696 / 1968

AFNOR T 73 - 404

- Eau utilisée : Eau du robinet de dureté 570 mg/l \approx 570 PPM.

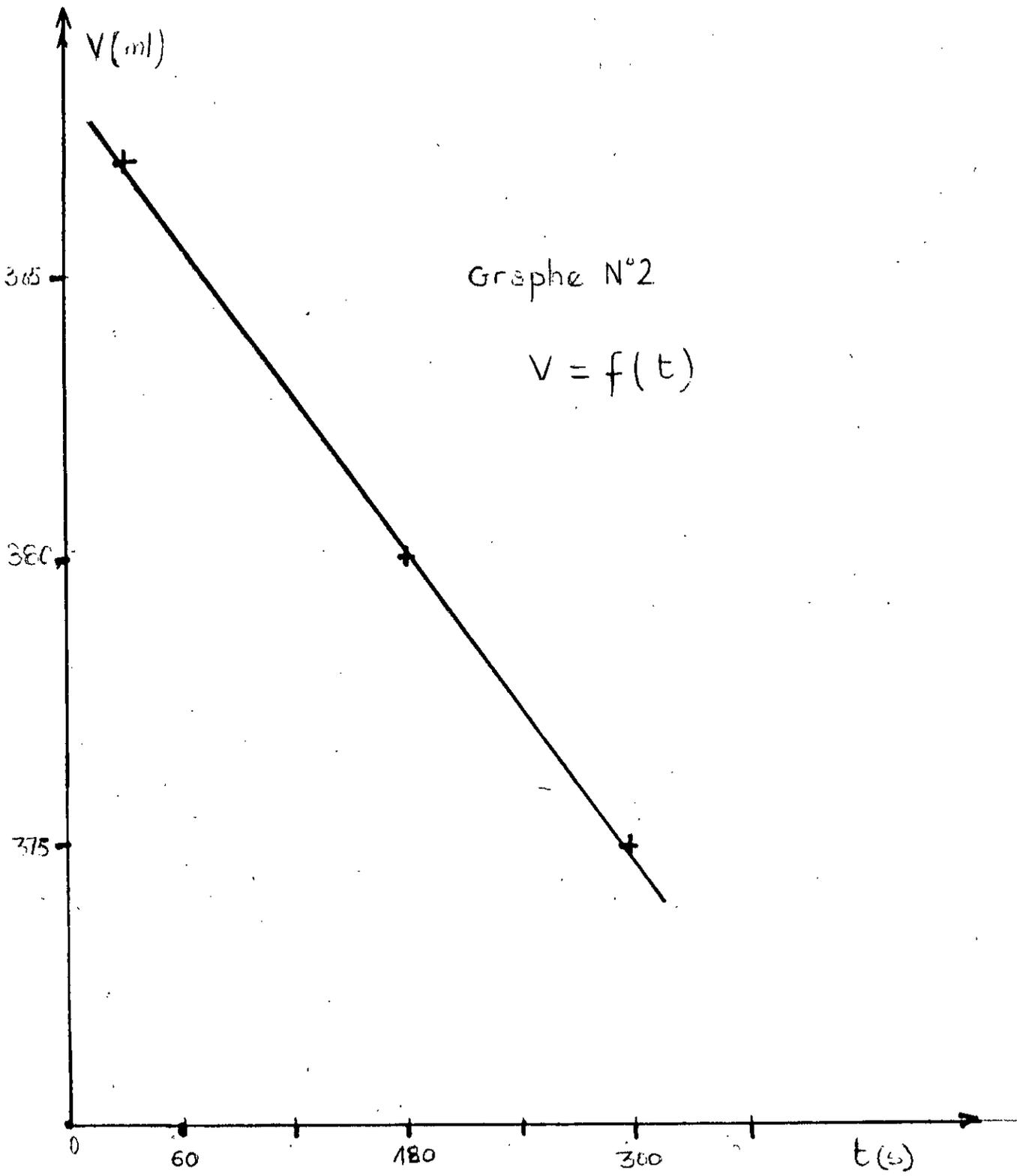
- Concentration de la prise d'essai : 2.5 g/l.

- Température d'Essai : 50° C.

TABLEAU DES RESULTATS :

ESSAI N°	V ₁ (ml)	V ₂ (ml)	V ₃ (ml)	TEMPS D'ECOU- LEMENT (s).
1	385	376	370	121
2	286	374	372	122
3	382	379	376	123
4	388	375	372	121
5	389	381	378	122
6	388	380	378	123
7	389	382	378	123
8	384	382	377	122
9	391	385	380	121
10	386	383	377	122
Moyenne	387	380	376	122

La courbe représentative $V = f (t)$ est donnée par le Graphe N° 2.



- Pouvoir Dispersant -

Norme : N E / 1985 (avant projet de Norme d'Entreprise).

- Température d'Essai : 40° C.

- Eau utilisée : Eau de dureté de 14meg/l.

$V_0 = 0,55$ ml (Volume nécessaire d'acide chlorhydrique pour le titrage de la solution du savon calcique).

LES RESULTATS OBTENUS SONT :

ESSAI N°	V_1 (ml)	V_2 (ml)	$80 - V_1 - V_2$ (ml)	V_3 (ml)
1	15.0	40	25	0.47
2	16.0	40	24	0.50
3	16.5	40	23	0.53

Le Pouvoir dispersant est exprimé par :

$$\frac{100}{V_1} = \frac{100}{16.5} = 6.06 \text{ ml}^{-1}$$

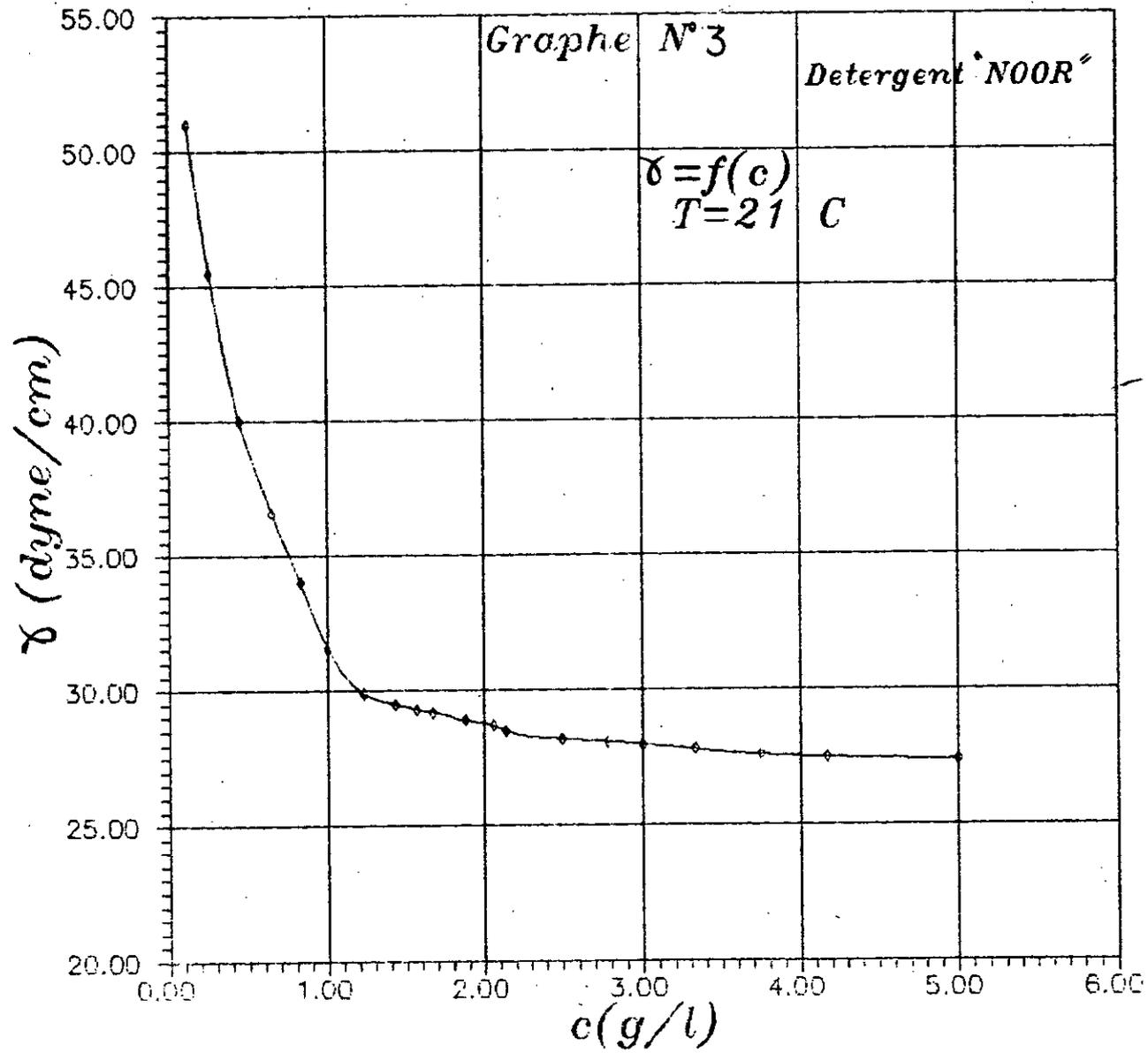
II.2 - Détermination de la C.M.C

De la même manière que précédemment (1ere. partie) nous déterminons la C.M.C.

