

8/97

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne démocratique et populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Ecole Nationale Polytechnique  
Département Génie chimique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

**PROJET DE FIN D'ETUDES**

*Contribution à l'élaboration d'une nouvelle  
formulation de détergents par substitution de  
Tripolyphosphate de Sodium par les Zeolithes*

Proposé par :

M<sup>r</sup>. Pr. C.E. CHITOUR

*E.N.A.D*

Etudié par :

M<sup>lle</sup>. I. KHELFANE

M<sup>lle</sup>. W. REMACHE

Dirigé par :

M<sup>r</sup>. Pr. C.E. CHITOUR

M<sup>r</sup>. T. AHMED ZAID

Promotion Juillet 1997

E.N.P. 10, Avenue Hassan Badi, EL HARRACH - ALGER

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne démocratique et populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Ecole Nationale Polytechnique  
Département Génie chimique

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

**PROJET DE FIN D'ETUDES**

*Contribution à l'élaboration d'une nouvelle  
formulation de détergents par substitution de  
Triphosphate de Sodium par les Zeolithes*

Proposé par :

- M<sup>r</sup>. Pr. C.E. CHITOUR

- *E.N.A.D*

Etudié par :

M<sup>lle</sup>. I. KHELFA NE

M<sup>lle</sup>. W. REMACHE

Dirigé par :

M<sup>r</sup>. Pr. C.E. CHITOUR

M<sup>r</sup>. T. AHMED ZAID

Promotion Juillet 1997

E.N.P. 10, Avenue Hassan Badi, EL HARRACH - ALGER

## Dédicaces

---

*Je dédie ce modeste travail :*

- *A mes très chers parents pour leurs soutiens et leurs sacrifices durant mes longues années d'études.*
- *A mes soeurs, Samira, Chafia, Assia, mon beau frère Mourad, mon frère Mohamed El Hadi et le petit Sofiane.*
- *A Sihem, Ilhem et Fadila, ainsi qu'à tous mes amis (es).*

*Wassila*

- *A ma grand mère pour ces sacrifices dévoués.*
- *A mes parents.*
- *A mes soeurs Samia et Assia.*
- *A toute ma famille.*
- *A Sihem, Wassila, Ratiba et Nadia.*
- *A tous mes amis (es).*
- *A la mémoire de mes regrettés grand père et oncle.*

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

*Ilhem*

## Remerciements

---

Nous tenons à remercier vivement Monsieur le professeur C.E.CHITOUR qui par ses précieux conseils, nous a permis de mener à bien ce travail.

Nous exprimons notre profonde gratitude à Mr. T. Ahmed Zaid pour son aide et pour tous ces conseils qu'il n'a cessé de nous donner durant la réalisation de ce projet.

Nos remerciements vont également à Mr. A. Rahim et M<sup>me</sup> F. Kkelfane pour toute l'aide qui nous ont apporté.

Nous remercions tous ceux qui ont contribués, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire.

Nous remercions les membres du jury d'avoir accepter de présider et d'examiner notre travail.

Président	Mr. E.H. Benyoussef	CC. ENP.
Rapporteur	M <sup>r</sup> . C.E. CHITOUR	Pr. ENP.
Examineur	Mr. T. Ahmed Zaid	CC. ENP.
	Mr. F. Haddad	CC. ENP.
Invité	Mr. T. Messad	E.N.A.D.

Vu Dr Chitour  
le 26/07/97



الهدف من بحثنا هذا هو تعويض ثلاثي فسفور الصوديوم بالزيوليث في مسحوق تنظيف بتطبيق النموذج التجريبي لبلاكيت - بورمان نصل إلى تحديد المركبات التي تؤثر على ستة خصائص لمسحوق تنظيف. ثم بتطبيق الانحدار الخطي المتعدد و البرمجة الخطية نتحصل على تركيب أمثل لهذا المسحوق.

يتم تقييم مدى تأثير تغيرات أسعار المواد الأولية (المركبات) على تكلفة المسحوق الأمثل.

### Résumé :

Le but de notre recherche est de pouvoir substituer le trypolyphosphate par la Zeolithe dans une poudre détergente.

Le modèle expérimental de Plackett-Burman est appliqué à cette formulation, afin de déterminer lesquels des huit composés entrant dans la formulation, affectent les six propriétés étudiées.

La régression linéaire multiple et la programmation linéaire sont ensuite appliquées pour obtenir la formule optimale.

Une analyse post-optimale permet d'évaluer la sensibilité du coût de cette formule vis-à-vis des variations des prix des composés (matières premières).

### Abstract :

The aim of our research is to substitut the trypolyphosphate by Zeolithes in a detergent powder.

Plackett-Burman experimental design is applied to powder detergent.

Formulation to determine wich components will affect 6 different properties of the formulation.

Regression analysis and linear programming are applied to obtain optimal formulation.

Sensitivity analysis would then evaluate how components (Raw matrial) prices will influence detergent optimal formulation cost.

# SOMMAIRE

## INTRODUCTION

## HISTORIQUE

## PARTIE THEORIQUE

<b>I. DETERGENCE</b> .....	<b>1</b>
I.1. NOTION DE DÉTERGENCE.....	1
I.2. NOTION DE TENSION SUPERFICIELLE.....	2
I.2.1. <i>Loi de Young</i> .....	3
I.2.2. <i>Energies de cohésion et d'adhésion</i> .....	3
I.2.3. <i>Principaux facteurs modifiant la tension superficielle</i> .....	6
I.3. LES TENSIO-ACTIFS.....	6
I.3.1. <i>Définition et structure</i> .....	6
I.3.2. <i>Propriétés</i> .....	6
I.3.3. <i>Relation structure-activité de surface</i> .....	7
<b>II. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES AGENTS DE SURFACE</b> .....	<b>9</b>
II.1. PROPRIÉTÉS SPÉCIFIQUES À L'INTERFACE SOLUTION-AIR.....	9
II.1.1. <i>Tension superficielle</i> :.....	9
II.1.2. <i>Pouvoir moussant</i> :.....	9
II.2. PROPRIÉTÉS SPÉCIFIQUES À L'INTERFACE SOLUTION-LIQUIDE NON MISCIBLE.....	10
II.2.1. <i>Tension interfaciale</i> :.....	10
II.2.2. <i>Pouvoir émulsionnant</i> :.....	10
II.3. PROPRIÉTÉS SPÉCIFIQUES À L'INTERFACE SOLUTION-SOLIDE.....	11
II.3.1. <i>Pouvoir mouillant</i> :.....	11
II.3.2. <i>Pouvoir dispersant</i> :.....	12
II.3.3. <i>Pouvoir détergent</i> :.....	12
II.3.3.a. <i>Pouvoir détergent vis à vis des articles textiles</i> .....	13
II.3.3.b. <i>Pouvoir détergent vis à vis des surfaces lisses</i> .....	13
<b>III. LA COMPOSITION D'UN DÉTERGENT MENAGER</b> .....	<b>14</b>
III.1. DÉFINITION DU DÉTERGENT :.....	14
III.2. COMPOSITION CHIMIQUE D'UN DÉTERGENT SYNTHÉTIQUE :.....	14
III.2.1. <i>Matières tensio-actives</i> :.....	14
III.2.1.a. <i>Matières actives anioniques</i> .....	15
III.2.1.b. <i>Les agents de surfaces non ioniques</i> :.....	16
III.2.1.c. <i>Les agents de surface cationique</i> :.....	17
III.2.1.d. <i>Les agents de surface amphotères</i> :.....	18
III.2.2. <i>Adjuvants actifs ou Builders</i> :.....	18
III.2.2.a. <i>Les silicates de sodium</i> :.....	19
III.2.2.b. <i>Les tripolyphosphates de sodium (STPP)</i> :.....	19
III.2.2.c. <i>Les zéolithes</i> .....	20
III.2.3. <i>Les additifs</i> :.....	22
III.2.3.a. <i>Les agents de blanchiment</i> :.....	22
III.2.3.b. <i>Les azurants optiques (FWA)</i> :.....	22
III.2.3.c. <i>Les agents anti-redéposition</i> :.....	23
III.2.3.d. <i>Les enzymes</i> :.....	23
III.2.3.e. <i>Les inhibiteurs de corrosion</i> :.....	23

III.2.3.f. Les parfums :	23
III.2.3.g. Les colorants :	23
III.2.3.h. Les matières de charge :	23
III.2.3.i. Les adoucissants :	23
III.2.3.j. Le toluènesulfonate de sodium (TSS) :	23
<b>IV. APPLICATION SPECIALE DES AGENTS DE SURFACE :</b>	<b>24</b>
IV.1. INDUSTRIE DU PÉTROLE :	14
IV.2. INDUSTRIE PHARMACEUTIQUE :	24
IV.3. INDUSTRIE DU BÂTIMENT ET DES TRAVAUX PUBLICS :	24
IV.4. INSECTICIDE AGRICOLE :	25
IV.5. PAPETERIE :	25
IV.6. PHOTOGRAPHIE :	25
IV.7. INDUSTRIES MÉTALLURGIQUE ET MÉCANIQUE :	25

## PLAN EXPERIMENTALE

<b>I. NOTION SUR LES PLANS D'EXPERIENCE.</b>	<b>26</b>
<b>II. CONSTRUCTION DU MODELE EXPERIMENTAL PLACKETT-BURMAN.</b>	<b>27</b>
<b>III. EXPLOITATION DES RESULTATS.</b>	<b>28</b>
III.1. CALCUL DE L'EFFET D'UN FACTEUR.	29
III.2. CALCUL DE LA VARIANCE DES EFFETS.	29
III.3. CALCUL D'ERREUR STANDARD D'UN EFFET.	29
III.4. SIGNIFIANCE D'UN EFFET.	30

## PARTIE EXPERIMENTALE

<b>I. COMPOSES CHOISIS.</b>	<b>31</b>
<b>II. PROPRIETES D'ETUDE.</b>	<b>35</b>
II.1. HAUTEUR DE LA MOUSSE (HM).	35
II.2. STABILITÉ DE LA MOUSSE (SM).	35
II.3. LA CONCENTRATION CRITIQUE POUR LA FORMATION DES MICELLES (CCFM).	35
II.4. POUVOIR DÉTERGENT VIS-À-VIS DES SURFACES LISSES.	35
II.5. POUVOIR DÉTERGENT VIS-À-VIS DES ARTICLES TEXTILES (PDVAT).	35
II.6. POUVOIR SÉQUESTRANT.	36

### *PREMIER PLAN D'EXPERIENCE*

<b>III. PREPARATION DES FORMULES.</b>	<b>37</b>
<b>IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX.</b>	<b>38</b>
IV.1. HAUTEUR DE LA MOUSSE.	38
IV.2. STABILITÉ DE LA MOUSSE.	40
IV.3. CONCENTRATION CRITIQUE POUR LES FORMATIONS DES MICELLES (CCFM).	41
IV.4. POUVOIR DÉTERGENT VIS-À-VIS DES ARTICLES TEXTILES (PDVAT).	56
IV.5. POUVOIR DÉTERGENT VIS-À-VIS DES SURFACES LISSES (PDVSL).	57

IV.6. POUVOIR SÉQUESTRANT.....	58
IV.7. ETUDE DES PROPRIÉTÉS D'UNE POUDRE COMMERCIAL ISIS.....	59
<b>V. INTERPRETATION DES RESULTATS.....</b>	<b>60</b>

### *DEUXIEME PLAN D'EXPERIENCE*

<b>VI. PREPARATION DES FORMULES.....</b>	<b>62</b>
<b>VII RESULTATS EXPERIMENTAUX.....</b>	<b>62</b>
VII.1. HAUTEUR DE LA MOUSSE.....	62
VII.2. STABILITÉ DE LA MOUSSE.....	62
VII.3. CONCENTRATION CRITIQUE POUR LES FORMATIONS DES MICELLES (CCFM).....	63
VII.4. POUVOIR DÉTERGENT VIS-À-VIS DES ARTICLES TEXTILES (PDVAT).....	64
VII.5. POUVOIR DÉTERGENT VIS-À-VIS DES SURFACES LISSES (PDVSL).....	65
VII.6. POUVOIR SÉQUESTRANT.....	65
<b>VIII. INTERPRETATION DES RESULTATS.....</b>	<b>68</b>

### **PARTIE MODELISATION**

<b>I. MODELE POUR LES HAUTEURS DE LA MOUSSE.....</b>	<b>70</b>
<b>II. MODELE POUR LA STABILITE DE LA MOUSSE.....</b>	<b>70</b>
<b>III. MODELE POUR LES CONCENTRATION CRITIQUE MICELLAIRE.....</b>	<b>71</b>
<b>IV. MODELE POUR LE POUVOIR DETERGENT VIS-A-VIS DES SURFACES LISSES (PDVSL). ....</b>	<b>71</b>
<b>V. MODELE POUR LE POUVOIR DETERGENT VIS-A-VIS DES ARTICLES TEXTILES (PDVAT)..</b>	<b>72</b>
<b>VI. MODELE POUR LE POUVOIR SEQUESTRANT.....</b>	<b>72</b>
<b>VII. MODELISATION DES DIFFERENTES PROPRIETES.....</b>	<b>73</b>

### **PARTIE OPTIMISATION** ..... **74**

### **PARTIE ANALYSE POST-OPTIMISATION** ..... **76**

**ETUDE CRITIQUE**

**CONCLUSION**



# *Introduction*

## **INTRODUCTION**

---

*Aux nouvelles techniques domestiques et aux nouveaux tissus et matériaux doivent répondre les nouveaux produits de propreté qui joueront à la fois le rôle de détergent avec un prix de revient minimum, mais aussi assurer une parfaite sécurité pour l'utilisateur et pour son environnement.*

*Pour répondre aux problèmes d'environnement on a substitué le tripolyphosphate de Sodium par les Zeolithes; car le STPP est impliqué avec les autres éléments dans le phénomène d'eutrophisation, par contre la Zeolithe est un produit minéral, neutre pour l'environnement et nettement moins chers.*

*Le travail que nous présentons est une stratégie d'optimisation d'une formulation d'une poudre ménagère avec la substitution de tripolyphosphate de Sodium par la Zeolithe. Il s'inscrit dans l'axe de recherche global de la fabrication et de la formulation des détergents au sein du laboratoire de valorisation fossile comme l'indique le tableau I.*

*Pour traiter le problème de la qualité et de prix de revient du détergent, nous avons opté pour une démarche basée sur le modèle expérimental de Plackett-Burman. Ce dernier, présente des avantages certains, du fait qu'il permet de réduire le nombre d'expériences et d'économiser les produits.*

*L'analyse statistique des résultats expérimentaux facilite la mise en équation des principales propriétés, et cela en trouvant des corrélations entre les propriétés et la composition du système.*

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

*Une analyse post-optimale permet d'évaluer la sensibilité de la solution obtenue vis-à-vis des fluctuations des prix de revient des matières premières.*

Fabrication de tensio-actifs à partir  
du pétrole

Etude hydrodynamique à  
paroi lisse  
L = 0,8 m  
L = 1 m  
L = 1,5 m  
L = 2 m

Sulfonation

L = 1 m  
L = 1,5 m

Etude hydrodynamique à  
paroi ondulée  
L = 0,8 m  
L = 1 m

Sulfonation

Optimisation de  
formulation

*Historique*

## ***HISTORIQUE***

---

*Le souci de propreté et d'hygiène remonte fort loin puisque les Babyloniens utilisaient des extraits de cœur de roseau en guise de savon et que les Egyptiens connaissaient déjà les propriétés nettoyantes de Carbonate qu'ils allaient recueillir dans des lacs à demi asséchés.*

*Cependant, dans les cents dernières années, la propreté est devenue une exigence de toute société civilisée et de ce fait se sont développés des produits de lavage de haute qualité devant présenter diverses propriétés spécifiques telles que le pouvoir mouillant, le pouvoir dispersant, le pouvoir émulsionnant,...etc.*

*Les savons ont été durant des siècles les seuls détergents connus, et ce n'est qu'en 1907, que la première poudre à laver contenant un agent de blanchiment minéral, le Perborate de Sodium, a été commercialisée sous le nom de Persil; il faut attendre encore quelques années pour voir se développer les détergents de synthèses.*

*Les premiers détergents synthétiques ont été produits en Allemagne pendant la première guerre mondiale. Ils ont été dérivés de la graisse animale, et ils n'étaient pas utilisés dans la composition des savons.*

*Les premiers produits synthétiques présentaient de courtes chaînes d'Alkyl naphthalène sulfonate, ils étaient utilisés comme détergents uniquement, mais étaient de bons agents adoucissants.*

*A la fin des années 1920 et début 1930, de longues chaînes d'alcool sulfonate ont été mises en vente.*

*Dans les années 30, les longues chaînes d'alkyl sulfonate ont été introduites, à la fin de la deuxième guerre mondiale en 1945, les détergents à base d'alcool sulfaté sont répandus.*

*De 1950 à 1965, les détergents fabriqués par réaction de propylène tétramère avec le benzène et le produit sulfonaté étaient prédominant dans le marché mondiale.*

*De 1950 à 1955, la formulation des détergents a connu une grande évolution par l'utilisation du phosphate (tripolyphosphate de Sodium).*

*Au début des années 60, une vague de conscience écologique se répand, et la composition des détergents a connu quatre changements majeurs :*

- Tetrapropylène, une chaîne ramifiée a été remplacée par des chaînes linéaires attachés au moyen du benzène. Les longues chaînes d'alcool reprennent de la popularité, mais le point essentiel était que la chaîne était linéaire et donc dégradable. Ce changement est total dans certains pays où les lois de contrôle de la pollution sont très développées. Cependant, certains pays utilisent encore des produits non dégradables.*
- l'augmentation des algues dans les lacs mène à pointer le doigt vers les phosphates comme responsable. Le tripolyphosphate de Sodium est impliqué avec d'autres éléments dans le phénomène d'eutrophisation.*
- le troisième changement majeur, était l'introduction d'enzymes additifs, ces derniers servent de catalyseurs pour dissoudre les protéines qui tachent les textiles. Ils sont souvent utilisés dans l'étape de prélavage.*
  - le quatrième changement, fut l'utilisation des Zeolithes dans la formulation, et cela en les substituant aux tripolyphosphate de Sodium.*

# *Partie théorique*

# Partie théorique

## I. DETERGENCE

### I.1. Notion de détergence.

La détergence est le processus correspondant à la séparation des salissures de leur substrat par mise en solution ou en dispersion. La détergence a pour effet le nettoyage des surfaces. Elle fait intervenir plusieurs phénomènes physico-chimique.