TABLEAU DES RESULTATS :

Conc. (g/l)	0.12	0.26	0.45	0.65	0.83	1.00	1.23	1.43	1.55	1.67
γ (dyne/cm)	5.10	45.5	40.0	36.5	33.6	31.6	29.9	29.4	29.3	29.1

Conc. (g/l)	1.88	2.06	2.14	2.5	2.78	3.00	3.33	3.75	4.17	5.0
γ (dyne/cm)	28.9	28.7	28.5	28.2	28.1	28.0	27.8	27.6	27.5	27.5



On portant en abscisses la concentration et en ordonnées la tension superficielle, on obtient une courbe (Graphe n°3) à partir de laquelle on détermine la C.M.C.

$$C.M.C = 1.15 \text{ g/l.}$$

II.3 - Propriétés Chimiques :

- Détermination de la teneur en matière active anionique -
- " Méthode de titrage direct dans deux phases "

Norme : NE 3.01.011/1987

1° - O B J E T :

La présente Norme spécifie une méthode de détermination de la matière active anionique dans les détergents.

2° - P R I N C I P E :

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

Note : Le processus chimique est le suivant : La matière active anionique forme, avec le colorant cationique, un sel anionique qui se dissout dans le chloroforme, auquel il confère une coloration rouge rosée. Au cours du titrage, le chlorure de benzéthonium déplace de ce sel le bromure de dimidium, et celui-ci passe dans la phase aqueuse en quittant la phase chloroformique qui perd sa coloration rose, un excès de chlorure de benzéthonium conduit à la formation pour le colorant anionique, d'un sel qui se dissout dans le chloroforme, auquel il confère une coloration bleue.

3° - R E A C T I F S :

- Eau distillée.
- Chloroforme, densité à 20°C = 1.84 g/ml, distillant entre 59,5 et 61.5° C.

- Acide sulfurique, solution 5 N ajoutée avec précaution 134 ml d'acide sulfurique $d_{20^{\circ}\text{C}} = 1.83 \text{ g/ml}$, à 300 ml d'eau distillée et diluer à 1 l.
- Acide sulfurique, solution 1. N.
- Hydroxyde de sodium, solution titrée 1. N.
- Lauryl sulfate de sodium (Dodecyl sulfonate de sodium), solution titrée 1.0 N.
- Chlorure de Benzéthonium, appelé aussi Hyamine 1622, solution titrée 0.004 N.
- Phénophtaléine, solution éthanolique à 10 g/l.
- Solution d'indicateur mixte (cet indicateur mixte est livré dans le commerce sous forme basique, qui doit être acidifié et dilué avant son utilisation).

4° - M O D E O P E R A T O I R E ::

- Etalonnage de la solution de chlorure de Benzéthonium.
- Prélever 25 ml de la solution 0.004 N de Laurylsulfate de sodium et introduire dans un flacon.
- Ajouter 10 ml d'eau.
- Ajouter 15 ml de chloroforme.
- Ajouter 10 ml de solution acide d'indicateur.
- Titrer à l'aide de la solution de chlorure de Benzéthonium, 0.004 M, après chaque addition, boucher le flacon et bien agiter.
- La couche inférieure est rose, continuer le titrage, en agitant rigoureusement.
- Lorsqu'on approche du virage, les émulsions formées lors de l'agitation tendent à se briser facilement.
- Continuer le virage goutte à goutte, et en agitant chaque fois qu'il y'a addition, jusqu'au point final.
- Celui-ci est atteint lorsque la couleur rose à complètement disparue du Chloroforme, qui prend alors une teinte gris-bleu pâle.
- La molarité, T_1 de la solution du chlorure de benzéthonium est de 0.004.
- Prise d'essai :
- Peser à 1 mg près, une prise d'essai contenant 3 à 4 milli-équivalents de matière active anionique.

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

TABLEAU - MASSE DE LA PRISE D'ESSAI.

TENEUR EN MATIERE ACTIVE (% EN MASSE)	MASSE DE LA PRISE D'ESSAI (g).
15	10.0
30	5.0
45	3.2
60	2.4
80	1.8
100	1.4

Nous supposons que le pourcentage en matière active anionique n'est pas trop élevé pour cela nous prenons une prise d'essai de 7.5g.

5° - EXPRESSION DES RESULTATS :

- Mode de Calcul :

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

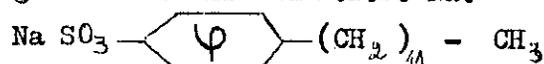
$$\frac{V_3 \cdot T_1 \cdot 100 \cdot M \cdot 100}{25 \cdot 100 \cdot m_0} = \frac{4 \cdot V_3 \cdot T_1 \cdot V}{m_0}$$

m_0 : Est la masse, en grammes, de la prise d'essai.

M : Masse molaire de la matière active anionique.

T_1 : La molarité de la solution de chlorure de benzethonium utilisée pour le titrage d'une partie aliquote de 25 ml de solution de matière active anionique.

M = 348g masse molaire du D.D.S. Na.



$m_0 = 7.5 \text{ g.}$

$V_3 = 23 \text{ ml}$

* Pourcentage en masse de la matière active anionique est égal à :

$$\frac{4 \times 23 \times 0.004 \times 348}{7.5} = 17.07 \%$$

* Quantité de matière active anionique en milléquivalent par gramme est égal à :

$$\frac{40 \times 23 \times 0.004}{7.5} = 0.491 \text{ meq/g.}$$

← DETERMINATION DE L'ALCALINITE →

Norme : N.E. 3.01.1978

- Prise d'essai : 1g.
- Eau de dilution utilisé : Eau distillée.
- T (HCl) = 0.4.N.

Résultats :

Essai 1 V = 5.5 ml.

Essai 2 V = 5.5 ml.

L'Alcalinité du produit est donnée, en pourcentage en masse d'oxyde de sodium (Na_2O) par la formule.

$$\frac{V.T.}{m} = \frac{5.5 \times 0.4 \times 3.1}{1}$$

$$\text{Alc} = 6.82 \% (m/m).$$

V : Volume (ml) de la solution titrée d'acide chlorhydrique utilisé.

T : Normalité exacte de la solution titrée d'acide chlorhydrique.

m : Masse en grammes de la prise d'essai.

← DETERMINATION DE LA STABILITE A L'EAU DURE →

Norme : N.E. 3.01.076/88

Résultats :

- . Stabilité moyenne : 2.
- . Stabilité différenciée : 322.

Résumé des Résultats des Analyses.

TABLEAU N° I.

Propriété	Teneur en matière active	Alcalinité	Stabilité Moyenne.	Stabilité Différente	PH
	(% m/m)	(% m/m)	-	-	-
Résultat	17.07	6.82	2	322	9.5

Propriété.	Pouvoir Mous-sant V (ml).	Pouvoir Mouil-lant C(g/l).	Pouvoir Dis-persant (ml)	C.M.C. g/l
Résultat.	387	0.5	6.0	1.15

Commentaire :

Si nous comparons les propriétés physico-chimiques de ce détergent, nous constatons que son pouvoir moussant est bon vis-à-vis de nos formulations, ainsi que la C.M.C qui est de 1.15g/l, s'approchant un peu de celle de 1.28 g/l obtenue à 30 % M A, 50 % S. T. P. P et 5 % en Na_2SO_4

Le Pouvoir dispersant, quand à lui donne la même valeur que pour la formulation étudiée à 20 % MA, 30 % S. T. P. P et 35 % Na_2SO_3 , même en ce qui concerne la mouillabilité, cette dernière donne à peu près le même effet que celle obtenue à 10 % M A, 30 % S. T. P. P et 45 % Na_2SO_4 .

Ce détergent destiné au lavage donne une alcalinité 6.82 % (m/m), par contre nous avons trouvé une formulation qui donne une valeur plus importante pour cette propriété qui est de 8.56 % (m/m) à 10 % M A, 40 % S. T. P. P et 35 % Na_2SO_4

Nous faisons remarquer pour ce cas, que nous avons optimisé la matière qui passe de 17.7 % pour le détergent "NOOR" à 10 %, tout en améliorant la propriété de l'alcalinité, propriété que nous considérons importante pour l'action détersifs.

La stabilité à l'eau dure, elle aussi n'est pas améliorée, elle est au contraire plus basse que ce qu'on a trouvé.

Détermination de l'Efficacité :

Utilisons la Corrélation déterminée dans la première partie expérimentale pour comparer l'efficacité de ce détergent vis à vis de nos Formulations.

$$\text{Eff}_2 = \frac{(P_1)^{1/3} \cdot P_2 \cdot \text{Alc}}{\gamma \cdot (\text{C.M.C})^2 \cdot P_3}$$

P_1 : Pouvoir moussant (ml).

P_2 : Pouvoir dispersant (ml^{-1}).

P_3 : Pouvoir mouillant (g/l).

$$\text{Eff}_2 = \frac{(387)^{1/3} \times 6.06 \times 6.82}{27.5 \times (1.15)^2 \cdot (0.5)}$$

$$\text{Eff}_2 = 16.56$$

La valeur de l'efficacité obtenue parait assez bonne comparée aux valeurs trouvées pour les différentes formulations et ce, malgré que la teneur en matière active n'est pas très élevée, ceci nous mène à dire que l'efficacité ne dépend pas seulement du pourcentage en matière active présent dans une poudre à laver qui doit être donc optimisée.

3ème. P A R T I E.

I - But.

II - Analyse d'un mélange tensio-actif anionique commercial
"COTTOCLARIN" destiné pour l'application en Textile.

II - 1 - Propriétés physiques.

- Le pouvoir mouillant.
- Le pouvoir moussant.
- Le pouvoir dispersant.

II - 2 - Etude de la C.M.C.

II - 3 - Propriétés chimiques.

- Détermination de l'alcalinité.
- Détermination de la teneur en sulfate minéral.
- Détermination de la teneur en matière active
anionique.

III - Conclusion.

3ème. P A R T I E.

I - B u t :

Le but de cette partie consiste à analyser quelques propriétés physico-chimiques d'un mélange tensio-actifs anioniques " COTTOCLARIN " destiné dans l'application en textile.

II - Analyse d'un mélange Tensio-actif anionique Commercial

"COTTOCLARIN" destiné pour l'application en Textile :

" C O T T O C L A R I N K D / O K "

- * Type de produit : Combinaison Synergétique de substances tensio-actives.
- * Polarité : Anionique.
- * Aspect consistance : Pâte fluide, blanchâtre.
- * Prescription de dissolution : Le cottoclarin KD peut être empâté aisément avec de l'eau chaude.
Pour établir une solution-mère, il sera préférable de dissoudre une partie.
- * Domaine d'application : Produits Universels pour les procédés de débouillissage, prélavage, mouillage, hydrophilisation et teinture des fibres végétales ou Synthétiques, recommandé pour tous les procédés continus.

II - 1 - Propriétés Physiques :

- Le Pouvoir Mouillant -

Norme : A F N O R T 73 - 406.

- Température d'essai : 21° C.

- Dureté de l'eau utilisée : 570 meg/l.

TABLEAU DES RESULTATS :

C (g/l) Essai N°	0.06	0.10	0.20	0.28	0.40	0.80
1	44.6	25.1	13.9	11.4	7.9	3.4
2	43.8	23.9	14.0	7.4	6.9	3.6
3	36.8	21.5	13.9	8.6	6.9	4.8
4	44.9	25.8	13.2	9.6	7.1	3.2
5	45.5	23.4	13.3	7.9	7.4	3.9
6	38.5	28.4	14.4	11.9	6.9	3.2
7	48.7	26.4	13.5	11.5	7.4	4.9
8	40.5	24.3	12.9	10.2	7.9	3.5
Moyenne	42.88	24.85	13.64	9.81	7.30	3.81

Pour estimer le pouvoir mouillant, on détermine la concentration correspondante à un temps de mouillage de 25 secondes (Graphe n° 1)

$$C = 0.096 \text{ g/l}$$

- Le Pouvoir Moussant -

Norme : I S O 696 / 1968

A F N O R T 73 - 404.

- Eau utilisée : Eau de dureté 570 meg/l.

- Concentration de la prise d'Essai : 2.5 g/l.

- Température d'essai : 50 %.

N°4

- 161 -

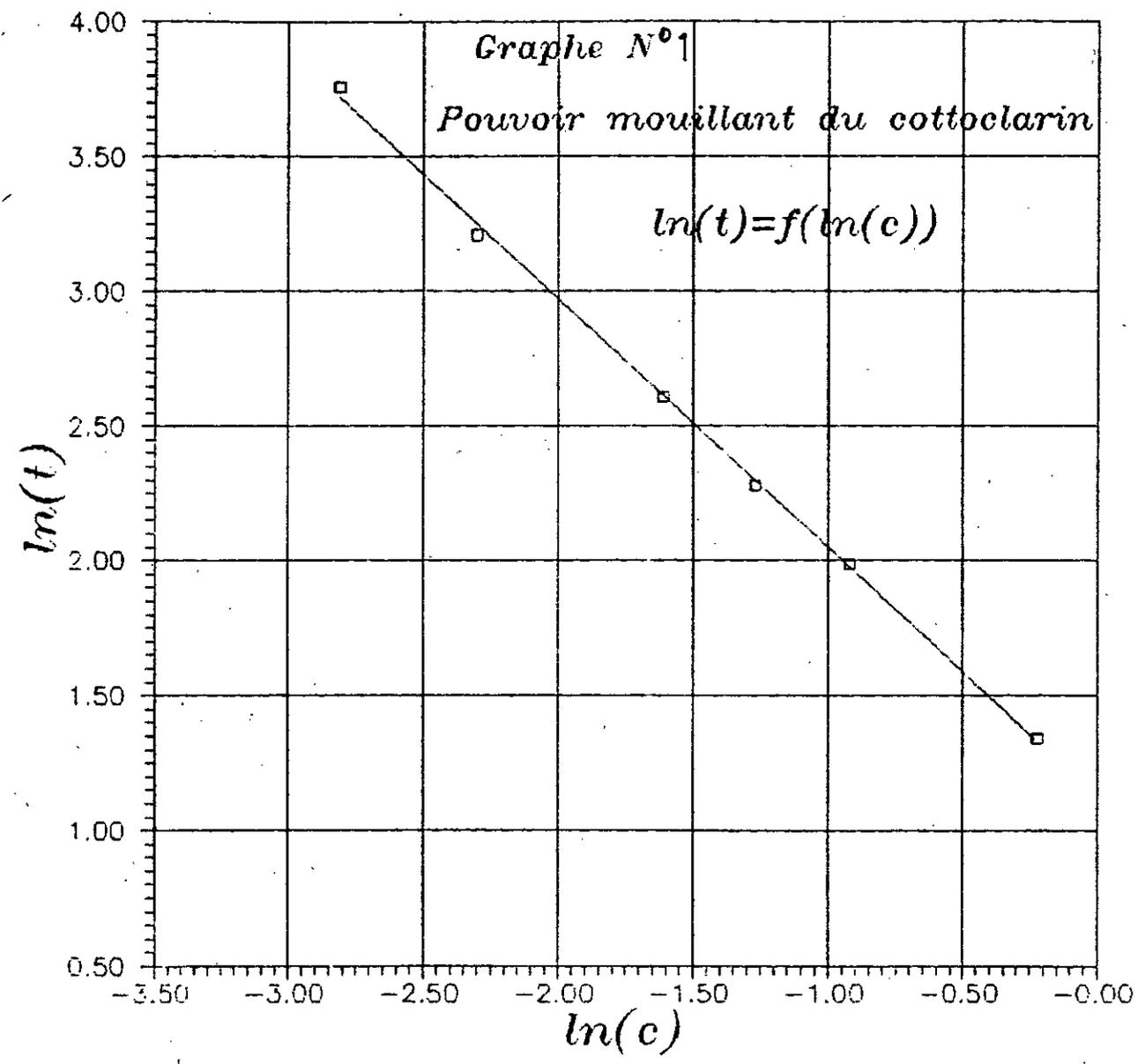


Fig. 1

Résultats :

Temps d'écoulement (s).	V_1 (ml)	v_2 (ml)	V_3 (ml).
125	pas de mousse.	-	-

V_1 : Volume de mousse 30s après le temps d'écoulement.