Les propriétés détergentes des tensio-actifs résultent des caractéristiques opposés des deux parties de leurs molécule, d'une part, La chaîne hydrocarbonée non polaire insoluble dans l'eau dite hydrophobe et lipophile, présente une très bonne affinité pour les corps gras et en général pour l'ensemble des composés organiques et, d'autre part, le groupe carboxylate très polaire qualifié d'extrémité hydrophile et lipophile possède une affinité marquée pour un liquide polaire tel que l'eau.

En conséquence, une solution aqueuse de détergent présente un film monomoléculaire à l'interface eau/air avec les "têtes" hydrophiles tournées vers la solution et les "queues" hydrophobes tendant à en sortir. La tension superficielle de cette solution est abaissée par rapport à celle de l'eau d'où le nom d'agents tensio-actifs donné aux détergents.

Le pouvoir moussant s'explique aussi par la formation d'un film à l'interface eau/air. A partir d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique CMC, il y a formation au sein de la solution de micelles (fig. 1) qui sont des agglomérats de quelques dizaines à quelques centaines de molécules avec leurs groupes carboxylate tournés vers l'intérieur et qui fonctionnent comme réserve d'ions  $R-COO^-$  et qui peuvent maintenir les salissures en suspension.

Le mécanisme de la détergence est représenté très schématiquement sur la figure 1, pour une salissure telle qu'une goutte d'huile; celle-ci se recouvre d'un film de molécules du détergent contribuant à son arrachement de la surface à nettoyer conjointement à l'action d'une agitation mécanique [1]



## I.2. Notion de tension superficielle.

Soit un système comportant, par exemple, deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ ; il existe une surface qui sépare ces deux phases. Cette surface est habituellement appelée interface si  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux phases condensées, et simplement surface si  $\alpha$  est une phase condensée, liquide ou solide, et  $\beta$  un gaz.

Dans le cas le plus simple d'un liquide et de sa vapeur, il faut remarquer que s'il s'agit de molécules, celles-ci ne sont pas dans le même état énergétique lorsqu'elles sont dans la masse du liquide et à sa surface.

En effet, les interactions intermoléculaires qui s'exercent dans toute les directions, dans la masse du liquide, ne s'exercent que dans la moitié de l'espace pour les molécules de surfaces.

En général, il faut fournir de l'énergie pour augmenter la surface d'un système.

De la différence des interactions entre atomes ou molécules qui s'exercent au niveau d'une interface résulte une force appelée tension interfaciale  $\gamma$ ; celle-ci s'exerce parallèlement à la surface et s'oppose à l'accroissement de celle-ci. Le nom de tension superficielle  $\gamma$  est réservé au cas où les deux phases en présence sont un liquide et un gaz.

L'enthalpie libre d'un tel système doit faire intervenir le travail correspondant à la tension interfaciale. Ce travail est proportionnel à la variation de surface puisque cette variation de surface est elle-même proportionnelle au nombre de molécules ou d'atomes qui quittent la masse pour venir en surface [2]

Dans ces conditions, l'expression différentielle de l'enthalpie libre du système peut s'écrire :

$$dG = -S.dT + V.dp + \gamma.ds$$

où :

S : entropie,

T : température absolue,

V : volume,

p : pression,

$\gamma$  : tension interfaciale (tension superficielle).

$s$  : *l'air de l'interface ou de la surface.*

puisque  $dG$  est une différentielle totale, on peut écrire :

$$\left( \frac{dG}{ds} \right)_{T,p} = \gamma$$

La tension interfaciale où la tension superficielle représente l'enthalpie libre par unité de surface à température et pression constantes.

L'unité de tension superficielle est le  $J/m^2$ . Comme les résultats sont souvent donnés en  $erg/Cm^2$ , on notera que  $1 \text{ erg}/Cm^2 = 1 \text{ mJ}/m^2$ .

### I.2.1. Loi de Young.

Lorsque l'on verse une goutte de liquide sur un solide deux possibilités existent. Si les forces de cohésion du liquide sont plus grandes que les forces attractives du solide, le liquide ne s'étale pas.

Dans le cas contraire le liquide s'étale sur le solide; on dit qu'il mouille le solide. En fait, l'étalement du liquide, des interfaces liquide-gaz, LG, liquide-solide, LS et solide-gaz, SG.

Les figures 2 et 3 donnent la représentation vectorielle des tensions interfaciales conditionnant l'équilibre.

A l'équilibre, au point M commun aux trois phases, les trois forces dirigées tangentiuellement aux surfaces de contact doivent s'annuler. Il en est de même de leurs projection sur un axe passant dans le plan de la surface supposé plane du solide. On a donc à l'équilibre :

$$\gamma_{SG} = \gamma_{LG} \cdot \cos \theta + \gamma_{SL} \quad \text{Loi de Young}$$

la valeur de  $\cos \theta$  donc de  $\theta$  renseigne sur les propriétés mouillante du liquide,

si  $0^\circ < \theta < 90^\circ$ , le liquide mouille le solide; c'est le cas de l'eau sur le verre,

si  $90^\circ < \theta < 180^\circ$ , le liquide ne mouille pas le solide; c'est le cas du mercure sur le verre.

### I.2.2. Energies de cohésion et d'adhésion.

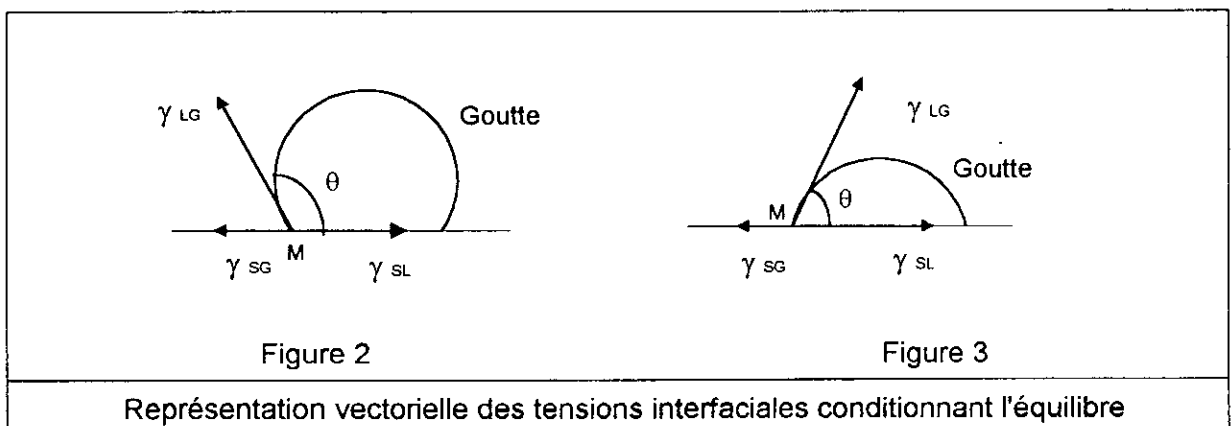
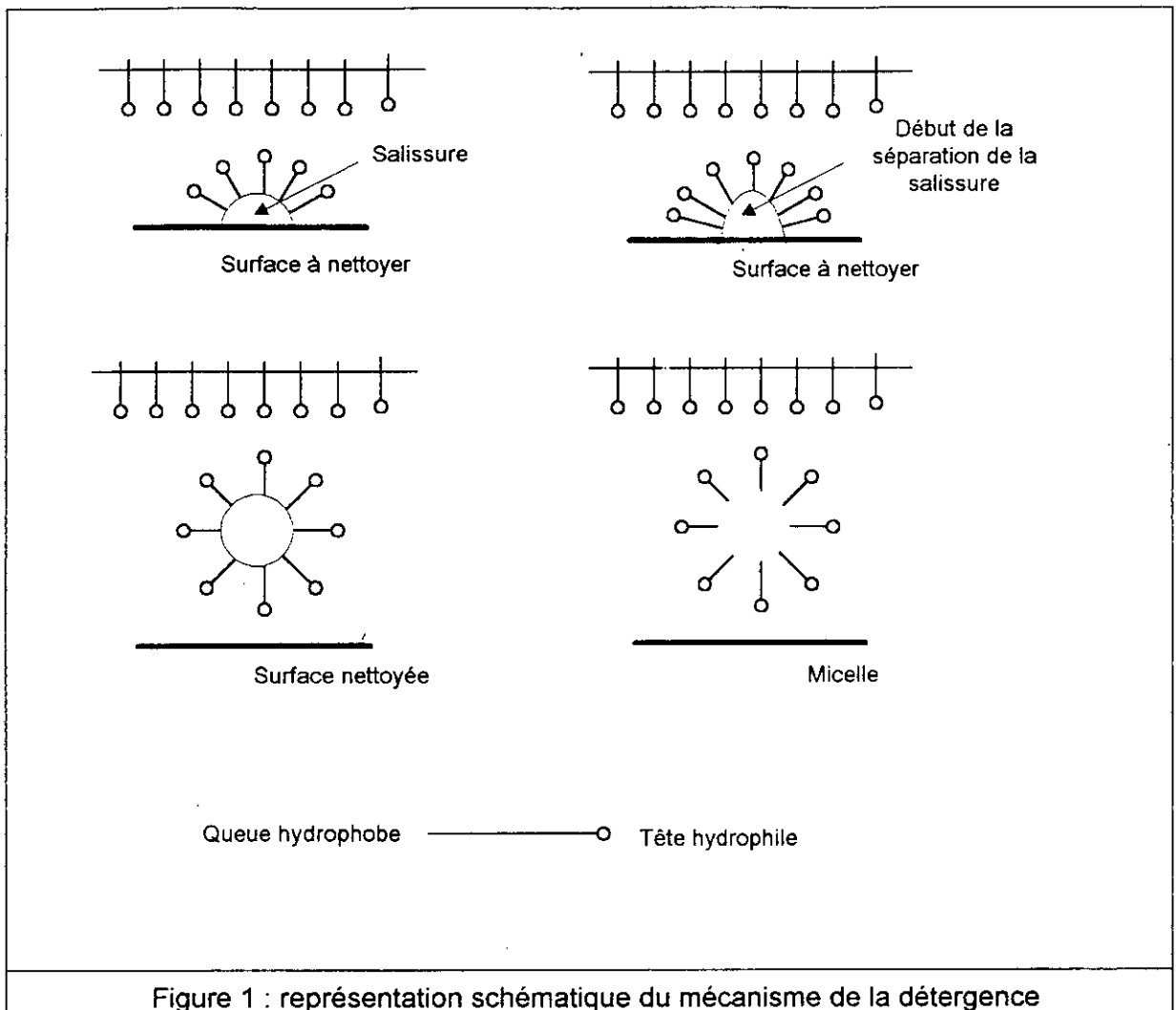
L'énergie de cohésion peut être définie comme l'énergie nécessaire à la séparation de l'unité de surface supposée plane, par exemple d'un liquide (fig. 4). L'apparition des deux surfaces unité correspond au travail  $2 \cdot \gamma_{LG}$ .

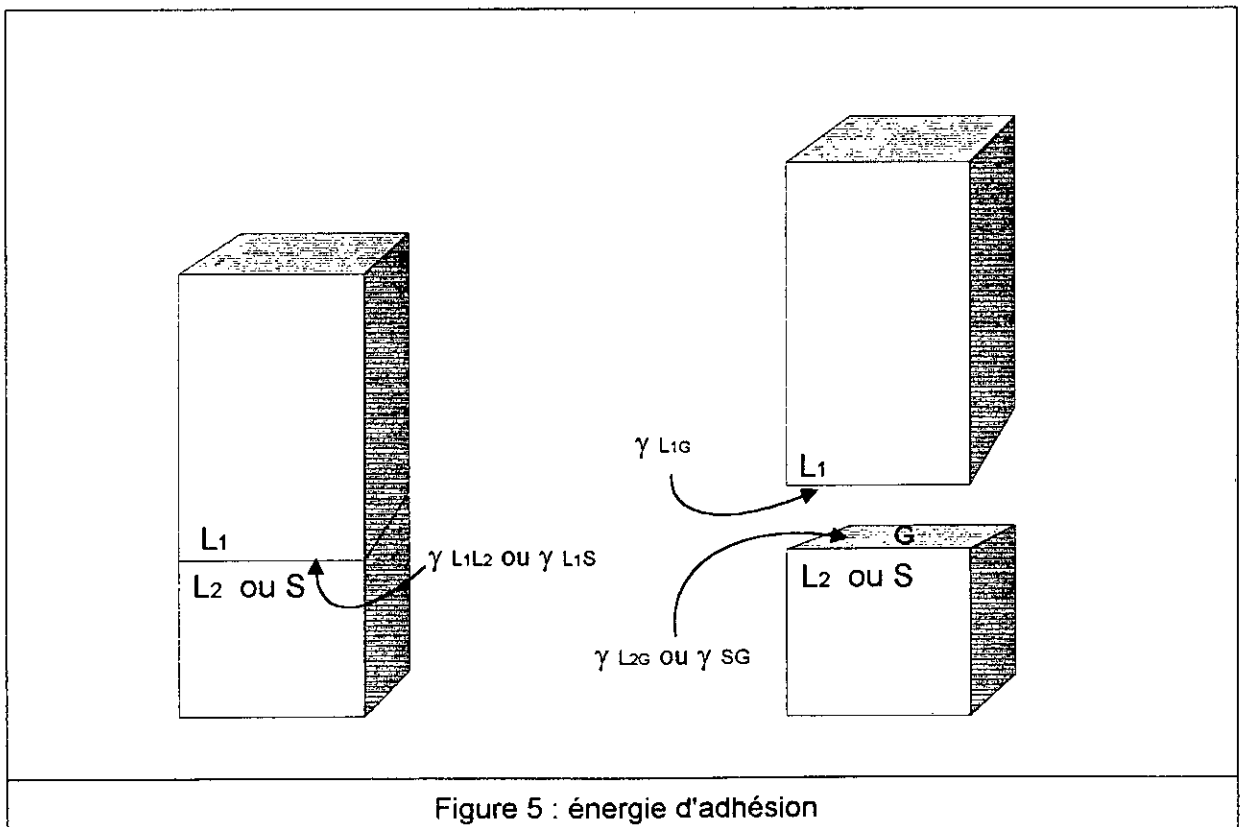
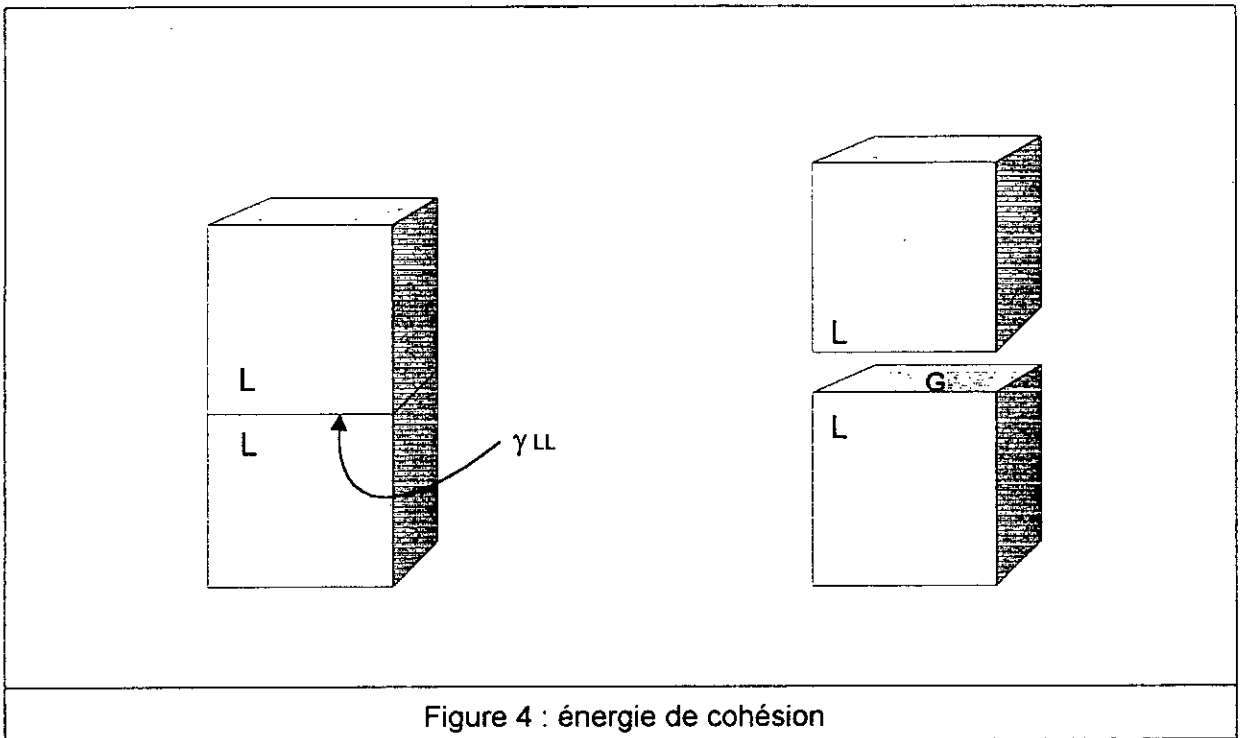
on a donc :

$$W_{\text{cohésion}} = 2 \cdot \gamma_{LG}$$

l'énergie d'adhésion peut être définie comme l'énergie nécessaire à la réparation de l'unité de surface supposé plane de deux phases en présence (fig. 5). On a pour deux liquides  $L_1$  et  $L_2$ .

$$W_{\text{adhésion}} = 2 \cdot \gamma_{L_1G} + \gamma_{L_2G} - \gamma_{L_1L_2}$$





### **1.2.3. Principaux facteurs modifiant la tension superficielle.**

Dans le cas d'un liquide, deux facteurs peuvent modifier la tension superficielle; il s'agit de la température et de la composition de surface.

En général, l'élévation de la température diminue la tension superficielle puisqu'il y a diminution des forces intermoléculaires. L'équation empirique suivante donne avec précision la variation de  $\gamma$  avec  $T$  pour beaucoup de liquides.

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{11}{9}}$$

où,  $\gamma_0$ , est un paramètre empirique caractéristique du liquide considéré et  $T_c$  la température critique de la substance considéré pour laquelle la tension superficielle est nulle puisqu'il n'existe plus qu'une phase, l'interface liquide-vapeur disparaissant.

Le changement de la composition de surface modifie la tension superficielle. principalement en milieu aqueux, les substances utilisées dans ce but portent le nom de tensio-actif et diminuent la tension superficielle. A l'opposé, la tension superficielle peut être augmentée par apport de sels ionisables. La plupart de ces composés modifient aussi le pH de la solution [1].

## **1.3. Les tensio-actifs.**

### **1.3.1. Définition et structure.**

On appelle tensio-actif, tout composé qui, à faible concentration, diminue sensiblement la tension superficielle du milieu dans lequel il est introduit l'activité de surface des tensio-actifs s'explique par leur constitution dans laquelle se trouve associés un groupe polaire qui confère des propriétés hydrophiles et une chaîne hydrocarbonée non polaire qui confère des propriétés lipophiles ( ). Ils sont représentés par la figure 6.

### **1.3.2. Propriétés.**

L'activité de surface d'un composé tensio-actif se mesure par le rapport  $C_s/C_v$  où  $C_s$  représente sa concentration à la surface du liquide considéré et  $C_v$  sa concentration au sein du liquide. Ce rapport est de l'ordre de 1000.

Cette concentration d'un tensio-actif importante à la surface d'une phase est due aux propriétés différentes des deux parties de la molécule. Ainsi pour un mélange eau-huile non agité, le tensio-actif se déposera à l'interface de telle sorte que la tête hydrophile soit dans l'eau et la tête hydrophobe, dans l'huile conformément à la figure 7. Sa concentration à l'interface résulte simplement du fait que pour se solubiliser, il faut qu'il profite des deux phases présentes et que c'est seulement à l'interface qu'il peut le faire.

La concentration joue un rôle très important sur l'activité de surface. Cependant, au-delà d'une certaine valeur de cette concentration appelée concentration critique micellaire (CCM), l'effet des tensio-actifs sur la tension superficielle se stabilise (fig. 7).

L'activité de surface peut aussi être définie par l'expression :

$$\frac{\gamma_0 - \gamma_{CCM}}{CCM}$$

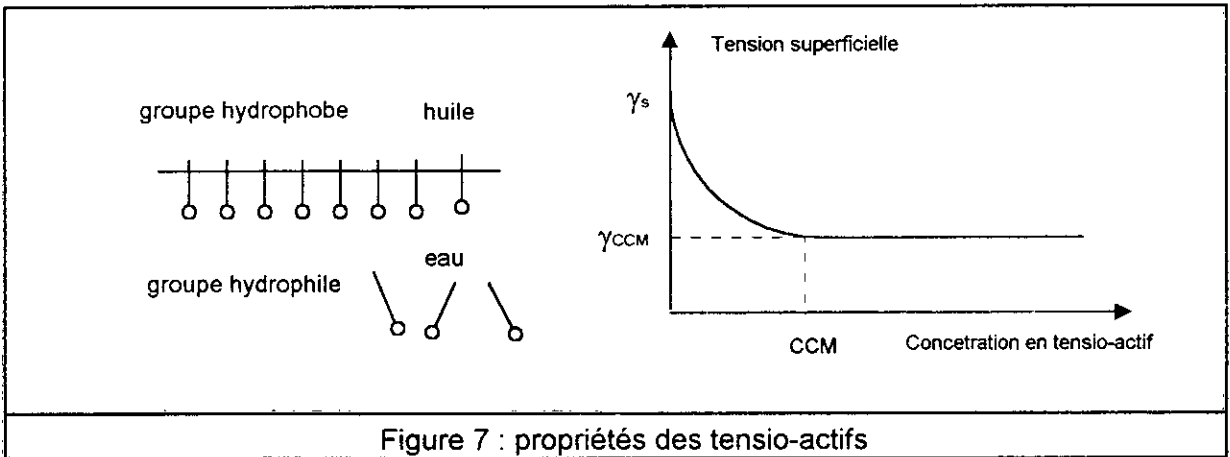
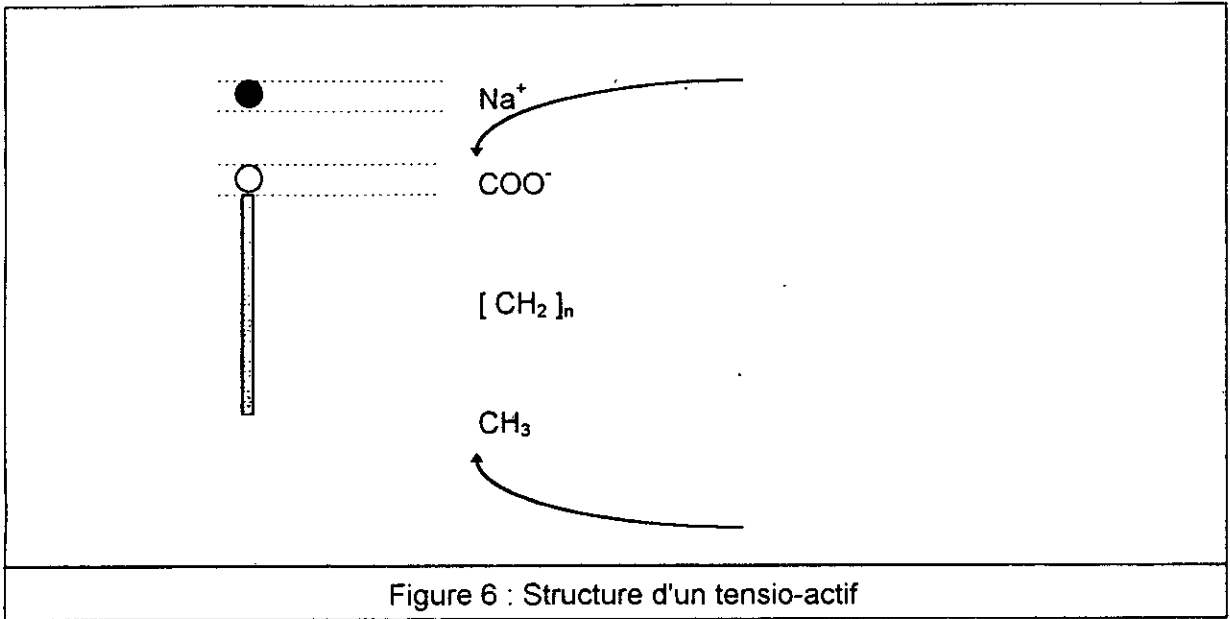
dans laquelle  $\gamma_0$  est la tension superficielle du liquide considéré pur et  $\gamma_{CCM}$  la tension superficielle du liquide pour la concentration en tensio-actif égale à la concentration critique micellaire.

### **1.3.3. Relation structure-activité de surface.**

Une relation semi empirique permet de calculer le rapport existant entre le caractère lipophile et le caractère hydrophile des tensio-actifs. C'est la balance hydrophile-lipophile dont l'abréviation HLB résulte de l'expression anglaise hydrophile-lipophile balance. Cette relation est la suivante :

$$HLB = \sum n_H - \sum n_L + 7$$

$n_H$  et  $n_L$  représentent les indices hydrophiles et lipophiles attribués à différents groupes d'atomes. Le domaine de variation de la HLB a été fixé entre 0 et 20, de 0 à 10 pour les composés lipophiles et de 10 à 20 pour les composés hydrophiles.



Les méthodes qui ont été proposées pour les mesures du pouvoir moussant sont très nombreuses. Elles peuvent être classées selon le procédé utilisé pour introduire de l'air dans la solution :

- méthode de battage,
- méthode par secouage,
- méthode par agitation,
- méthode par insufflation d'air,
- méthode par chute de liquide.

## **II.2. Propriétés spécifiques à l'interface solution-liquide non miscible**

### **II.2.1. Tension interfaciale :**

La tension interfaciale entre deux liquides non miscibles a exactement les mêmes origines que la tension superficielle qui n'est qu'un cas particulier de la tension interfaciale pour une interface liquide-air.

Les procédés de mesure des tensions interfaciales sont les mêmes que ceux employés pour la mesure des tensions superficielles mais la mesure est plus délicate.

Trois méthodes sont principalement utilisées :

- la méthode au volume de goutte,
- la méthode à l'étrier,
- la méthode à la goutte tournante pour les faibles tensions interfaciales.

### **II.2.2. Pouvoir émulsionnant :**

Une émulsion est une suspension de particules liquides au sein d'une autre phase liquide non miscible. La phase dispersée en suspension est à l'état de particules dont les dimensions peuvent varier entre des limites très écartées, dans quelques émulsions, les particules peuvent être assez grosses pour qu'elles soient visibles à l'oeil nu, dans d'autres émulsions leur diamètre peut être inférieur à 0,5  $\mu$ .

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

Les émulsions sont des préparations thermodynamiquement instables et toute leur technologie est dominée par le souci de réunir les conditions les plus favorables à l'obtention d'une stabilité satisfaisante. Le choix de l'agent de surface et la détermination de son pouvoir émulsionnant sont basés sur l'examen de la stabilité des émulsions obtenues [6].



## **II. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES AGENTS DE SURFACE.**

de Grâce, d'une part, à leur adsorption aux interfaces et, d'autre part, à la possibilité qu'ils ont<sup>de</sup> donné des micelles, les surfactifs présentent un certain nombre de propriétés intéressantes. Ces propriétés se traduisent par des différents pouvoirs. Les méthodes d'évaluation de ces propriétés sont assez spéciales : variables selon les pays souvent empiriques et adaptées à la destination des produits.

### **II.1. Propriétés spécifiques à l'interface solution-air**

#### **II.1.1. Tension superficielle :**

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

Les méthodes de mesure de la tension superficielle des liquides purs sont très nombreuses. Elles sont basées sur :

- la montée du liquide dans un tube capillaire,
- la pression maximale dans une bulle,
- le poids des gouttes,
- l'étirement des films superficiels [2].

#### **II.1.2. Pouvoir moussant :**

La principale propriété de l'interface solution-air est le pouvoir moussant. La mousse est un ensemble de cellules gazeuses séparées par des lames minces de liquide.

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

La facilité avec laquelle une mousse se développe et sa stabilité sont directement dépendantes des caractéristiques mécaniques du film superficiel. La stabilité des mousses est maximale lorsque les films sont dans un état mésoforme, ni trop solide ni trop liquide. Un film trop rigide se casse facilement lorsqu'il est soumis à des contraintes mécaniques. Un film liquide s'écoule trop rapidement.

La mesure du pouvoir moussant s'effectue selon des méthodes différentes s'il s'agit de mesurer un pouvoir moussant relativement important ou de comparer des produits très peu moussants [6].

La valeur d'un agent de surface en tant qu'émulsionnant, son pouvoir émulsionnant exprimé en nombre de grammes par 100 ml de l'émulsion nécessaire pour obtenir une stabilité définie, sont exprimés après étude des caractéristiques de l'émulsion obtenue et tout spécialement de sa stabilité. Toutes les méthodes font appel à l'examen de la stabilité de l'émulsion qu'il s'agisse de méthodes d'usage général comme les méthodes normalisées françaises (AFNOR.T73-409) ou des méthodes concernant les applications très particulières comme par exemple :

- les méthodes de contrôle des émulsions de bitume pour application routière : DIN 52042, 52043 et 52044,
- les méthodes de contrôle des émulsions de produits phytosanitaires : US-01-558,
- les méthodes de contrôle des huiles de cape : ASTM D 157.271.

### **II.3. Propriétés spécifiques à l'interface solution-solide**

#### **II.3.1. Pouvoir mouillant :**

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

Une diminution de l'angle de raccordement entre la solution et la surface solide se traduit par une augmentation de la mouillance à un angle de raccordement nul correspond à l'étalement et le mouillage.