V_2 : Volume de mousse 3 mn après le temps de l'écoulement.

V_3 : Voume de mousse 5 mn après le temps d'écoulement.

Remarque :

Nous avons constaté la formation d'un très faible volume de mousse qui disparaît rapidement (moins de 30 s).

- Le Pouvoir Dispersant -

" Méthode Acidimétrique "

(Méthode de Schönfeldt modifiée).

Norme : Avant projet de norme d'Entreprise NE/1985

- Température d'Essai : $T = 40^\circ \text{C}$.

- Eau de dureté Calcique utilisée : 14.0 meg/l.

- $V_0 = 0.55$ ml (Volume nécessaire d'HCl pour le titrage du savon calcique).

Résultats :

ESSAI N°	V_1 (ml).	V_2 (ml).	$80 - V_1 - V_2$ (ml).	V_3 (ml).
1	7	40	33	0.40
2	8.5	40	31.5	0.50
3	9	40	31	0,52

Le Pouvoir dispersant est exprimé par :

$$100/\sqrt{V_1} = 100/g = 11.11 \text{ ml}$$

- Etude de la C.M.C. -

- Eau de dilution utilisée : Eau distillée.

- Température d'Essai : T = 20°C.

- Résultats :

Concentration (g/l)	0.025	0.062	0.086	0.122	0.181	0.238
(dyne/cm)	39.7	32.5	28.7	25.6	24.4	23.8

Concentration (g/l)	0.349	0.460	0.652	0.833	1.364
(dyne.cm)	23.5	23.4	23.3	23.2	23.2

A partir du Graphe n°2 nous déterminons la concentration micellaire critique (C.M.C) la valeur trouvée est :

$$\text{C.M.C} = 0.1 \text{ g/l}$$

II. 3 - Propriétés Chimiques :

- Détermination de l'Alcalinité -

Norme : 3.01.027 / 1987.

Par simple titrage Volumétrique et pour une prise d'essai de 1 g, on obtient les résultats suivants :.

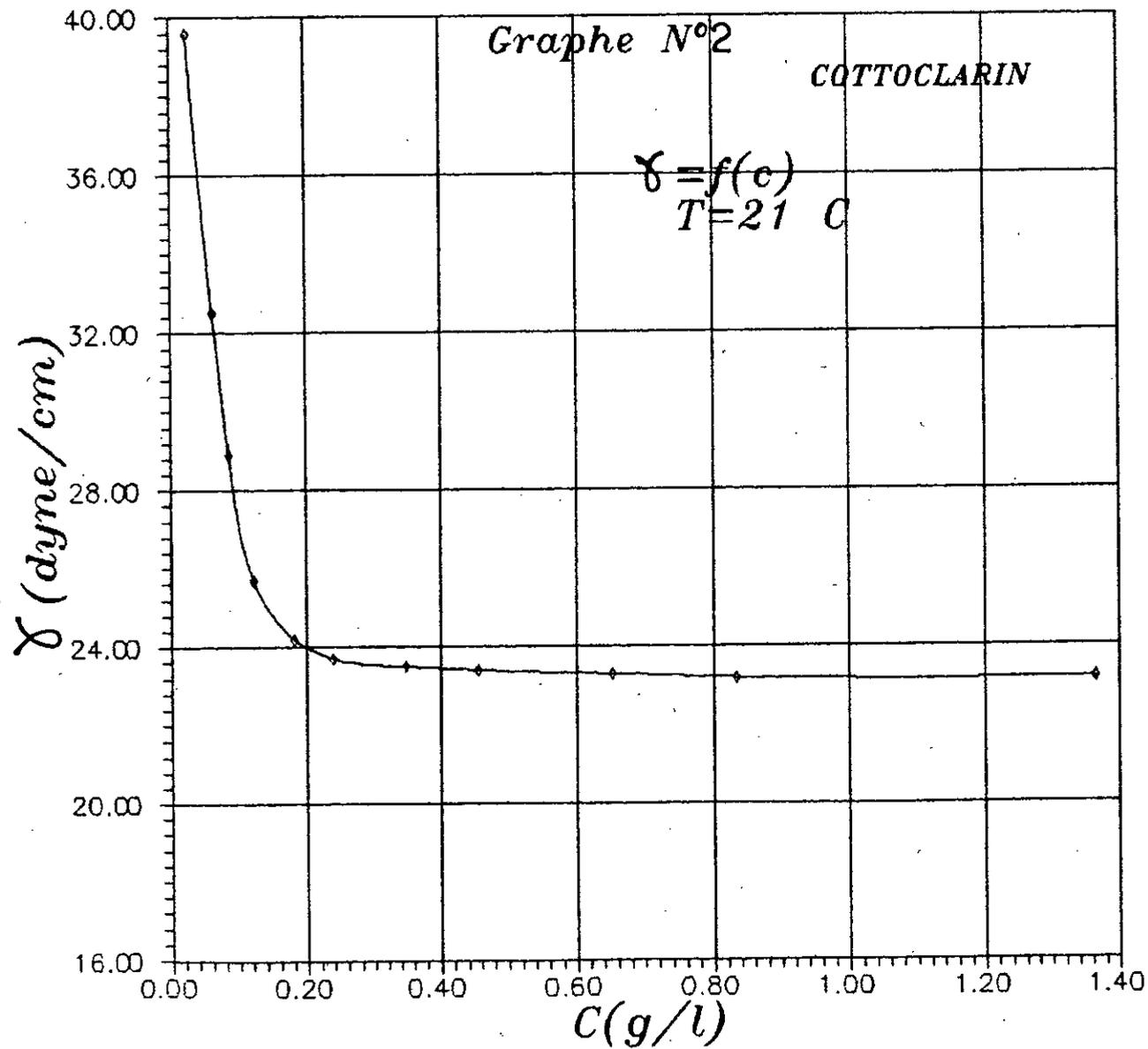


TABLEAU DES RESULTATS :

Essai n°	1	2	3	Moyenne
V (ml)	0.20	0.15	0.25	0.20

L'Alcalinité du produit est donnée en pourcentage en masse d'oxyde de sodium par la formule :

$$\frac{V \times T \times 3.1}{m} = \frac{0.2 \times 0.4 \times 3.1}{1} = 0.248 \% \text{ (m/m)}.$$

← Détermination de la teneur en Sulfate Minéral →

o- Méthode Titrimétrique -o

Norme : Avant projet de Norme d'Entreprise NE/1985.

1° - Objet et Domaine d'Application :

La présente Norme spécifie une méthode titrimétrique de détermination de la teneur en sulfate minéral des agents de surface anioniques.

2° - Principe :

Titration d'une solution acétonique tamponnée d'une prise d'essai au moyen d'une solution titrée de Nitrate de Plomb en présence de DITHIZONE comme indicateur.

3° - Réactifs :

- 3.1 - Acétone.
- 3.2 - Acide nitrique solution : $C_{(HNO_3)} = 1 \text{ mole/l.}$
- 3.3.- Hydroxyde de sodium, solution à environ 40 g/l.
- 3.4 - Nitrate de Plomb (II), solution titrée, $C_{Pb (NO_3)_2} = 0.01 \text{ mole/l.}$
- 3.5.- Dichloracétone d'ammonium, solution tampon, pH 1.5 à 1.6.
- 3.6 - Diphenyl - 1.5 Thiocarbazone.
(Dithizone) ($C_6H_5 - NH - NHCSN - NC_6H_5$), solution à 0.5g/l dans l'actone.

4° - Appareillage :

- 4.1 - Becher de 150 ml de capacité.
- 4.2.- Fiole jaugée à un trait, de 100 ml de capacité.
- 4.3 - Fiole conique, de 250 ml de capacité.
- 4.4 - Pipettes à un trait de 5 - 10 - 15 et 20 ml de capacités.
- 4.5 - Pipette graduée de 1 ou 2 ml de capacité.
- 4.6.- Buvette de 25 ml de capacité.
- 4.7 - Eprouvette graduée de 100 ml de capacité.

5° - Mode Opérateur :

5.1 - Prise d'Essai :

En fonction de la teneur en sulfate de sodium, peser dans un becher (4.1), à 0,001g près, la quantité de l'échantillon pour laboratoire indiquée dans le tableau suivant :

Teneur présumée en Sulfate de Sodium dans l'échantillon	Masse de la prise d'Essai.
% (m/m)	g
< 0.5	10 à 14
0.5 à 6	5
> 6	< 5

Nous prenons comme prise d'essai 5 g pour être dans une situation moyenne puisqu'on a pas une idée sur la teneur en sulfate de sodium

5. 2 - Détermination :

- Dissoudre la prise d'essai dans environ 50 ml d'eau et préparer une solution de 1 l.
- Prélever une partie aliquote appropriée en fonction de la teneur présumée en sulfate de sodium comme indiqué dans le tableau ci-dessous.

Teneur présumée en sulfate de sodium.	Volume des parties aliquotes.
% (m/m)	ml
3	50
1 à 3	10,0
0.5 à 1.5	15.0
0.5	20.0

- Introduire la partie aliquote dans la fiole conique (4 - 3) et, le cas échéant, diluer à 20 ml avec de l'eau. Ajouter 1 ml de la solution de dithizone (3.6), si la solution est verte, ajouter d'hydroxyde de sodium (3.3) jusqu'à l'obtention d'une coloration rouge.
- Ajouter goutte à goutte la solution d'acide nitrique (3 - 2) jusqu'au virage au vert, puis ajouter 2 ml de solution de dichloracétate d'ammonium (3.5) et 80 ml d'acétone, titrer la solution acétonique tamponnée avec la solution de Nitrate de plomb (II) (3 - 4) jusqu'à l'obtention d'une couleur rouge brique stable durant 15 s.

6° - Expression des Résultats :

6.1 - Mode de Calcul :

La teneur en sulfate minéral, exprimée en pourcentage en masse de sulfate de sodium, est donnée par la formule.

$$\frac{0.142 \times V \times C \times 100}{\frac{m \times V}{100}} = \frac{1420 \times V \times C}{m \times V}$$

où

- m : Est la masse en grammes, de la prise d'essai (5-1).
- V : Est le volume, en millilitres, de la partie aliquote prélevée pour la détermination (5.2).
- V : Est le volume, en millilitres, de la solution de nitrate de plomb (II) (3-4) utilisé pour la détermination (5-2).
- C est la concentration réelle, exprimée en moles de $Pb(NO_3)_2$ par litre de la solution de nitrate de Plomb (II) (3 - 4).

- 0.142 est la masse en grammes, de sulfate de sodium correspondant
à 1.00 ml de solution de Nitrate de Plomb (II), $C(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 100 \text{ cmole/l}$.

- Résultats :

$$V_0 = 10 \text{ ml}$$

$$m_0 = 5 \text{ g}$$

$$V_1 = 7.8 \text{ ml.}$$

$$C = 0.01 \text{ mole/l}$$

% (m/m) : Teneur en sulfate minéral.

(pourcentage massique).

$$\% (m/m) = \frac{1420 \times 7.8 \times 0.01}{5 \times 10}$$

$\% (m/m) = 2.22 \%$

- Détermination de la teneur en matière active anionique -

Norme : NE 3.02.011 / 87.

Résultat de l'Analyse :

- Masse de la prise d'essai : $m = 5 \text{ g}$.

- Molarité de la solution de chlorure de Benzethonium : $T_1 = 0.04$.

- Volume (ml) de la solution de chlorure de Benzethonium :

$V_3 = 33.6 \text{ ml}$ utilisé pour le titrage.

- La quantité de matière active anionique en milliéquivalent par gramme est égale à :

$$\frac{40 \times V_3 \times T_1}{m_0} = \frac{40 \times 33.6 \times 0.004}{5} = 1.075 \text{ meq/g.}$$

Résumé des Résultats :

Propriétés Chimiques.

Propriétés	Teneur en sulfate minérale.	teneur en matière reactive	Alcalinité
	% (m/m)	meq/g	% (m/m)
Résultats	2.22	1.075	0.248

Propriétés Physiques.

Propriété	Pouvoir Dispersant	Pouvoir Moussant	Pouvoir Mouillant	C.M.C.
	(ml^{-1})	V(ml)	C(g/l)	(g/l)
Résultat	11.11	Ne mousse pas.	0.096	0.1

Commentaires :

* Au cours de nos expériences nous avons constaté que ce mélange tensio-actif anionique "COTTOCLARIN" se distinguait par une haute stabilité dans un milieu alcalin, (eau dure : 570 meq/l, cela a été remarqué au cours de la préparation de nos solutions qui étaient limpides même après de longues heures, par contre pour "NOOR" et les formulations préparées, dès qu'elle dépasse 2 h, la solution de ces agents tensio-actifs changeait d'aspect.

* Cet agent tensio-actif développe un remarquable pouvoir mouillant, les temps de mouillage sont beaucoup plus faibles que les temps trouvés pour nos formulations.

* En dépit de cette propriété, le Pouvoir Moussant, quand à lui, il ne manifeste pas de résultats, ainsi le faible volume de mousse formé est très instable et disparaît au moment de son apparition

* Ajoutons à ces propriétés le pouvoir dispersant, ce dernier est amélioré par rapport à celui trouvé dans la première partie de notre étude expérimentale, ou il n'excédait pas 7.69 ml^{-1} par contre pour le "COTTOCLARIN" il est de 11.11 ml^{-1} .

- * L'alcalinité est 20 fois moins grande que ce qu'on a trouvé en étudiant l'influence du % M.A du % S.T.P.P sur les propriétés physico-Chimiques des formulations préparées, pour cette faible alcalinité 0.248 % (m/m) nous pensons que l'application de ce produit dans le domaine du lavage n'est pas recommandée, car en fait l'alcalinité agit par une action détersif.
- * La C.M.C de ce produit est de 0.1g/l relativement faible en la comparant aux autres valeurs de C.M.C trouvées précédemment pour l'étude des propriétés des agents tensio-actifs à différents pourcentages en matière active et en S.T.P.P.

Remarque :

Pour une même concentration en solution les molécules à longues chaînes, moins solubles dans l'eau d'adsorbent plus que les molécules à chaîne courte et provoquent un abaissement de la tension superficielle plus importante.

- * Signalons qu'il n'existe pas de relation entre l'efficacité de cet agent tensio-actif et son pouvoir moussant.

← CONCLUSION GENERALE ←

Après une préparation de plusieurs formulations à différentes compositions en matières principales caractérisant une poudre à laver, et la mise en place de quelques méthodes permettant d'analyser les propriétés physico-chimiques de ces agents tensio-actifs nous nous sommes fixé un but, consistant à optimiser la matière active (D.D.B.S Na) au dépend de la charge (Na_2SO_4), et nous sommes arrivés aux conclusions suivantes :

- Le Pouvoir Moussant :

* Les formulations qui donnent les meilleurs stabilités de mousse sont :

- Celles correspondant à 30 % S.T.P.P et 20 % M.A.
- Celles correspondant à 50 % S.T.P.P et 10 % M.A.

Ce qui permet d'optimiser la matière active.

* En ce qui concerne la perte relative de la mousse :

Nous concluons que la meilleur formulation qui donne la plus petite perte relative de mousse est celle de 20 % M.A et 30 % S.T.P.P

* La formulation qui mousse le mieux correspond à 30 % M.A. et 50 % S.T.P.P.

- Le Pouvoir Mouillant :

* Pour cette propriété, il est possible d'optimiser la matière active, en fait les valeurs maximales de la mouillabilité donnés à 20 % M.A et 30 % M.A ne s'écartent que de 6.5 %, et ce pour tout les pourcentages en S.T.P.P. utilisés, cela nous permet de faire un choix de 20 % M.A. pour cette propriété.

- Le Pouvoir Dispersant.

Cette propriété est améliorée par une élévation du pourcentage en matière active et en tripolyphosphate de sodium. Signalons entre autre qu'il aurait été préférable d'utiliser d'autres méthodes de détermination (examen microscopique, mesures de vitesse de sédimentation, filtration sur les filtres de porosité graduée...), en raison d'arriver à des résultats plus significatifs.

- La Concentration Micellaire Critique.