Lorsque le solide à mouiller a une surface lisse, le pouvoir mouillant est directement fonction de la tension d'adhésion. En fait, les techniciens des agents de surface utilisent le terme **pouvoir mouillant** surtout lorsque le solide à mouiller a une structure tourmentée ou poreuse comme celle du coton ou de la laine.

Le pouvoir mouillant défini par les normes françaises (NFT.73.406) comme le pouvoir mouillant des solutions aqueuses vis à vis du coton écru. Le pouvoir mouillant n'est pas seulement lié à la tension d'adhésion mais également à :

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

Le pouvoir mouillant est mis à profit à chaque fois que des corps poreux doivent être traités par une solution aqueuse : teinture ou blanchiment des textiles, travail du cuir et des peaux, ...etc [6].

### **II.3.2. Pouvoir dispersant :**

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

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

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

L'industrie utilise de très nombreuses dispersions :

- Boues de forage,
- colorants pour teinture,
- soufre et produits phytosanitaires,
- pigments pour peinture,
- ciment.

Parmi les agents de surface à propriétés dispersantes importantes, nous pouvons citer :

- les lignosulfonates,
- les polynaphtyméthane sulfonates.

### **II.3.3. Pouvoir détergent :**

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

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

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

### **II.3.3.a. Pouvoir détergent vis à vis des articles textiles.**

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

Il existe des sociétés qui fournissent de tels tissus artificiellement salis et étalonnés, pour les mesures du pouvoir détergent. Le tissu souillé est lavé en présence de l'agent de surface testé, dans un appareil qui selon le cas est soit, la reproduction à échelle réduite d'une laveuse, soit « un laundromètre » qui est un appareil de lavage permettant d'effectuer simultanément des mesures comparées dans les mêmes conditions de température et d'agitation mécanique. Les mesures consistent, soit à doser la solution détergente avant et après lavage, soit à évaluer le degré de blanchiment du tissu avant et après lavage.

### **II.3.3.b. Pouvoir détergent vis à vis des surfaces lisses.**

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

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

- pouvoir anti-redéposition : il s'agit de la propriété que possèdent certains détergents d'éviter que les salissures de l'article souillé, dispersées dans un bain de lavage, salissent de façon uniforme l'objet lavé par redéposition,
- pouvoir séquestrant : « aptitude de certains corps à retenir (en solution) d'une manière plus ou moins habile des cations dont les réactions sont alors généralement dissimulées »,
- pouvoir suspensif : « degré d'aptitude d'un agent de surface à maintenir en suspension des particules insolubles dans les solutions »,
- pouvoir solubilisant : « degré d'aptitude d'un agent de surface à donner à certains corps peu solubles dans le solvant une solubilité apparente par association micellaire »,
- pouvoir chélation : « aptitude de certains corps à complexer des cations suivant une structure dite en anneau »,
- pouvoir complexant : « aptitude de certains corps à fixer des cations qui peuvent perdre ainsi leur identité ionique ».

### **III. LA COMPOSITION D'UN DÉTERGENT MENAGER**

#### **III.1. Définition du détergent :**

On appelle détergent un produit ou un mélange de produits qui concourt à l'effet de détergence c'est à dire à l'élimination des salissures d'une surface quelconque (solide, tissu, sol, vaisselle, métal,...).

Il comprend généralement des composants essentiels (agents de surface) et des composants complémentaires ou additifs. Les détergents synthétiques peuvent être répartis en quatre classes selon leur constitution chimique : anionique, non ionique et cationique ou ampholytes.

Actuellement, on estime que les proportions relatives de ces catégories sont d'environ :

- 78 % pour les anioniques,
- 17 % pour les non ioniques,
- 5 % pour les cationiques,
- les ampholytes étant encore négligeables.

#### **III.2. Composition chimique d'un détergent synthétique :**

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

- matières actives,
- adjuvants,
- additifs.

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

##### **III.2.1. Matières tensio-actives :**

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

La matière active dans un détergent a une structure formée de deux parties : l'une hydrophile et l'autre hydrophobe.

La partie hydrophile peut être constituée par un groupement qui peut être anionique, cationique, non ionique ou amphotère tandis que la partie hydrophobe (lipophile) consiste en une chaîne hydrocarbonée plus ou moins longue.

L'agent de surface doit entre autres :

- avoir un bon pouvoir mouillant,
- avoir un bon pouvoir dispersant,
- avoir une bonne solubilité,
- déplacer la souillure,
- être peu sensible à la dureté de l'eau,
- être stable au stockage,
- avoir un taux de toxicité minimum,
- avoir une odeur neutre,
- être facile à manipuler,
- être économique.

### **III.2.1.a. Matières actives anioniques.**

Ce sont des agents de surface dont le groupement hydrophile est chargé négativement (- COO<sup>-</sup> - SO<sub>3</sub><sup>-</sup> - O - SON<sub>3</sub><sup>-</sup>) qui en se dissolvant dans une solution aqueuse donnent les anions amphipatiques responsables de la tensio-activité et des cations minéraux (alcalins ou métalliques) ou organiques.

#### **Les savons :**

Ce sont des sels d'acides gras de formule générale RCOOM saturés ou faiblement saturés où R=CH<sub>3</sub> - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> avec : n = 10 - 12 et M = K ou = Na.

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

#### **Les alkylbenzene sulfonates (ABS) :**

Obtenus par sulfonation des alkylbenzenes puis neutralisés. On distingue des alkylbenzene sulfonates durs à chaîne fortement ramifiée comme le tétrapropylbenzenesulfonate (TPS) qui sont résistants à la biodégradabilité et les alkylbenzenesulfonates mous, dont la chaîne alcoylée est linéaire comme le dodécylbenzenesulfonate de sodium (LASNa) qui possède une bonne biodégradabilité.

#### **Les alcanes sulfonates SAS) :**

De formule générale : 
$$\begin{array}{c} R^1 - C - R^2 \\ | \\ SO_3Na \end{array}$$
 avec  $R^1 + R^2 = C_{11} - C_{17}$

obtenus par sulfonation des paraffines normales en (C<sub>12</sub> / C<sub>18</sub>) par action de SO<sub>2</sub> et de l'oxygène de l'air. Cette réaction se fait sous l'action des radiations ultra-violet ou de rayonnements ionisants.

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

**Les alpha-oléfines sulfonates (AOS) :**

On distingue :

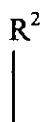
- les **alcènes sulfonates** de formule générale :  $R^1 - CH_2 - CH = CH - (CH)_n - SO_3Na$   
avec :  $R^1 = C_8 - C_{12}$  et  $n = 1,2,3$ .
- les **hydroxycanesulfonates** de formule générale :  $R^2 - CH_2 - \underset{\substack{| \\ OH}}{CH} - (CH_2)_m - SO_3Na$   
avec :  $R^2 = C_7 - C_{13}$  et  $m = 1,2,3$ .

Ces sulfates présentent le problème de la mousse dans les machines à laver, donc nécessitent la jonction d'inhibiteur de mousse.

Ils ont une sensibilité faible vis à vis de l'eau dure comparativement au LAS et au SAS [7]

**III.2.1.b. Les agents de surfaces non ioniques :**

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

**Les éthers d'alkylpolyéthoxylés (AEO) :**

De formule générale :  $R^1 - CH - O - (CH_2 - CH_2 - O)_nH$

Ce sont des éthers d'alcools gras polyéthoxyles dans le cas où :  $R^1=H$ ,  $R^2=C_6-16$  et  $n=3-15$  et les éthers d'oxo-alcool- polyéthoxylés dans le cas où :  $R^1 + R^2 = C_6 -19$  et  $n = 3-15$ .

Ils sont obtenus par condensation d'un nombre plus ou moins grand de molécules d'oxyde d'éthylène sur un alcool gras. Le remplacement de la molécule d'oxyde d'éthylène par l'oxyde de propylène augmente le caractère hydrophobique du groupement alkyl et modifie les caractéristiques de la mousse.

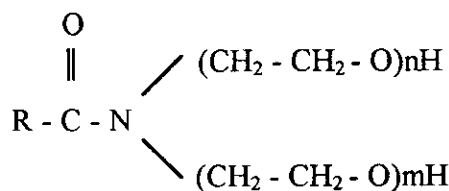
**Les éthers d'alkylphénolpolyéthoxylés (APEO):**

De formule générale :  $R - \text{C}_6\text{H}_4 - O - (CH_2 - CH_2 - O)_nH$  où  $R = C_8 - C_{12}$  et  $n = 5 - 10$

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

**Les alcanolamides d'acides gras :**

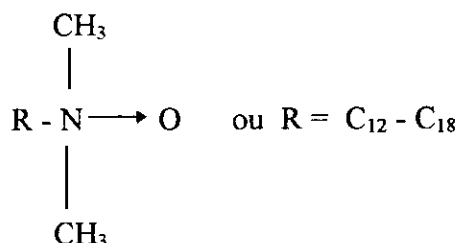
Les plus importants sont les éthanolamides d'acides gras de structure suivante :



avec  $\text{R} = \text{C}_{11} - \text{C}_{17}$  et  $n = 1$  ou  $2$  et  $M = 0$  ou  $1$ . Ces produits jouent le rôle de stabilisateurs de mousse, de plus ils possèdent un très bon pouvoir détergent même à faible concentration.

**Les oxydes d'amines :**

Obtenus par oxydation d'amines tertiaires par le peroxyde. A pH inférieur à 3, ses composés se comportent comme des agents de surface cationiques et en milieu neutre et basique (alcaline) comme des agents de surface non ioniques. Leur formule générale est :

**III.2.1.c. Les agents de surface cationique :**

Ils sont d'usage moins courant et donnent un cation amphipatique et un anion ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) sans activités. Les plus courants sont :

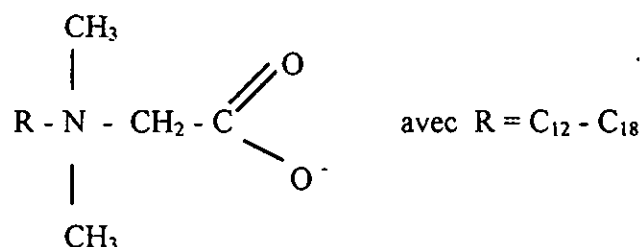
- **les sels d'ammonium quaternaires** tels que le bromure de cetyl triméthyl ammonium de formule :  $\text{C}_{16} \text{H}_{33} (\text{CH}_3)_3 \text{N}^+ \text{Br}^-$ .
- **les sels d'alcoyls pyridinium** de formule :  $\text{R} - \text{N}^+ - (\text{C}_6 \text{H}_5)_3 \text{X}^-$  ou  $\text{R} = \text{C}_8 - \text{C}_{18}$
- **les sels d'amines** tels que l'oxyde diméthyl lauryl amine de formule :  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-N}(\text{CH}_3)_2\text{=O}$  [2].



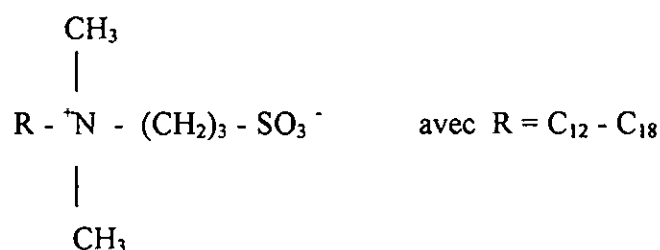
### III.2.1.d. Les agents de surface amphotères :

Ce sont des agents de surfaces qui possèdent en même temps deux charges anionique et cationique. Parmi ces agents :

les **alkylbétaines** de formule :



les **alkylsulfobétaines** de formule :



### III.2.2. Adjuvants actifs ou Builders :

Les adjuvants jouent le rôle central dans le processus de lavage . Leur fonction est de renforcer l'action du détergent et d'éliminer les ions de calcium et de magnésium, empêcher la redéposition des souillures, etc...

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

- élimination des alcalino-terreux présents dans l'eau ( $\text{Ca}^{++}, \text{Mg}^{-}$ ),
- dispersion de la saleté dans la solution détergente,
- influence favorable sur les caractéristiques de la mousse,
- renforcement des propriétés du surfactant,
- propriétés anticorrosion,
- bonne capacité anti-redéposition de la saleté,
- non toxique,
- de coloration optimale et d'odeur acceptable.

La catégorie des adjuvants comporte plusieurs matières qui sont les suivantes :

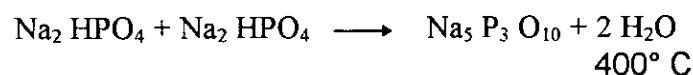
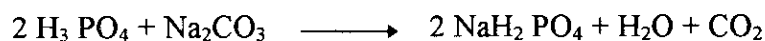
### **III.2.2.a. Les silicates de sodium :**

Ce sont des combinaisons de silice et d'hydroxyde de sodium.

Ils ont un effet anti-redéposition et facilitent le rinçage, ils possèdent un pouvoir inhibiteur de corrosion qui permet une meilleure conservation des ustensiles métalliques et du matériel de lavage et cela en limitant le transfert d'ions métalliques vers la solution de lavage.

### **III.2.2.b. Les tripolyphosphates de sodium (STPP) :**

De formule  $\text{Na}_5 \text{P}_3 \text{O}_{10}$ , le STPP est produit à partir de l'acide orthophosphorique et du carbonate de sodium conformément aux réactions suivantes :



Sa fonction principale est de séquestrer les ions calcium et magnésium de l'eau dure pour éviter la précipitation des savons.

Un gramme de STPP séquestre 265 mg de calcium sous forme de  $\text{CaCO}_3$

Mais il possède aussi des propriétés dispersantes qui lui permettent d'améliorer l'effet détergent des tensioactifs et qui lui valent la qualification de Builders. Il a, en effet, la faculté de défloculer et de maintenir en suspension des produits insolubles comme l'argile. Il exerce un effet anti-redéposition en empêchant les salissures de se redéposer sur les tissus.

Rejeté dans les eaux usées, le STPP est sans danger et n'est pas toxique, il est biodégradable.

Un des problèmes soulevés par le phosphate est le phénomène d'eutrophisation des eaux. Les eaux dont le renouvellement est insuffisant : étangs, lacs, mer fermée, ... peuvent accumuler les phosphates provenant de différentes sources : détergents, engrais, rejets humains et animaux.

Ces phosphates en quantités excédentaires alimentent la végétation aquatique dont la croissance devient anarchique et dont les déchets finissent par consommer l'oxygène dissous et détruire la vie aquatique.

Certains producteurs ont substitué le STPP par d'autres produits, toutefois, il n'existe pas de produit qui possède à lui seul toutes les propriétés du STPP, aussi est-on obligé de combiner plusieurs éléments ? :

- un séquestrant pour complexer le calcium : on utilise couramment les zéolithes,
- un dispersant pour défloculer les particules solides et les maintenir en suspension : on utilise en particulier des dispersants polymériques de type polyacrilate,
- Il est aussi nécessaire d'améliorer le pouvoir séquestrant de la formule, notamment parce que les zéolithes ne complexent pas le magnésium : des séquestrants organiques comme les sels de sodium des acides nitrilotriacétiques (NTA) et éthylènediaminetétracétique (EDTA), sont introduits dans la formule.

Les pouvoirs complexants de ces produits sont les suivants :

- 240 mg CaCO<sub>3</sub>/g EDTA tétrasodique,
- 375 mg CaCO<sub>3</sub>/g NTA trisodique [13].

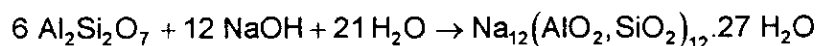
### **III.2.2.c. Les zéolithes.**

Les Zeolithes sont connues pour être des tamis moléculaires. La Zeolithe utilisée dans la détergence est la Zeolithe A, celle-ci est un Aluminosilicate de Sodium de formule :



la synthèse de la Zeolithe A, utilisée en détergent comme agent séquestrant des ions Ca<sup>++</sup> responsable de la dureté de l'eau est à partir du Kaolin, bentonite et terre décolorante.

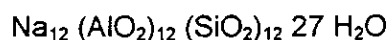
Un des procédés de fabrication consiste à calciner de Kaolin [2Al<sub>2</sub> Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (OH)<sub>4</sub>] en métakaolin (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), en chauffant à 500°C, et à faire réagir ce dernier avec de l'eau et de la Soude caustique.