Nous concluons que le tripolyphosphate de sodium a une influence positive sur cette propriété, et une augmentation de pourcentage en matière active n'influe que peu puisque il s'agit toujours du même tensio-actif.

L'examen des propriétés chimiques étudiées montre qu'aux environs de 20 % M.A l'alcalinité présente un maximum. La stabilité moyenne ne change pas en augmentant le pourcentage en matière active et celui du tripolyphosphate de sodium.

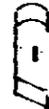
Une représentation tridimensionnelle s'impose pour marquer l'influence de sulfate de sodium (Na_2SO_4) utilisé comme charge, et supposé au paravant sans influence sur quelques propriétés étudiées.

Pour une étude comparative, dans les deux dernières parties, nous contribuons à la détermination des propriétés physico-chimiques de deux agents tensio-actifs anioniques, l'un destiné pour le lavage (NOOR), l'autre pour l'application en textile (COTMOCLARIN), en appliquant les méthodes d'analyse mises en place.

En exploitant les résultats obtenus en première partie, nous proposons une forme d'efficacité caractérisant une poudre à laver.

Les paramètres qui déterminent l'efficacité d'un détergent, sont en fait très vastes, nous pouvons cependant dire que cette partie de travail peut être un point de départ, et beaucoup de travaux restent à faire dans ce sens.

Enfin nous présentons ce travail comme un manuel de travaux pratiques pour caractériser un détergent.

←  A R T I E  N N E X E ←



ANNEXE - I

ANALYSE QUALITATIVE DE LA MATIERE ACTIVE :

Différents testes en analyses rapides permettent d'identifier le type de tensio-actif présent dans la matière active à étudier les plus importants sont :

- Les testes aux indicateurs colorés.
- L'analyse élémentaire : C, H, N, O, S, P, Cl, Br, F.
- Le comportement à l'hydrolyse alcaline.
- Le comportement à l'acide phosphorique.
- La recherche du point de trouble (méthode normalisée caractérisant les dérivées non-ioniques).
- La spectroscopie Ultra - Violet.
- Spectrométrie infra-rouge.
- Methodes Chromatographiques.

Les méthodes donnant les résultats les plus intéressants sont les deux dernières de cette liste. Elles renseignent en effet, l'analyste d'une part sur les fonctions principales du mélange de tensio-actifs (bandes hydroxyles, sulfates ethers, esters, aromatiques etc...), et d'autre part sur les classes et parfois même sur les types de tensio-actifs présents. [3]

ANNEXE - II

ANALYSE QUANTITATIVE DE LA MATIERE ACTIVE :

Cette analyse pourra être réalisée pour un contrôle régulier des caractéristiques d'un même produit ou pour l'analyse des traces de tensio-actifs dans un effluent. Certaines méthodes sont en effet suffisamment spécifiques ce sont :

- Les méthodes volumétriques : Dosage en une ou deux phases des dérivés anioniques et cationiques.

- Méthodes gravimétriques, phosphomolybdiques et silicotungstiques, sur les dérivés cationiques, amphotères et non-ioniques éthoxylés, dans les quelles interviennent parfois la spectrométrie d'adsorption atomique.
- Les méthodes calorimétriques : complexation des dérivés cationiques et non-ioniques éthoxylés par les colorants. Extraction du complexe par le chloroforme puis dosage par spectrométrie au maximum d'adsorption.
- Les méthodes électrochimiques développés récemment avec les électrodes selectives aux ions de grande dimension pour le dosage des tensioactifs anioniques. [3].

-- (7) ANNEXE - III -

METHODES DE CONTRÔLE DE QUALITE DES MATIERES PREMIERES
POUR Poudre A LAVER - [12]

- Acide Alkylbenzene Sulfonique :
 - Détermination de la densité à l'aide d'un aréomètre.
 - Détermination de la teneur en acide Sulfonique (par titrage volumétrique).
 - Dosage des insulfonés (huile neutre).
 - Détermination de l'acidité totale.
 - Détermination de la teneur en acide sulfurique.
- Carbonate de Sodium :
 - Détermination de la masse volumique (ou poids Spécifique).
 - Détermination de la pureté en $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ (ISO - R 740).
 - Mesure du PH (méthode potentiométrique).
 - Détermination de la perte de masse et de matière fixe à 250°C (ISO - R 745).
 - Détermination de l'insoluble dans l'eau à 50° C (ISO - R - 746).

- Tripolyphosphate de sodium :

- Détermination du poids spécifique.
- Mesure du PH (méthode potentiométrique). (ISO R - 851).
- Perte au feu (Détermination) : ISO R - 853.
- Détermination de l'insoluble dans l'eau (ISO R - 850).
- Détermination de l'augmentation à la température (Température Rise Test) - (Base : ASTM D 501.59 T).
- Détermination du pouvoir Séquestrant (Méthode titrimétrique).
- Détermination de la valeur "Savon de Chaux" (moyen consistant à évaluer la Faculté des phosphates de lier le calcium).
- Détermination P₂ O₅ TOTAL.

* Méthode Potentiométrique (Méthode Industrielle).

* Méthode à la quinoleine (ISO 3357 - 1975),
ou complexométrique.

- Détermination du Polysphosphate de sodium (ISO 30006 - 1974)
(Méthode Gravimétrique chlorure tri(éthylènediamine cobalt)

- Sulfate de Sodium Anhydre :

- Poids spécifique apparent. (commission française d'essais C.I.E - 332.01.75)
- Détermination de l'humidité.
- (Méthode par étuvage à 110° C (jusqu'à poids constant)).
- Détermination de la perte au feu à 800° C (ISOR - 853).
- Détermination de l'insoluble dans l'eau.
- Mesure du PH (Méthode potentiométrique).
- Détermination du sulfate de sodium.

- Carbonate de Calcium (Calcite).

- Poids spécifique apparent (Commission Française d'essais C.I.E. 3322.01.75).

Mesure du PH (Méthode potentiométrique).

- Détermination de l'humidité. (Méthode par Etuvage à 110° C (jusqu' à poids constant)).

- Granulométrie (par tamisage).

- Détermination de la pureté au Ca Co₃.

- Détermination de l'abrasivité (Test qualitatif).

- Silicate de Sodium Vitreux.

- Détermination de la densité.

- Dosage de l'alcalinité total en Na₂ O

- Dosage de la silice : Méthode titrimétrique.

- Détermination de la matière sèche.

- Toluène Sulfonate de Sodium.

- Détermination du poids spécifique apparent (commission Française d'essais C.I.E. 3322.01.75).

- Détermination de l'humidité (Méthode par étuvage à 110 ° jusqu'à poids constant).

- Mesure du PH (méthode potentiométrique).

- Détermination de la pureté du produit en T.S.S.

- Détermination du sulfate de sodium.

- Carboxymethyl Cellulose de Sodium (Na - CMC).

- Détermination du poids spécifique. (C.I.E. 322.01.75).

- Mesure du PH (méthode potentiométrique).

- Détermination de l'humidité.

- Viscosité (par viscosimètre - Höppler)

- Détermination de la teneur en Na - CMC (méthode à l'alcool).

- Détermination de la teneur en cendres (Base : NFT 60 - 209).

- Détermination du degré de Substitution (D.S.).

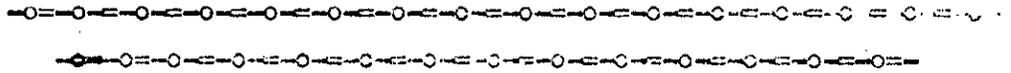
- Agents de Blanchiments Optiques.

- Détermination de la densité (masse volumique) (C.I.E. 322.01.75)

- Détermination de la teneur à l'hypochlorite.

ANNEXE - IV -

METHODES D'ANALYSE DONNEES PAR LES NORMES ET LES AUTEURS



DETERMINATION.	METHODE.	A.S.T.M.	AFNOR.	I.S.O.	N.E.	AUTEUR.	U.S. PAT.
- AGENTS DE SURFACE ANIONIQUE - - DETERMINATION DE L'ALCALINITE LIBRE E- - VENTUELLEMENT DE L'ACIDITE LIBRE.	METHODE TITRIMETRIQUE.	-	NF 73- 256.	-	NF 3. 01.027. 1987.	-	-
- AGENTS DE SURFACE CONTROL DE CERTAINS ETATS DE BLANCHISSAGE, ELABORATION ET MISE EN OEUVRE D'UN TISSU DE COTON TE- MOIN NON SOUILLE.	-	-	NF T 73 601 1975.	-	-	-	-
- AGENT DE SURFACE - ALKYL SULFONATES DE SODIUM - TECHNIQUE - METHODES D'ANALYSE.	-	-	NF 73. 233.	ISO - 893 168.	-	-	-
- DETERGENTS - - MATIERE ANIONIQUE HYDROLYSABLE ET - MATIERE ALCALEE - - DETERMINATION DE LA MATIERE ANIONIQUE HYDROLYSABLE ET NON HYDROLYSABLE	-	-	-	ISO 2839 1973 (2)	IE 12. 01. 1975.	-	-

DETERMINATION.	METHODE.	A.S.T.M.	I.S.O.	AMOR.	NE	U.S. PAT.	AUTEUR.
▲ AGENTS DE SURFACE CATRONIQUES - (CHLORHYDRATES ET DROMBYDRATES) - - DETERMINATION DE LA C.M.C.	METHODE PAR ME- SURAGE DE L'AC- TIVITE DE L'ION CONTRAIRE.	-	-	-	AVANT PROJET DE NORME 85 INAPI	-	-
- TESTES DE TETERGENCE.	-	-	-	-	-	U.S. PAT. 3. 836-484. 17 Sept.197	M. BANZIKAND R. HORSE.
- AGENTS DE SURFACE - DETERMINATION DE LA MASSE VOLUMIQUE APPARENTE DES POUDRES A L'AVANT ET APRES TASSEMENT.	MESURE DE VOLUME D'UNE MASSE DON- NEE DE LA POUDRE DANS UNE EPROU- VETTE GRADUEE.	-	-	NE T73 - 405-1975	ISO 0697 -1975	-	-
- EAU EMPLOYEE COMME SOLVANT POUR LES ESSAIS SPECIFICATIONS ET METHODE D'ES- SAI.	-	-	-	NE.3.01 083 1987	-	-	-
- TESTES DE DETERGENCE.	-	-	-	-	-	U.S. PAT. 3. 173 - 877. 16 MAI 1965.	D.R. JACKSON

DETERMINATION.	METHODE.	A.S.T.M.	ANOR.	I.S.O.	N.E.	AUTEUR.	U.S. PATENT.
- AGENTS DE SURFACE - SEC ALKYL SULFATES DE SODIUM TECHNIQUES - METHODE D'ANALYSE.	-	-	-	-	-	AVANT PROJET DE NORME '85 INAPI.	-
- AGENTS DE SURFACE - MESURE DU POUVOIR MOUILLANT.	METHODE GRAPHIQUE	-	NF T 73 406.1975.	-	NE.3.01. 029.1985	-	-
- METHODE DE MESURE DES PROPRIETES DE DETERGENCE.	-	-	-	-	-	R.G. LANGH- LIN ET R.L SHELMAN.	U.S.PAT 3.925 262 - 09 Dec. 1975.
- AGENTS DE SURFACE CATIONIQUES - (CHLORHYDRATES ET BROMHYDRATES) - DETERMINATION DE LA C.M.C.	METHODE PAR LE- SURAGE DE L'AC- TIVITE DE L'ION- CONTRAIRE.	-	-	-	-	AVANT PROJET DE NORME '85 INAPI	-
- ANALYSE DE LA FORMULATION DES DETERGENTS - DETERMINATION DE LA TENEUR EN ECHE TOTAL.	-	-	-	ISO 6835 1981.	-	-	-
- TECHNIQUE DE LA RESISTANCE DES DETERGENTS ORGANIQUES.	-	D.2248 -55 1970.	-	-	-	-	-

DETERMINATION	METHODE	A.S.T.M	AFNOR	ISO	NE	AUTEUR	U.S. PATENT
- DETERMINATION DE LA TENEUR EN CHLORURE DE SODIUM.	METHODE POTENTIOMETRIQUE.	-	NF T73 207/1978	ISO 894.	-	-	-
- AGENTS DE SURFACE NON IONIQUES - DERIVES POLYETHOXYLES - DOSAGE IODOMETRIQUE DES GROUPE OXYETHYLENE	-	-	-	-	AVANT PROJET DE NORME 85 INAPI.	-	-
PROCEDURE DE TESTE POUR UNE SALISSURE PARTICULIERE.	-	-	-	-	-	R.G. LANGH- LIN ET R.L. STEWART	U.S. PAT. 3.625.262. 9 DEC. 1975.
- DETERMINATION DE LA TENSION INTERFACIALE	METHODE A L'ANNEAU.	D. 971-50 1968.	-	-	-	-	-
- AGENTS DE SURFACE PULVERULENTS - PREPARATION D'UN ECHANTILLON REDUIT.	PROCEDE MECANIQUE.	-	NF 73 - 009 - 1977	ISO 607 1967	NE 3.01 1982.	-	-
- AGENTS DE SURFACE - DOSAGE DE L'EAU.	METHODE DE HART FISCHER	-	NF 73 - 201 - 1973	-	-	-	-

DETERMINATION.	METHODE.	A.JEM.	APFOR	ISC	IN	AUTEUR	US PATENT
- POUDRE A LAVER DOSAGE DE L'OXYDE DE PHOSPHORE (V) TOTAL.	METHODE GRAVIMETRIQUE UN PHOSPHOLYBDATE DE QUINOLEINE.	-	NFT 75 702 1977	ISO 4313	-	-	-
AGENTS DE SURFACE ANIONIQUES ET NON IONIQUES - DETERMINATION DE LA C.M.C.	METHODE PAR MESURAGE DE LA TENSION SUPERFICIELLE A LA LAMES A L'ETRIER OU A L'ANNEAU.	-	-	-	-	AVANT PROJET DE NORME 85 INAPI.	-
DETERMINATION DU NOMBRE DE SAPONIFICATION.	METHODE DE TITRIMETRIQUE.	D 94 1971	-	-	-	-	-
- ANALYSE DE LA FORMULATION DES DETERGENTS.	METHODE DE LA SIMPLE DIVISION.	-	-	ISO 608 1980	-	-	-
- AGENTS DE SURFACE - DETERMINATION DU POUVOIR MOUSSANT	-	-	-	-	-	ROSS ET MILLS.	-
- TESTES DE TERGENCE.	-	-	-	-	-	R.G. ANDERSON	U.S. PAT 3.860.625 14 JAN.1975

DETERMINATION.	METHODE.	A.S.T.M.	I S O.	NE	AFNOR	US PAT	AUTEUR.
- STABILITE CAUSTIQUE DE DETERGENTS.	-	-	-	-	-	US PAT - 3444.242 13 MAI 1969	L.M. RUE T.E. BRUNELLE ET W.G. MIZUNO.
- ANALYSE DES SAVONS. - DETERMINATION DE LA TENEUR EN MATTERE ACTIVE ANIONIQUE.	METHODE PAR TI- TRAGE DANS DEUX PHASES.	-	-	-	NFT 73 258	ISO - 2271 1972	NE 3.01.11 1987
- ANALYSE DES SAVONS. - DETERMINATION DE LA TENEUR EN ALCO-LIBRE CAUSTIQUE.	METHODE DITE A ETHANOL. METHODE AU CH- LORURE DE BARYUM.	-	ISO 456 1973 (F)	-	-	-	-
- AGENT DE SURFACE NON IONIQUES. - DETERMINATION DU TAUX DE CENDRES SULFATEES.	METHODE GRAVI- METRIQUE.	-	-	NE 3.01. 098 1988.	-	-	-

DETERMINATION.	METHODE.	A S T M.	AFNOR.	ISO.	NE.	AUTEUR.	US PATENT.
- AGENTS DE SURFACE. - DETERMINATION DE LA TENEUR EN SULFATE MINERAL.	METHODE TIT- RIMETRIQUE	-	-	-	AVANT MAJOT DE- NORME 85 INAPI.	-	-
- DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES ADOUCCISSANTES DES AGENTS TENSIO- ACTIFS.	-	-	-	-	-	F. ROSE ET R.W. THILE.	US PAT. 3.763.233 - 18 FEVRIER 1974
- AGENTS DE SURFACE - - DETERMINATION D'UN COEFFICIENT DE STABILITE A L'EAU DURE.	-	-	NF 73-401 1975	ISO 1063 1969	NE 3.01.06 1988.	-	-
- AGENT DE SURFACE NON IONIQUE A PARTIR DE L'OXYDE D'ETHYLENE. - DETERMINATION DE LA TEMPERATURE DE TROUBLE.	-	-	NF T 73 403 1977.	-	-	-	-
- DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DES SERFACTANTS.	METHODE DU FRITTE POREUX.	-	-	-	-	E.I.WALL ET AL.	-