Le produit final, insoluble, est filtré, séché et broyé. Une dimension particulière voisine de 5 microns semble la plus favorable pour la vitesse de séquestration et le passage à travers les tissus.

L'emploi d'un séquestrant insoluble dans les lessives soulève la question, à savoir si celui-ci n'incrusterait pas plus le linge. De nombreux tests de lavage effectués par divers organismes indépendant ont démontré que ce risque n'existe pas pour des formulations et fabrications de lessives étudiées convenablement.

Le WESSALITH, qui est une Zeolithe A, a été optimisé spécialement pour l'emploi dans les lessives, elle est de formule :



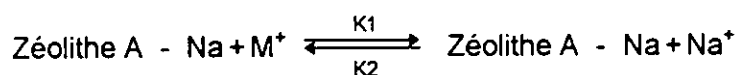
La proportion d'eau cristalline est de 22% d'après cette formule. La figure 10, montre une prise microscopique à transmission (TEM).

L'élément de base de cette structure Zeolithe est un cubo-octaèdre. Celui-ci est obtenu à partir d'un octaèdre dont on aurait coupé les coins. Sa surface se compose de 8 hexaèdres et de 4 carrés. Les cubo-octaèdres sont reliés entre eux par des cubes dans la Zeolithe A [14].

Les matières premières pour la fabrication du WESSALITH sont facilement disponibles comme la Silicate et l'Aluminate de Sodium. On obtient en solution aqueuse un alumino silicate de Sodium amorphe semblable à un gel qui est cristallisé dans des conditions spéciales hydrothermiquement, puis lavé et atomisé.

Chaque Zeolithe A de Sodium, peut échanger ses ions Sodium contre d'autres cations en phase aqueuse. Cet échange s'applique aussi au WESSALITH. Cette capacité d'échange ionique dépend non seulement des paramètres usuels de réaction, mais aussi de la valence, de sa masse moléculaire et d'autres propriétés des cations présents.

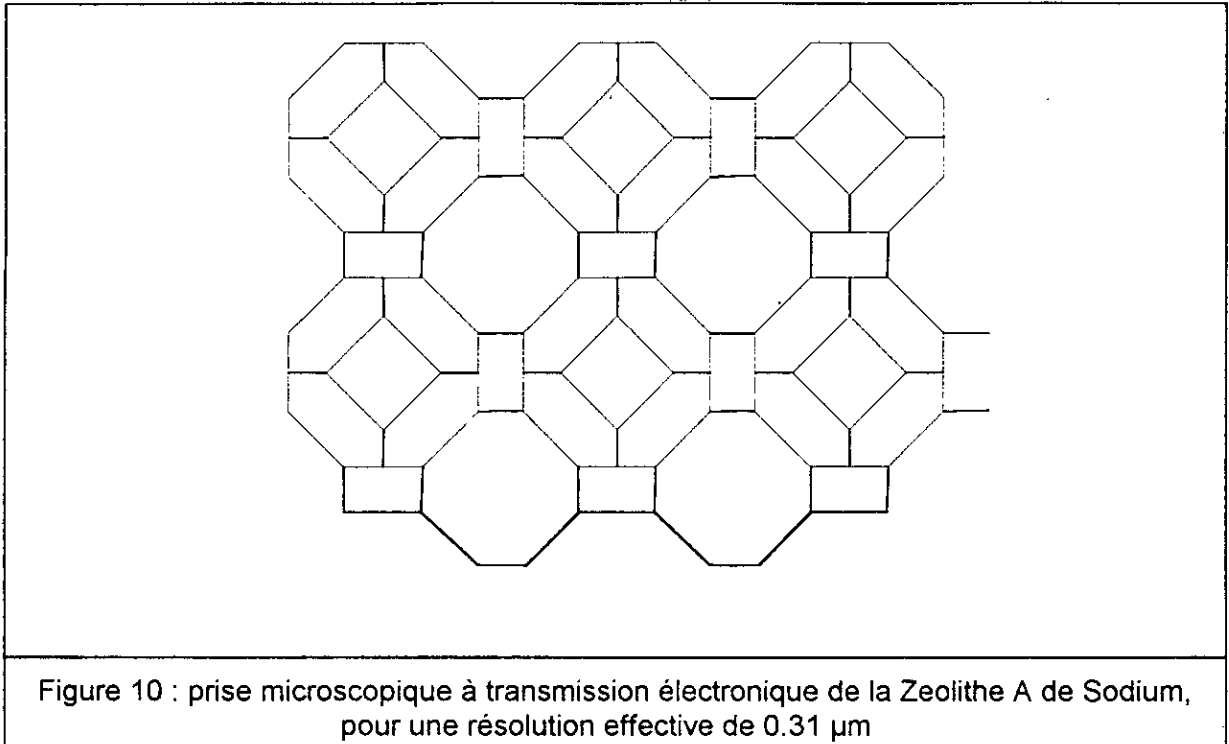
L'échange ionique peut être décrit par l'équation suivante :



L'ensemble des propriétés séquestrantes du WESSALITH est le suivant :

- pouvoir de liaison vis-à-vis des ions métalliques polyvalents, en particulier les ions Calcium,
- augmentation de l'action des tensio-actifs synthétiques,
- réaction alcaline,
- action d'anti déposition (pouvoir captif de la salissure), en particulier par adsorption de substances moléculaires dispersées,
- soutien de l'action antimousse des savons,
- action croissante due à la présence d'agents complexants solubles (effet co-séquestrant),
- surface de cristallisation pour précipités, comme par exemple, le Carbonate de Calcium,
- action croissante lors du lavage dans l'eau avec des duretés mélangées par séparation des ions Magnésium restant dans la solution.

Le pouvoir séquestrant est de 225 mg de Calcium par gramme de Zeolithe [13].



### **III.2.3. Les additifs :**

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

#### **III.2.3.a. Les agents de blanchiment :**

Parmi les agents de blanchiment, on utilise les perborates et les percarbonates car ils ont un bon pouvoir détachant par voie d'oxydation.

On emploie aussi le tétraacétylène diamine pour renforcer le blanchiment [12].

#### **III.2.3.b. Les azurants optiques (FWA) :**

Ce sont des substances qui transforment la lumière ultraviolet à courte d'onde invisible en lumière de plus grande longueur d'onde (fluorescence) [2].

Parmi ces substances on cite les stilènes, le diphénylestilène comarine-quinolone et diphénylpyrazoline.

### **III.2.3.c. Les agents anti-redéposition :**

La redéposition des salissures peut être évitée par un choix minutieux des composants du détergent (agent de surface et adjuvant) ou par addition d'un agent anti-redéposition tel que le carboxyméthylcellulose (CMC). Il est polycarboxylate [7,12].

### **III.2.3.d. Les enzymes :**

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

On utilise les protéases pour réagir sur les protéines qui se transforment en acides aminés. Les amylases qui convertissent l'amidon en dextrine et les lipases qui attaquent les graisses. Ils sont efficaces contre les taches d'origine organique [15].

### **III.2.3.e. Les inhibiteurs de corrosion :**

Pour protéger les métaux contre la corrosion par les détergents on ajoute du silicate colloïdal qui est un agent anti-corrosif très efficace [15].

### **III.2.3.f. Les parfums :**

La fonction du parfum est d'améliorer l'odeur déplaisante des produits durant le processus de lavage. Ces parfums sont généralement utilisés à de très faibles concentrations < 2 %. Ce sont souvent des mélanges très complexes [7].

### **III.2.3.g. Les colorants :**

Il rentrent dans la composition du détergent afin d'uniformiser sa couleur.

Les colorants ne doivent pas affecter les fibres des textiles et doivent avoir une bonne stabilité au stockage avec les autres composés du détergent et vis à vis de la lumière [7].

### **III.2.3.h. Les matières de charge :**

On utilise le sulfate de sodium pour les poudres et l'eau pour les détergents liquides [7].

### **III.2.3.i. Les adoucissants :**

Ces produits ont pour but d'améliorer le toucher dans le cas d'un tissu qui au fur et à mesure du lavage devient rêche et sec, de faciliter le repassage et d'éviter la formation d'électricité statique.

### **III.2.3.j. Le toluènesulfonate de sodium (TSS) :**

Le TSS améliore la solubilité et la viscosité des tensioactifs et possède des propriétés tensioactives beaucoup moins prononcées que celles du LABSNa.

---

## **IV. APPLICATION SPECIALE DES AGENTS DE SURFACE :**

### **IV.1. Industrie du pétrole :**

La plupart des étapes conduisant aux produits pétroliers telles que l'exploitation, le forage, la production et le raffinage, nécessitent l'utilisation des produits tensioactifs. Ces produits permettent d'éliminer l'eau indésirable en suspension ou mélangée au pétrole lors de l'extraction et permettent aussi de régler le problème de corrosion qui provient des sels minéraux solubilisés dans l'eau, du trioxyde de carbone, de l'hydrogène sulfureux dissous dans le pétrole [16].

### **IV.2. Industrie pharmaceutique :**

Les agents de surface sont très utilisés en pharmacie, tant pour la préparation de forme galénique classique, émulsion, solution, etc... que pour la mise au point de forme galénique de pointe, comme les liposomes et la préparation des substitués du sang.

La mise en émulsion des matières actives pharmaceutiques pour la préparation de pommades ou d'onguents facilitent leur pénétration à travers la peau ou les muqueuses.

La solubilisation par les agents de surface de certaines molécules permet la présentation de produits normalement insolubles sous forme de sirops (vitamines, barbituriques).

### **IV.3. Industrie du bâtiment et des travaux publics :**

**Liants hydrauliques** (ciment, plâtre, chaux, etc...) : ces matériaux mélangés à l'eau sont pâteux et se solidifient à froid, une fois durcis ils doivent avoir certaines caractéristiques mécaniques : l'eau de maniabilité, bien que nécessaire à la plasticité réduit d'autant les performances mécaniques finales qui seraient obtenues par l'eau d'hydratation seule.

Les qualités dispersantes de certains produits tensioactifs incorporés à faible dosage dans ces pâtes minérales permettent soit de réduire la quantité d'eau de maniabilité, en conservant la même plasticité, soit de les fluidifier sans addition d'eau, donc sans baisse des performances finales.

**Bitumes** : les agents de surface, anioniques et surtout cationique sont utilisés pour la réalisation d'émulsion de bitume employé dans la confection et la réparation des routes.

Dans les émulsions cationiques, les gouttelettes sont chargées électropositivement ce qui renforce l'adhésivité du bitume sur les matériaux.

#### **IV.4. Insecticide agricole :**

Les agents de surface ont deux usages en agriculture. Ils sont introduits dans les mélanges à pulvériser pour la lutte contre les insectes et d'autres nuisibles et servent d'autre part au lavage des fruits et légumes avant leur mise en vente en vue de l'élimination des résidus nocifs des divers traitement [12].

#### **IV.5. Papeterie :**

Dans l'industrie papetière, les agents de surface sont utilisés dans les opérations et de revêtement [12].

#### **IV.6. Photographie :**

Les agents de surface sont utilisés comme agents mouillants dans les bains de développement des films cinématographiques [12].

#### **IV.7. Industries métallurgique et mécanique :**

Les métaux ont tendance, sous l'action de l'oxygène de l'air et des agents atmosphériques à s'oxyder (corrosion) pour l'éviter, il est fait appel à des traitements de surface qui utilisent des produits tensioactifs. Ces traitements ont pour but de convertir le métal en un composé chimique défini qui n'est plus transformable donc plus corrodable.

Avant de réaliser cette conversion, il est nécessaire de préparer la surface :

- par dégraissage pour éliminer les huiles et graisses,
- par décapage pour éliminer les oxydes.



# *Plan expérimentale*

# Plan expérimental

## I. NOTION SUR LES PLANS D'EXPERIENCE.

Un des problèmes qui se pose souvent, sinon toujours en pratique, est de savoir si l'action des variables est effective, et de connaître la loi reliant le phénomène aux variables considérées.

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

Le plan d'expérience le plus connu et plus aisé à construire est le plan factoriel, il permet l'étude de toutes les interactions possibles, mais il présente un inconvénient majeur qui est un nombre très élevé d'expériences à faire.

Ces plans sont peu utilisés : seulement dans le cas où très peu de facteurs 3 ou 4 ayant peu de niveaux, entreraient en jeu.

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

Les plans multifactoriels ont été introduits en 1946 par Plackett et Burman. Ces plans sont représentés par des matrices, ces dernières ont les propriétés d'étudier un très grand nombre de facteurs en un petit nombre d'expériences. Elles permettent aussi de faire varier tous les facteurs simultanément, tout en permettant une interprétation très rigoureuse et très précise.

Notons en effet, que chaque effet est calculé à partir de l'ensemble des résultats expérimentaux, avec une très grande précision. Enfin les estimations des effets sont indépendantes, les matériaux sont "relativement" insensibles à des erreurs expérimentales accidentelles. Si une valeur aberrante est collectée, elle participe au calcul de tous les effets. L'erreur est donc répartie entre tous.

Ces matrices présentent cependant aussi quelques inconvénients. Elles ne permettent pas de mettre en évidence d'éventuelles interactions entre les facteurs.

L'application du plan d'expérience Plackett-Burman est simple, et permet d'économiser les produits et de réduire le nombre d'expériences, de ce fait son utilisation s'élargit à tous les domaines [17].

## II. CONSTRUCTION DU MODELE EXPERIMENTAL PLACKETT-BURMAN.

Si le système étudié, est un mélange de  $n$  composés, le problème qui se pose est de déterminer l'influence de chacun de ces  $n$  composés sur les performances du mélange.

Pour résoudre le problème, le choix se porte sur le modèle Plackett-Burman,

$$L=2, K=11, N=K+1=12.$$

$L=2$  : nombre de niveau (inférieur et supérieur),  
 $K=11$  : nombre de paramètres (8 composés + 3 variables muettes),  
 $N=12$  : nombre d'expériences.

Dans le cas où  $8 \leq K \leq 11$  nous avons  $N=12$ .

La première ligne de la matrice d'Hadamard est donné par la table des modèles expérimentaux de Plackett-Burman.

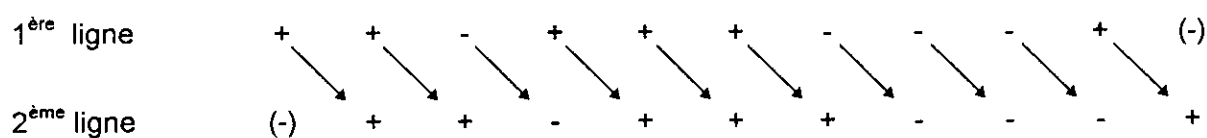
$$8 \leq K \leq 11, N=12.$$

+ + - + + + - - - + -

Le signe (-) représente la valeur minimale que peut prendre le composé, et le signe (+) sa valeur maximal.

La matrice du modèle Plackett-Burman est obtenue par permutation circulaire à droite de la 1<sup>ère</sup> ligne 10 fois ( $N-2=10$ ), une ligne de signe (-) et une colonne de signe (+) sont ajoutés de façon à obtenir une matrice carrée.

Par exemple la 2<sup>ème</sup> ligne est obtenue à partir de la 1<sup>ère</sup> ligne, comme suit :



On obtient alors le matrice du modèle (P.B) à 12 expériences appelée matrice d'Hadamant.

|    | X <sub>0</sub> | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> | X <sub>4</sub> | X <sub>5</sub> | X <sub>6</sub> | X <sub>7</sub> | X <sub>8</sub> | X <sub>9</sub> | X <sub>10</sub> | X <sub>11</sub> |
|----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| 1  | +              | +              | +              | -              | +              | +              | +              | -              | -              | -              | +               | -               |
| 2  | +              | -              | +              | +              | -              | +              | +              | +              | -              | -              | -               | +               |
| 3  | +              | +              | -              | +              | +              | -              | +              | +              | +              | -              | -               | -               |
| 4  | +              | -              | +              | -              | +              | +              | -              | +              | +              | +              | -               | -               |
| 5  | +              | -              | -              | +              | -              | +              | +              | -              | +              | +              | +               | -               |
| 6  | +              | -              | -              | -              | +              | -              | +              | +              | -              | +              | +               | +               |
| 7  | +              | +              | -              | -              | -              | +              | -              | +              | +              | -              | +               | +               |
| 8  | +              | +              | +              | -              | -              | -              | +              | -              | +              | +              | -               | +               |
| 9  | +              | +              | +              | +              | -              | -              | -              | +              | -              | +              | +               | -               |
| 10 | +              | -              | +              | +              | +              | -              | -              | -              | +              | -              | +               | +               |
| 11 | +              | +              | -              | +              | +              | +              | -              | -              | -              | +              | -               | +               |
| 12 | +              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -               | -               |

Tableau -1- Matrice du modèle P.B à 12 expériences

Avec ces modèles, on peut étudier un système à (n-1) facteurs en n expériences. Mais il est préférable d'inclure des variables supplémentaires (muettes) pour estimer l'erreur standard et la variance dues aux erreurs expérimentales et aux interactions entre les variables.