DETERMINATION.	METHODE	A.S.T.M.	AFNOR	ISO.	NE.	AUTEUR.	U S PATENT
- TESTES SUR LES PROPRIETES SEQUEST- RANTES DES SURFACTANTS.	-	-	-	-	-	D.S. CON- ET H.K. KRUMHOL	U.S. PAT 3.699-159 17 OCT. 1972.
- AGENT DE SURFACE - DETERMINATION DE LA TENSION INTER- FACIALE.	METHODE AU VO- LUME DE GOUTTE.	-	-	-	-	AVANT PROJET DE DE NORVE. 85 INAPI	-
- ANALYSE DES SAVONS-DOSAGE DE L'EAU ET DES MATIERES VOLATILS.	METHODE PAR PAR ETUVAGE.	-	-	NF T 50 - 672 1968 R.672.	-	-	-
- AGENTS DE SURFACE - - MESURE DU POUVOIR MOUSSANT.	MESURE DU VO- LUME DE MOUSSE OBTENU APRES CHUTE D'UNE HAU- TEUR DE 450 mm	-	-	NF T 73 - 404 1975.	ISO - 696 1968	-	-
- AGENTS DE SURFACE - ADJUVANTS DE MER- CERISAGE. - EVALUATION DE L'ACTIVITE DES PRODUITS MOUILLANTS POUR MERCERISAGE POUR DE- TERMINATION DE LA VITESSE DE RESTRAC- TION. DU COTON.	-	-	-	-	-	AVANT PRO- JET DE NORME 85 INAPI.	-

DETERMINATION.	METHODE	ASTM	AFNOR	ISO	NE	AUTEUR	U.S. PATENT.
- AGENT DE SURFACE - DOSAGE DE L'EAU.	METHODE PAR ENTRAINEMENT AZEOTROPIQUE.	-	NF T 73 207/1978.	-	NE 3.01. 018 - 1985.	-	-
- TESTES DE BLANCHISSEMENT.	-	-	-	-	-	D.R. JALCSON	U.S. PAT. 3. 173.877 - 16 MAI 1965.
- ANALYSE DE LA FORMULATION DES DETER- GENTS.	-	-	-	ISO- 4313. 1976.	-	-	-
- DETERMINATION DE LA TENEUR EN OXYDE DE PHOSPHORE.	-	-	-	-	-	-	-
- DETERMINATION DE LA VALEUR DE SAPONI- FICATION DES ACIDES GRAS.	-	D. 1638 1970.	-	-	-	-	-
- AGENTS DE SURFACE - CLASSIFICATION SIMPLIFIEE.	-	-	NF T 73 - 0.53.	ISO 2131 1972.	-	-	-
- AGENTS DE SURFACE VAGABULAIRES.	-	-	-	ISO/R 862 1971.	-	-	-

DETERMINATION	METHODE	ASTM.	AFNOR.	ISO	NE	AUTEUR.	U.S. PATENT
- DETERMINATION DE LA MATIERE ACTIVE	METHODE PAR TITRAGE DANS DEUX PHASES.	-	NF T 73 256	NE 3.01	NE 3.01 014 1988	-	-
- CARACTERISTIQUES DES MOUSSES.	-	-	-	-	-	L.M. RUE, T D BRUYELLE ET W.G. HIZUJO	U.S. PATENT 3.44.4.242 13 MAI 1959.
- AGENT DE SURFACE - DETERMINATION DE LA STABILITE A L'EAU DURE.	-	-	NFT 73 - 401 - 1975	ISO - 1063 1969	NE 3.01 1988	-	-
- ANALYSE DES SAVONS.	METHODE PAR ETU- VAGE. METHODE PAR ENT- RAIEMENT AU KY- LENE	-	-	ISO/R672 1963 (F).	-	-	-
- AGENT DE SURFACE - SULFATES D'ALCOOLS ET POLYALCOHOLS ETHOXYLES - EVALUATION DE LA MASSE MOLECULAIRE RELATIVE MOYENNE.	-	-	-	-	AVANT PROJET DE NORME 85 IMPI	-	-
- PROPRIETES CORROSIVES DES DETERGENTS.	-	-	-	-	-	P.A. FINCK	US PAT. 3.826.748 30 JUIL 1974

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - A.M. SCHWARTZ et J.W. Percy.
"Chimie et Technologie des Agents Tensio-Actifs"
Editions Dunod Paris - 1955.
- 2 - KARL. WERNACHER.
"Chimie Organique Industrielle Tome 7"
Editions Eyrolles Paris - 1968 -
- 3 - D.r ARMAT Kano.
"Seminaire sur les Tensio-Actifs"
Henkel, RM. 20.06 - 1985 -
- 4 - Seminaire Industriel.
"Détergents et Agents de Surface"
20 et 21 Octobre - 1985 -
- 5 - EL MAGGA (A.I.).
"Influence des électrolytes et des Alcools sur l'activité
interfaciale des composés tensio-actifs en vue d'appli-
cation à la récupération assistée du Pétrole".
These du Docteur - Ingénieur
Université P et M. Curie - Paris VI
5 Dec - 1978 -
- 6 - S.E. Chitour :
"Chimie des Surfaces, Introduction à la Catalyse"
O.P.U - 1981 -
- 7 - STAUFFER (C.E.)
"The Measurement of surface tension by the
pendant drop technique"
Journal Physical Chemistry, Vol 69 N° 6 -
P. 1933 - 1938 - Juin - 1965 -

8 - ANDREAS (J.M) et Al.

"Boundary tension by pendant drop"

Journal of physical chemistry, Vol 42

P. 1001 - 1019 - Juil - 1938 -

9 - WILKINSON (M.C)

"Extended use of and comments on, the drop-Weight
(drop-Volume) technique for the determination of
surface and interfacial tensions".

Journal of colloid and interface science, vol.40,

N° 1, P. 14 - 26 - Juil - 1972 -

10 - BURKOWSKY (M) MARX (C.)

"Exemples d'utilisation de la méthode de la goutte
tournante pour déterminer les faibles tensions
interfaciales".

1er. Symposium "Méthodes de mesure des tensions
interfaciales".

Clausthal - Zellerfeld (R.F.A),

Traduction I.F.P. - 1978 -

11 - "Analyse chimique et caractérisation"

Technique de l'Ingénieur - 1987 -

12 - "Manuel de contrôle de qualité"

Entreprise Nationale des Détergents - Unité REGHAIA - 1985 -

13 - François Salvat.

"Recherche de tensio-actifs adaptés à la récupé-
ration assistée du Pétrole par injection simul-
tanée de vapeur et additifs".

Thèse de Doctorat 10 Juin - 1980 -

14 - G. EMSCHWILLER.

"Chimie-Physique - Tome II"

Presses Universitaires de France,

2ème. édition - 1961 -

- 15 - Revue de l'Institut du Pétrole
Vol. 46, N° 3, Mai - Juin - 1991 -
- 16 - Reanud de la Taille
"Science et Vie"
Décembre 1987 -
- 17 - J. PORE.
"Les Dispersions Aqueuses"
Société des Publications" - "Le Cuir"
- 1976 -
- 18 - CHARLES X. CORNU.
" Les Savons et les Détergents"
Coll "Que-sai-je"
Paris - 1970 -
- 19 - Repertoire Général des Aliments.
"Table de Composition des Corps Gras"
F F N Ciquel - 1987 -
- 20 - Manuel des Matières Premières
" Les produits finis dans l'Industrie
des Détergents"
E.D.I.C. - 1985 -
- 21 - Normes d'Analyses - Voir ANNEXE.
- 22 - A. DAVIDSHON et B.M. MILWIDSKY.
"Synthetic Détergents"
5ème. Edition Leonard Hill London - 1972 -
- 23 - Analyse de l'Eau - J. Rodier
Dunod Paris - 1984
- 24 - Manuel de Méthodes d'Analyses pour les Détergents.
S.N.I.C. - Février 1975 -

25 - Journal Chemical of Education n° 31.

Published by the division of
American Chemical Society - 1971 -

26 - J.M. WILSON (J.M).

"Manipulation de Chimie Physique"
GAUTHIER VILLARD Edition Paris - 1964 -