En d'autre termes, il est bon étudier un système de (n-3) ou (n-4) variables indépendantes dans n expériences, les 2 ou 3 variables restantes sont désignées comme variables muettes [16].

### **III. EXPLOITATION DES RESULTATS.**

Une analyse statistique permet l'exploitation des résultats expérimentaux, elle se résume :

- un calcul des effets des variables indépendantes,
- un calcul de la variance des effets,
- une détermination de la signifiante des effets par l'utilisation du test Student.

### III.1. Calcul de l'effet d'un facteur.

L'effet de chaque variable est donné par la différence entre la valeur moyenne des réponses obtenues au niveau supérieur et la valeur moyenne des réponses obtenues au niveau inférieur.

Dans le cas précédent où  $N=12$ , l'effet de la variable  $X_1$  est donné par :

$$\text{Effet } X_1 = \frac{Y_1 + Y_3 + Y_7 + Y_8 + Y_9 + Y_{11}}{6} - \frac{Y_2 + Y_4 + Y_5 + Y_6 + Y_{10} + Y_{12}}{6} \quad (1)$$

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

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

- les interactions entre les variables réelles sont très importantes,
- certaines variables qui ont été ignorées ou qui n'ont pas été gardées constantes ont variées d'une manière significative lors de l'expérience,
- les erreurs dues à la technique de mesure sont trop importante.

### III.2. Calcul de la variance des effets.

La variance des effets est égale à la moyenne des données des effets des variables muettes :

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

### III.3. Calcul d'erreur standard d'un effet.

L'erreur standard d'un effet est égale à la racine carrée de la variance :

$$\text{Erreur standard (ES)} = \sqrt{V_{\text{effets}}} \quad (3)$$

### **III.4. Signifiante d'un effet.**

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

$$t = \frac{\text{Effet}}{(\text{ES})} \quad (5)$$

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

Soit  $t\left(\frac{\alpha}{2}, n\right)$ , la valeur de la loi de Student à "n" degrés de liberté, si la valeur de "t" d'une variable donnée calculée à partir de l'équation (4) ne vérifie pas l'hypothèse suivante :

$$-t\left(\frac{\alpha}{2}, n\right) < t < t\left(\frac{\alpha}{2}, n\right)$$

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

# *Partie expérimentale*

## Partie expérimentale

Cette partie, consiste à la préparation de douze formulation selon le modèle Plackett-Burman à 12 expériences et à 2 niveaux, et en l'étude des principales propriétés d'une poudre à laver ménagère.

### I. COMPOSES CHOISIS.

Nous avons sélectionné les composés les plus importants que nous présentons ci-dessous avec leurs caractéristiques techniques.

Données recueillies auprès de l'E.N.A.D. [21]

#### I.1. LABSNa.

Alkylbenzène Sulfonate de Sodium linéaire.

|                                |                   |
|--------------------------------|-------------------|
| - % moyen de la matière active | 47 ± 1,           |
| - % moyen d'eau                | 53 ± 1,           |
| - couleur                      | jaunâtre,         |
| - aspect                       | pâte consistante. |

#### I.2. STPP.

Trypolyphosphate de Sodium.

|   |  |
|---|--|
| - formule                                     | $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , |
| - masse moléculaire                           | 368,                                   |
| - pH (solution à 1 %)                         | 9.2 à 9.8,                             |
| - densité apparente                           | 0.8 à 1.0 Kg/l,                        |
| - perte à 550 °C                              | 0.9 au maximum,                        |
| - teneur $\text{P}_2\text{O}_5$ total sur sec | 56% au minimum,                        |
| - teneur en Fer                               | 30 à 60 au maximum,                    |
| - teneur en eau                               | 0.3 au maximum,                        |
| - aspect                                      | poudre blanche sans impuretés.         |



**I.3. Zeolithe.**

Wessolith. P 80%

|                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| - formule                           | $\text{Na}_{12} (\text{AlO}_2)_{12} (\text{SiO}_2)_{12} 27\text{H}_2\text{O}$ , |
| - taille moyenne des particules     | 3.5 $\mu\text{m}$ ,   |
| - pH (suspension aqueuse à 5 %)     | 11.6,   |
| - perte au feu (1h à 800 °C)        | 20,   |
| - teneur en $\text{Na}_2\text{O}$   | 17,   |
| - teneur en $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 28,   |
| - teneur en $\text{SiO}_2$          | 33,   |
| - teneur en $\text{H}_2\text{O}$    | 22,   |
| - solubilité dans l'eau             | aucune,   |
| - aspect                            | poudre blanche.   |

**I.4. Sulfate de Sodium.**


|                           |                             |
|---------------------------|-----------------------------|
| - formule                 | $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ , |
| - masse moléculaire       | 142,                        |
| - pH (solution à 1 %)     | 6 - 7,                      |
| - densité apparente       | 1.1 à 1.3,                  |
| - perte au feu (à 800 °C) | 0.1 au maximum,             |
| - aspect                  | poudre blanche fine.        |

**I.5. Silicate de Sodium.**

|   |                              |
|---|------------------------------|
| - formule   | $\text{Na}_2 \text{SiO}_3$ , |
| - rapport pondéral ( $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ ) | $2.5 \pm 0.5$ ,              |
| - aspect  | liquide vert transparent.    |

**I.6. TSS.**

Toluène Sulfonate de Sodium.

|                                       |   |
|---------------------------------------|---|
| - formule                             | $\text{CH}_3$ —  — $\text{SO}_3 \text{Na}$ |
| - masse moléculaire                   | 192,  |
| - pH (solution à 3 %)                 | 10.5 au maximum,  |
| - densité apparente                   | 0.1 à 0.3 Kg/l,   |
| - teneur en $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ | 8 au maximum,   |
| - aspect                              | poudre blanche.   |

### I.7. CMC.

Carboxymethyl cellulose.

- |                       |                                |
|-----------------------|--------------------------------|
| - formule             | R Cell. OCH <sub>2</sub> COOH, |
| - pH (solution à 1 %) | 10 au maximum,                 |
| - teneur en CMC       | 60 au minimum,                 |
| - aspect              | poudre blanche.                |

### I.8. OB.

Blanchissant optique.

- |                                |                                      |
|--------------------------------|--------------------------------------|
| - poids spécifique apparent    | 1 Kg/l au maximum,                   |
| - solubilité à l'eau (à 20 °C) | 0.1,                                 |
| - aspect                       | granulés fins au poudre ruisselante. |

### Détermination de la teneur en matière active anionique :

Cette méthode d'analyse fait l'objet de la norme NFT 73-258 (donnée en annexe C). Elle consiste à doser dans un milieu composé 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 benzethonium) en présence d'un indicateur qui est un mélange de colorant cationique (bromure de dimidium) et de colorant anionique (bleu disulfine VN 150).

Le mode opératoire de cette méthode est le suivant :

- dissoudre une prise d'essai de matière active de 2.5 g dans de l'eau distillée, ajouter quelques gouttes de phénophtaline et neutraliser jusqu'à la teinte rose pâle, soit par NaOH, soit par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> selon le cas.
- transvaser dans une fiole jaugée de 1 litre et ajuster au volume avec de l'eau, bien mélanger et prélever, à l'aide d'une pipette 25 ml de la solution ci-dessus, les introduire dans une éprouvette, ajouter 10 ml d'eau, 15 ml de Chloroforme et 10 ml de solution acide d'indicateur mixte, titrer avec la solution de Chlorure de Benzéthonium 0.004 M et noter son volume ajouté correspondant au virage de la couleur du rose pâle au bleu gris pâle.

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

$$\text{T.M.A. (\%)} = \frac{V \cdot T \cdot 1000 \cdot M_{\text{LABSNa}} \cdot 1000}{25 \cdot 1000 \cdot m_0} = \frac{4 \cdot V \cdot T \cdot M_{\text{LABSNa}}}{m_0}$$

où :

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

$M_{\text{LABSNa}}$  : masse molaire de la matière active anionique, 342.5,

T : molarité de la solution de Chlorure de Benzéthonium (0.004M),

V : volume en millilitres, de la solution de Chlorure de Benzéthonium, utilisé pour le titrage de 25 ml de solution de matière active anionique.

Nous avons analysé notre matière active et nous avons trouvés le résultat suivant :

$$V = 21.4 \text{ ml.}$$

d'où :

$$\text{TMA} = \frac{4 \times 21 \times 0.004 \times 342.5}{2.5}$$

$$\text{TMA} = 46.9628\% \approx 47\%$$

d'où la teneur en matière active anionique de notre échantillon est vérifiée.

## **II. PROPRIETES D'ETUDE.**

### **II.1. Hauteur de la mousse (HM).**

Elle est mesurée selon la norme ISO 696 - 1969, qui consiste à relever la hauteur de 450 mm de 500 ml d'une solution détergente (2.5 g/l) sur une surface de 50 ml de la même solution.

La solution doit être doucement préparée pour éviter la formation de mousse. La solution est conservée à  $50^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , sans agitation, jusqu'au moment de l'essai, où son âge doit être supérieur à 30 minutes, mais inférieur à 2 heures [19].

### **II.2. Stabilité de la mousse (SM).**

Elle consiste en la lecture de la hauteur de la mousse 5 mn après la chute de la solution détergente et la stabilité de la mousse est alors égale à la différence entre les hauteurs de la mousse à 30 et 5 mn [19].

### **II.3. La concentration critique pour la formation des micelles (CCFM).**

La CCFM est déterminée selon la norme (NE / 1985) qui consiste à mesurer les tensions superficielles par la méthode de l'arrachement de la lame d'une série de solutions de concentrations variables encadrant la concentration critique pour la formation de micelles.

Elle consiste aussi à tracer la tension superficielle en fonction de la teneur massique et la CCFM correspondant à un point singulier [19]

### **II.4. Pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses.**

Ce test consiste à déterminer le nombre d'assiettes de 19 Cm de diamètre préalablement souillées avec 1 ml d'huile d'olive qu'il est possible de laver à l'aide d'une solution détergente à  $47 \pm 1^{\circ}\text{C}$  contenant 2.5 g/l du produit à tester avant la dissipation de la mousse à la surface du bac de lavage.

Le lavage est effectué dans un récipient de 30 Cm de diamètre et contenant 3.5 litres de solution, le lavage est réalisé à l'aide d'une brosse à laver à poils Nylon [16].

### **II.5. Pouvoir détergent vis-à-vis des articles textiles (PDVAT).**

Ce test consiste tout d'abord à salir des morceaux de tissus ( $20 \times 40 \text{ Cm}^2$ ), dans les mêmes conditions opératoires : température de lavage, temps de lavage et rinçage.

Les morceaux de tissus ont été trempés d'une manière uniforme dans un récipient contenant du café, ils sont ensuite séchés à l'air libre, puis lavés dans 800 ml de solution détergente à 5 g/l au moyen d'un moulin à boulets. Ces derniers ont un diamètre de 3 Cm et un poids de 34 gr. Nous avons fixé la température initiale du bain à  $50^{\circ}\text{C}$  et le temps de lavage à 10 mn.

Les divers échantillons pour lesquels le degré de blanchiment a été mesuré sont :

- un tissu blanc non sali, utilisé comme étalon avec une valeur de DB = 100%,
- un tissu sali non lavé (pris comme référence),
- les 17 échantillons de tissus, lavés, rincés et séchés à l'air libre.

Ces mesures ont été effectuées au sein du laboratoire de l'unité détergent de l'entreprise nationale des détergents (E.N.A.D.).

Le degré de blanchiment est mesuré à l'aide d'un appareil appelé "Leucomètre" qui fonctionne suivant le principe de la réflexion diffusée de l'élément à mesuré [15].

## **II.6. Pouvoir séquestrant.**

Il s'agit d'un dosage simultané des ions Calcium et Magnésium. Le pouvoir séquestrant est donné par la différence entre la dureté initiale de l'eau et la dureté d'une solution détergente.

Cette dureté est déterminée par le titrage de 50 ml d'une solution détergente à 5 g/l (agitée 30 mn et filtrée) par une solution de l'EDTA en présence d'une solution tampon ammoniacale (pH=10) et quelques grains de NET.

On arrête le titrage quand la solution violette vire vers le bleu.

La dureté de la solution en °Français.

$$TH = 2 \times V$$

V : volume de l'EDTA,

$$1^{\circ}F = 0.4 \text{ mg/l Ca}^{++} \text{ [15].}$$

## - Premier plan d'expérience -

**III. PREPARATION DES FORMULES.**

Les 12 formules du modèle Plackett-Burman sont données par le tableau suivant :

| N° de la formulation | Variable |       |          |                                 |                                  |      |      |        |
|----------------------|----------|-------|----------|---------------------------------|----------------------------------|------|------|--------|
|                      | LABSNa   | STPP  | Zeolithe | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | TSS  | CMC  | OB     |
| 1                    | 0.25     | 0.175 | 0.125    | 0.3                             | 0.08                             | 0.03 | 0.01 | 0.0004 |
| 2                    | 0.15     | 0.175 | 0.175    | 0.1                             | 0.08                             | 0.03 | 0.03 | 0.0004 |
| 3                    | 0.25     | 0.125 | 0.175    | 0.3                             | 0.06                             | 0.03 | 0.03 | 0.0012 |
| 4                    | 0.15     | 0.175 | 0.125    | 0.3                             | 0.08                             | 0.01 | 0.03 | 0.0012 |
| 5                    | 0.15     | 0.125 | 0.175    | 0.0                             | 0.08                             | 0.03 | 0.01 | 0.0012 |
| 6                    | 0.15     | 0.125 | 0.125    | 0.3                             | 0.06                             | 0.03 | 0.03 | 0.0004 |
| 7                    | 0.25     | 0.125 | 0.125    | 0.1                             | 0.08                             | 0.01 | 0.03 | 0.0012 |
| 8                    | 0.25     | 0.175 | 0.125    | 0.1                             | 0.06                             | 0.03 | 0.01 | 0.0012 |
| 9                    | 0.25     | 0.175 | 0.175    | 0.1                             | 0.06                             | 0.01 | 0.03 | 0.0004 |
| 10                   | 0.15     | 0.175 | 0.175    | 0.3                             | 0.06                             | 0.01 | 0.01 | 0.0012 |
| 11                   | 0.25     | 0.125 | 0.175    | 0.3                             | 0.08                             | 0.01 | 0.01 | 0.0004 |
| 12                   | 0.15     | 0.125 | 0.125    | 0.1                             | 0.06                             | 0.01 | 0.01 | 0.0004 |

Tableau -2-

chaque formule est préparée en mélangeant tous les composants en quantités indiquées dans le tableau [2], nous complétons avec la quantité d'eau nécessaire pour avoir 100 g de formulation.

Les niveaux inférieurs (-) et supérieurs (+) (en %) et les coûts de revient de chaque composé sont rapportés dans le tableau [3].

| Composés                         | Niveau (g)    |               | Coût (DA/Kg) |
|----------------------------------|---------------|---------------|--------------|
|                                  | inférieur (-) | supérieur (+) |              |
| LABSNa                           | 15            | 25            | 56.90        |
| STPP                             | 12.5          | 17.5          | 49.00        |
| Zeolithe                         | 12.5          | 17.5          | 7.33         |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 10            | 30            | 11.04        |
| Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 6             | 8             | 22.75        |
| TSS                              | 1             | 3             | 98.55        |
| CMC                              | 1             | 3             | 70.00        |
| OB                               | 0.04          | 0.12          | 400.00       |

Tableau -3- les niveaux et les coûts des composés du modèle (PB)

## IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

### IV.1. Hauteur de la mousse.

Les résultats obtenus pour les douze formulations sont rapportés dans le tableau [4].

| Formulation | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| HM (Cm)     | 15.84 | 14.76 | 15.66 | 14.94 | 14.58 | 15.10 | 15.48 | 15.66 | 15.30 | 14.58 | 15.66 | 14.40 |

Tableau -4- Mesure des hauteurs de mousses (HM)

L'analyse de ces résultats selon le modèle (P.B) est donnée dans le tableau [5]

| Composés                         | effet   | test-t         |
|----------------------------------|---------|----------------|
| LABSNa                           | 0.8733  | <u>11.9740</u> |
| STPP                             | 0.0333  | 0.4543         |
| Zeolithe                         | -0.1466 | <u>-2.0000</u> |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 0.2666  | <u>3.6371</u>  |
| Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 0.0933  | 1.2728         |
| TSS                              | 0.2066  | <u>2.8185</u>  |
| CMC                              | 0.1200  | 1.6371         |
| OB                               | -0.0766 | -1.046         |
| I                                | -0.0866 | -              |
| J                                | -0.0333 | -              |
| K                                | -0.0866 | -              |

Tableau -5- l'effet des composés sur la hauteur de la mousse (HM)

**Exemple de calcul :**

- la variance des effets est :

$$V_{\text{effets}} = \frac{\text{effet (I)}^2 + \text{effet (J)}^2 + \text{effet (K)}^2}{3} = \frac{(-0.0866)^2 + (-0.0333)^2 + (-0.8666)^2}{3}$$

$$V_{\text{effets}} = 0.00537$$

- l'erreur standard d'un effet (ES) est :

$$ES = \sqrt{V_{\text{effets}}} = \sqrt{0.00537} = 0.0733$$

- prenons à titre d'exemple le composé LABSNa, son effet est égale à :

$$E_{\text{LABSNa}} = \frac{(15.84 + 15.66 + 15.48 + 15.66 + 15.30 + 15.66)}{6} - \frac{(14.76 + 14.94 + 14.58 + 15.10 + 14.58 + 14.40)}{6}$$

$$E_{\text{LABSNa}} = 0.8733$$

- le test-t du LABSNa est égale à :  $t = \frac{E_{\text{LABSNa}}}{ES} = 119140$

le test-t des autres composants sont calculés de la même façon.

Le niveau de confiance est fixé à 80%, c'est-à-dire que la probabilité qu'un effet est dû au hasard ou à des erreurs expérimentales est  $\alpha = 20\%$ .

La table de la loi de Student nous donne  $t\left(\frac{\alpha}{2}, n\right) = 1.638$  où (n) est le degré de liberté égale au nombre de variables muettes (n = 3).

Ainsi les composés dont le test-t ne vérifient pas la relation :

$$-1.638 < \text{test-t} < 1.638$$

affectent d'une manière significative la propriété en question.

Par conséquent, le LABSNa, Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>, TSS, Zeolithe sont les composés qui affectent la hauteur de la mousse.



## IV.2. Stabilité de la mousse.

La lecture de la hauteur de la mousse est faite 5 mn après la chute de la solution détergente. La stabilité de la mousse est la différence entre les hauteurs de la mousse à 30 s et 5 mn.

| Formulation    | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9    | 10    | 11    | 12    |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|
| HM (5 mn) (Cm) | 13.34 | 12.80 | 14.21 | 13.39 | 12.68 | 13.75 | 13.88 | 13.76 | 13.5 | 12.23 | 13.41 | 12.40 |
| SM (Cm)        | 2.50  | 1.95  | 1.45  | 1.55  | 1.90  | 1.35  | 1.60  | 1.90  | 1.80 | 2.35  | 2.25  | 2.00  |

Tableau -6- Mesure de la stabilité de la mousse

| Composés                         | effets  | test-t        |
|----------------------------------|---------|---------------|
| LABSNa                           | 0.0666  | 0.4991        |
| STPP                             | 0.2500  | <u>1.8905</u> |
| Zeolithe                         | 0.1333  | 1.008         |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 0.0500  | 0.3781        |
| Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | -0.0833 | -0.6301       |
| TSS                              | -0.0833 | -0.6301       |
| CMC                              | -0.5333 | <u>-4.033</u> |
| OB                               | -0.1833 | -1.3863       |
| I                                | -0.2166 | -             |
| J                                | 0.0666  | -             |
| K                                | 0.033   | -             |

Tableau -7- l'effet des composés sur la stabilité de la mousse

Pour un intervalle de confiance fixe à 80%;  $t\left(\frac{\alpha}{2}, n\right) = 1635$ ; les composés affectant la stabilité de la mousse sont :

CMC, STPP.

### **IV.3. Concentration critique pour les formations des micelles (CCFM).**

Pour toutes les formulations préparées, nous mesurons tout d'abord la tension superficielle pour les différentes concentrations, tableau [8-20], nous traçons par la suite les graphes donnant la variation de la tension superficielle en fonction de la teneur massique, graphe [1-13].

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

Les tensions superficielles pour les différentes concentrations sont donnés par les tableaux suivants :

| formulation n°1 |                      |
|-----------------|----------------------|
| C (g/l)         | $\gamma$ (dynes /Cm) |
| 0.01            | 60.5                 |
| 0.02            | 55.6                 |
| 0.03            | 51.9                 |
| 0.05            | 46.8                 |
| 0.1             | 45.5                 |
| 0.2             | 42.8                 |
| 0.4             | 41.5                 |
| 0.5             | 41.1                 |
| 1               | 40.6                 |
| 2               | 40.4                 |
| 3               | 40                   |
| 4               | 40                   |
| 5               | 40                   |

tableau -8-

| formulation n°2 |                      |
|-----------------|----------------------|
| C (g/l)         | $\gamma$ (dynes /Cm) |
| 0.01            | 65.1                 |
| 0.02            | 60.3                 |
| 0.03            | 55.2                 |
| 0.05            | 50.2                 |
| 0.1             | 49.5                 |
| 0.2             | 45.5                 |
| 0.4             | 44.2                 |
| 0.5             | 43.8                 |
| 1               | 43.5                 |
| 2               | 43.1                 |
| 3               | 42.6                 |
| 4               | 42.5                 |
| 5               | 42.5                 |

tableau -9-

| formulation n°3 |                      |
|-----------------|----------------------|
| C (g/l)         | $\gamma$ (dynes /Cm) |
| 0.01            | 59.2                 |
| 0.02            | 54.5                 |
| 0.03            | 48.7                 |
| 0.05            | 42.5                 |
| 0.1             | 37.0                 |
| 0.2             | 36.8                 |
| 0.4             | 36.2                 |
| 0.5             | 35.9                 |
| 1               | 35.7                 |
| 2               | 35.6                 |
| 3               | 35.5                 |
| 4               | 35.5                 |
| 5               | 35.5                 |

tableau -10-

| formulation n°4 |                      |
|-----------------|----------------------|
| C (g/l)         | $\gamma$ (dynes /Cm) |
| 0.01            | 61.5                 |
| 0.02            | 58.5                 |
| 0.03            | 56.5                 |
| 0.05            | 50.5                 |
| 0.1             | 45.2                 |
| 0.2             | 42.5                 |
| 0.4             | 40.9                 |
| 0.5             | 40.3                 |
| 1               | 39.5                 |
| 2               | 39                   |
| 3               | 38.2                 |
| 4               | 38.1                 |
| 5               | 38.1                 |

tableau -11-

| formulation n°5 |                      |
|-----------------|----------------------|
| C (g/l)         | $\gamma$ (dynes /Cm) |
| 0.01            | 55.1                 |
| 0.02            | 53.6                 |
| 0.03            | 51.5                 |
| 0.05            | 49.5                 |
| 0.1             | 47.5                 |
| 0.2             | 45.5                 |
| 0.4             | 40.5                 |
| 0.5             | 40.1                 |
| 1               | 38.2                 |
| 2               | 37.5                 |
| 3               | 37                   |
| 4               | 36.5                 |
| 5               | 36.5                 |

tableau -12-

| formulation n°6 |                      |
|-----------------|----------------------|
| C (g/l)         | $\gamma$ (dynes /Cm) |
| 0.01            | 57.9                 |
| 0.02            | 55.4                 |
| 0.03            | 52.8                 |
| 0.05            | 49.2                 |
| 0.1             | 45.2                 |
| 0.2             | 42.3                 |
| 0.4             | 38.5                 |
| 0.5             | 37.9                 |
| 1               | 37.5                 |
| 2               | 36.9                 |
| 3               | 36.7                 |
| 4               | 36.7                 |
| 5               | 36.7                 |

tableau -13-

| formulation n°7 |                      |
|-----------------|----------------------|
| C (g/l)         | $\gamma$ (dynes /Cm) |
| 0.01            | 57.5                 |
| 0.02            | 54.3                 |
| 0.03            | 47.8                 |
| 0.05            | 45.5                 |
| 0.1             | 40.1                 |
| 0.2             | 36.1                 |
| 0.4             | 34.5                 |
| 0.5             | 33.7                 |
| 1               | 33.2                 |
| 2               | 32.7                 |
| 3               | 32.5                 |
| 4               | 32.5                 |
| 5               | 32.5                 |

tableau -14-

| formulation n°8 |                      |
|-----------------|----------------------|
| C (g/l)         | $\gamma$ (dynes /Cm) |
| 0.01            | 56.6                 |
| 0.02            | 54.5                 |
| 0.03            | 52.8                 |
| 0.05            | 50.2                 |
| 0.1             | 45.2                 |
| 0.2             | 41.7                 |
| 0.4             | 40.3                 |
| 0.5             | 39.8                 |
| 1               | 39.1                 |
| 2               | 38.5                 |
| 3               | 38.4                 |
| 4               | 38.3                 |
| 5               | 38.3                 |

tableau -15-

| formulation n°9 |                      |
|-----------------|----------------------|
| C (g/l)         | $\gamma$ (dynes /Cm) |
| 0.01            | 55.9                 |
| 0.02            | 52.5                 |
| 0.03            | 47.5                 |
| 0.05            | 43.6                 |
| 0.1             | 38.9                 |
| 0.2             | 35.5                 |
| 0.4             | 34.1                 |
| 0.5             | 33.2                 |
| 1               | 32.5                 |
| 2               | 32.4                 |
| 3               | 32.4                 |
| 4               | 32.3                 |
| 5               | 32.3                 |

tableau -16-

| formulation n°10 |                      |
|------------------|----------------------|
| C (g/l)          | $\gamma$ (dynes /Cm) |
| 0.01             | 54.2                 |
| 0.02             | 52.5                 |
| 0.03             | 50.2                 |
| 0.05             | 48.6                 |
| 0.1              | 44.5                 |
| 0.2              | 38.0                 |
| 0.4              | 33.5                 |
| 0.5              | 33.1                 |
| 1                | 32.4                 |
| 2                | 32.1                 |
| 3                | 31.6                 |
| 4                | 31.5                 |
| 5                | 31.5                 |

tableau -17-

| formulation n°11 |                      |
|------------------|----------------------|
| C (g/l)          | $\gamma$ (dynes /Cm) |
| 0.01             | 60.5                 |
| 0.02             | 58.5                 |
| 0.03             | 54.2                 |
| 0.05             | 52.0                 |
| 0.1              | 43.1                 |
| 0.2              | 39.4                 |
| 0.4              | 35.5                 |
| 0.5              | 35.1                 |
| 1                | 34.9                 |
| 2                | 34.5                 |
| 3                | 34.4                 |
| 4                | 34.2                 |
| 5                | 34.2                 |

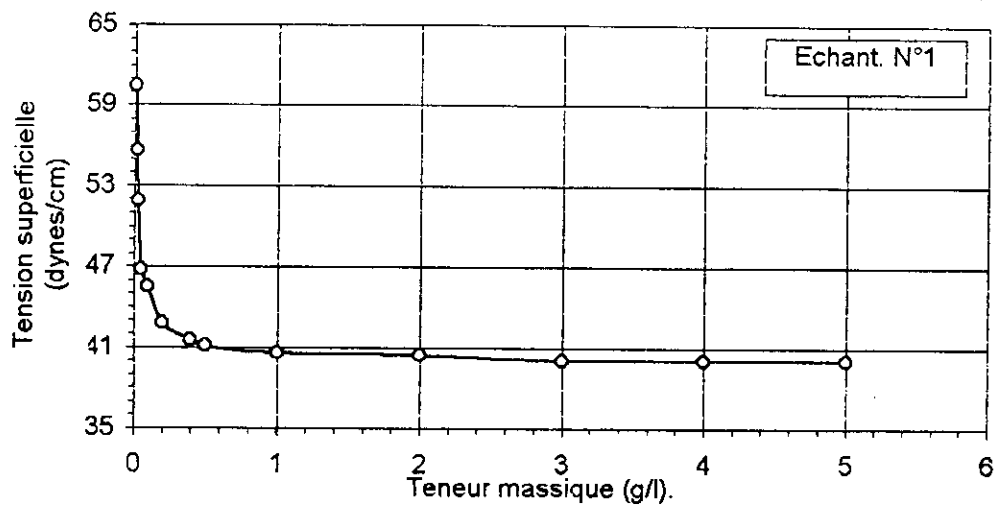
tableau -18-

| formulation n°12 |                      |
|------------------|----------------------|
| C (g/l)          | $\gamma$ (dynes /Cm) |
| 0.01             | 61.5                 |
| 0.02             | 52.3                 |
| 0.03             | 51.2                 |
| 0.05             | 50.5                 |
| 0.1              | 42.6                 |
| 0.2              | 38.7                 |
| 0.4              | 35.3                 |
| 0.5              | 34.5                 |
| 1                | 34.2                 |
| 2                | 33.9                 |
| 3                | 33.8                 |
| 4                | 33.8                 |
| 5                | 33.8                 |

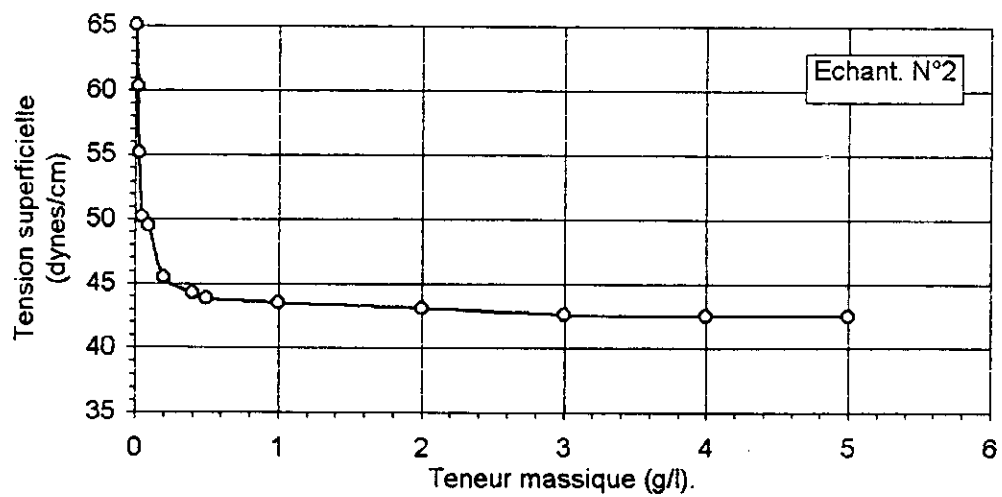
tableau -19-

| formulation ISIS |                      |
|------------------|----------------------|
| C (g/l)          | $\gamma$ (dynes /Cm) |
| 0.01             | 59.3                 |
| 0.02             | 54.4                 |
| 0.03             | 49.5                 |
| 0.05             | 47.5                 |
| 0.1              | 45.6                 |
| 0.2              | 40.6                 |
| 0.4              | 38.9                 |
| 0.5              | 38.5                 |
| 1                | 37.9                 |
| 2                | 37.6                 |
| 3                | 37.3                 |
| 4                | 37.1                 |
| 5                | 37.1                 |

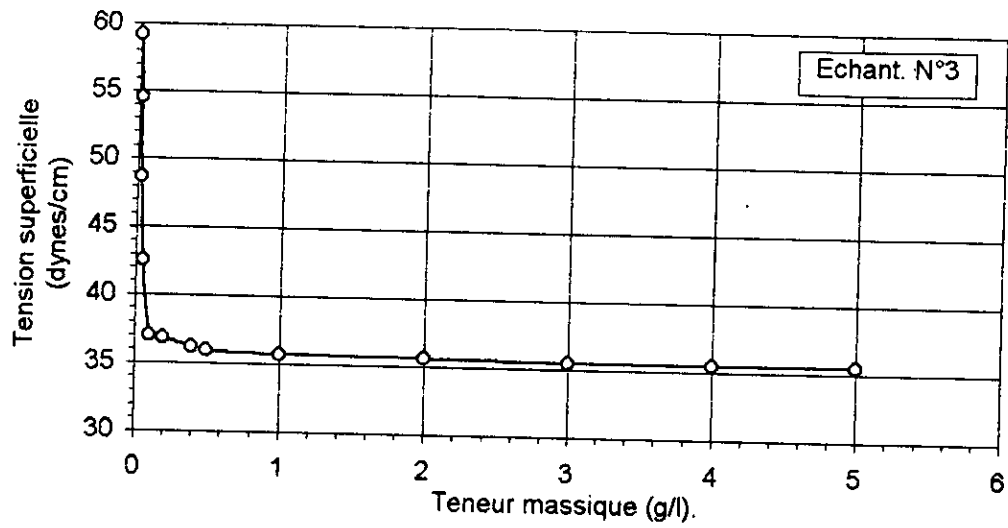
tableau -20-



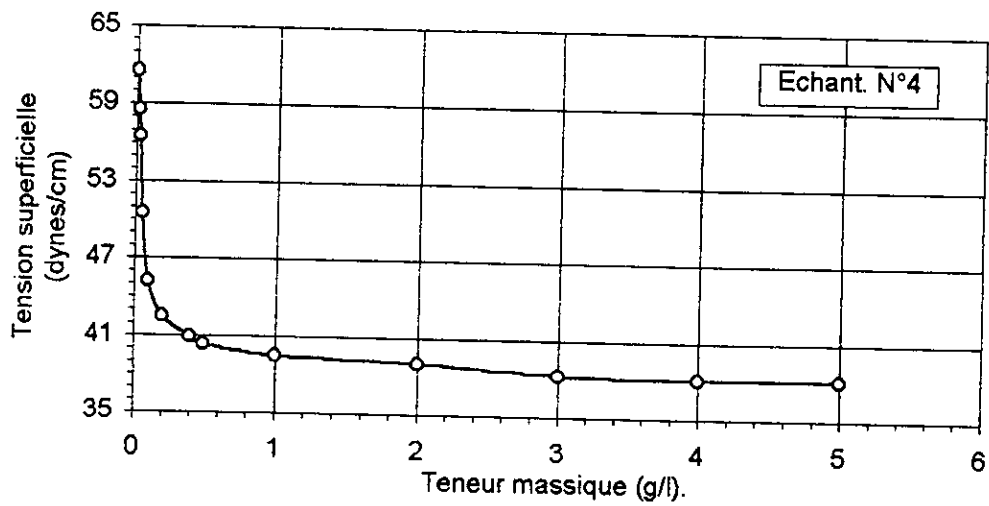
Graphe 1 : Evolution de la tension superficielle en fonction de la Teneur massique .



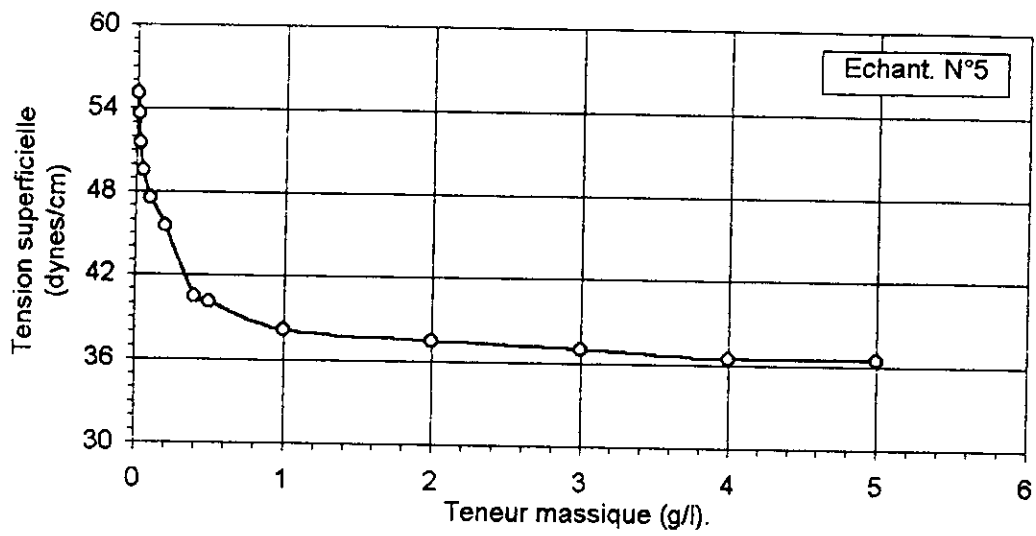
Graphe 2 : Evolution de la tension superficielle en fonction de la Teneur massique .



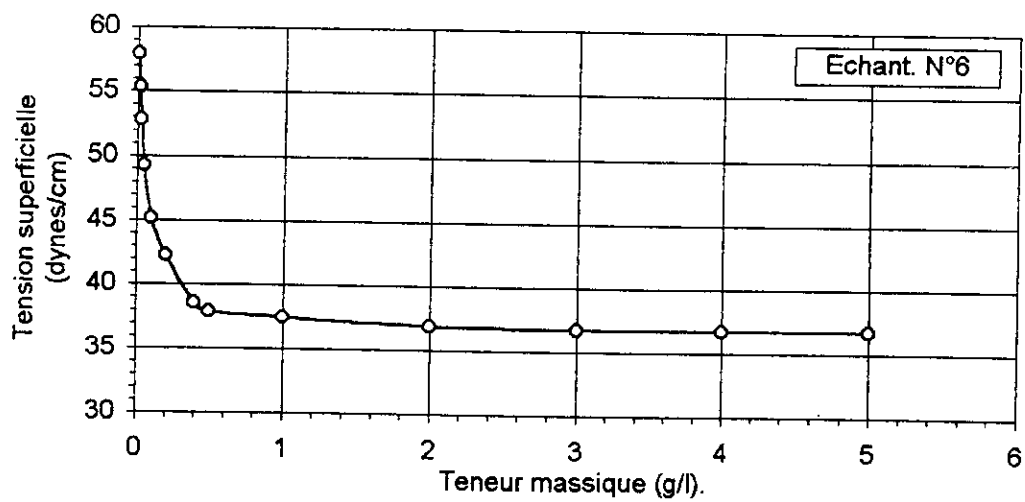
Graphe 3 : Evolution de la tension superficielle en fonction de la Teneur massique .



Graphe 4 : Evolution de la tension superficielle en fonction de la Teneur massique .

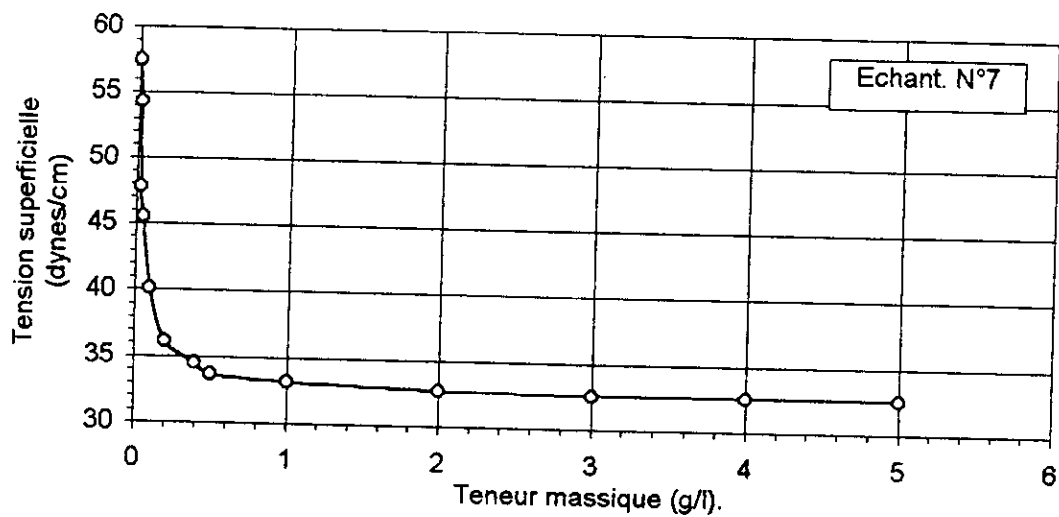


Graphe 5 : Evolution de la tension superficielle en fonction de la Teneur massique .

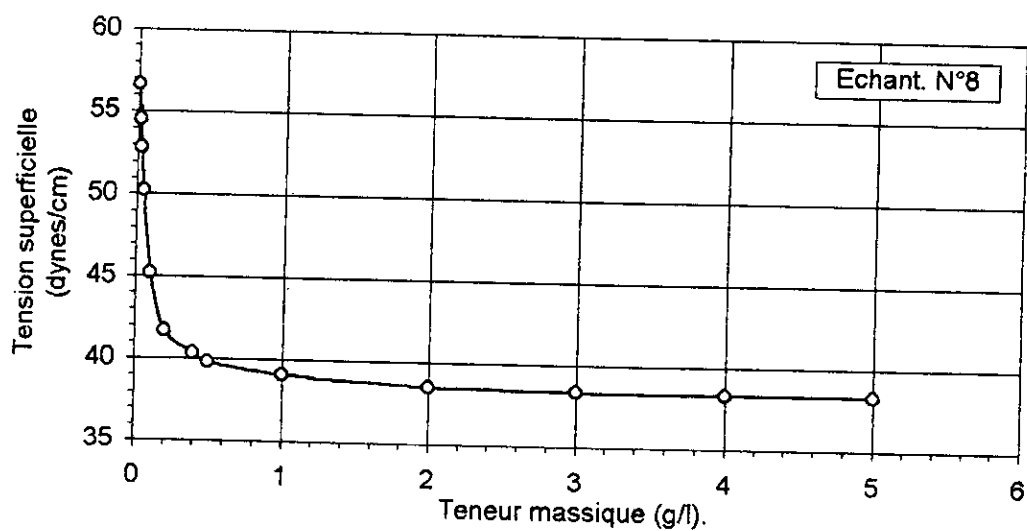


Graphe 6 : Evolution de la tension superficielle en fonction de la Teneur massique .

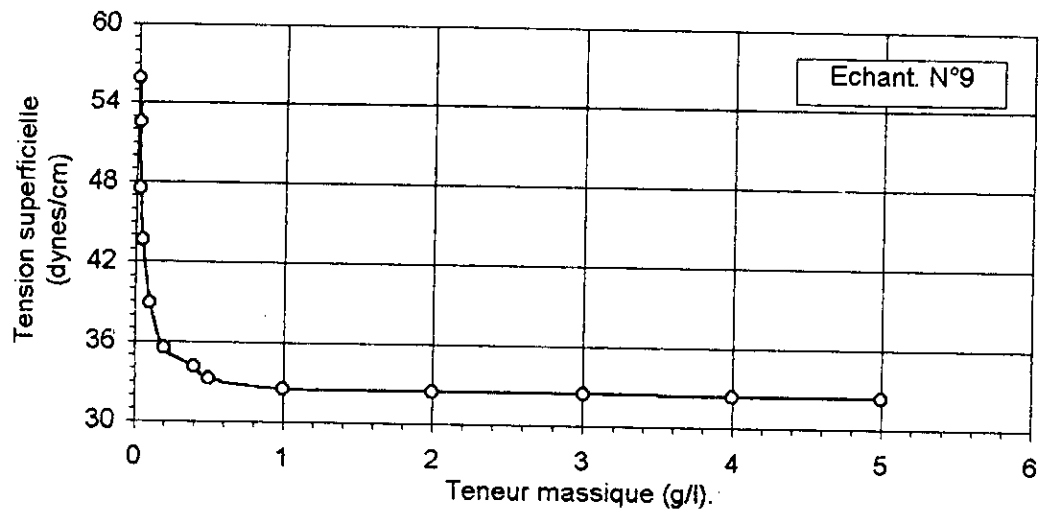




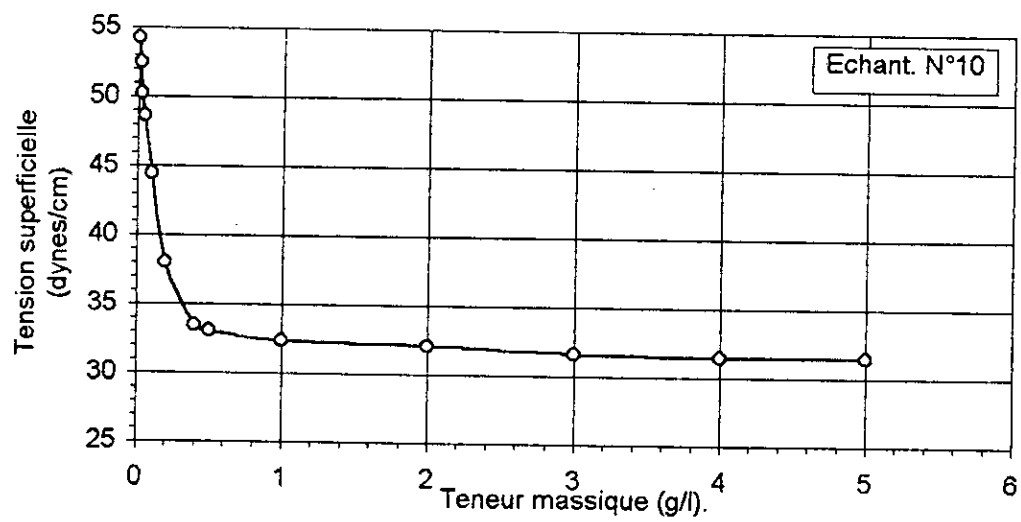
Graphe 7 : Evolution de la tension superficielle en fonction de la Teneur massique .



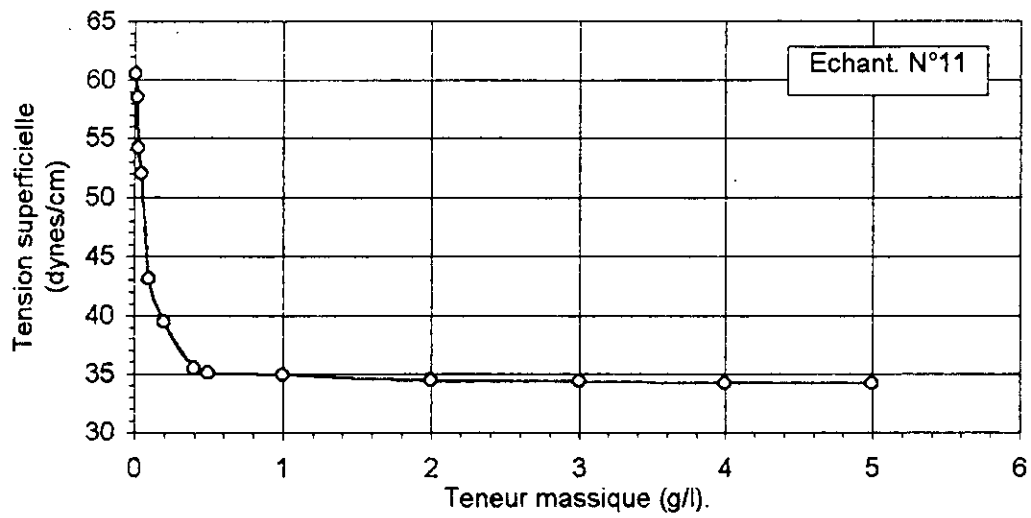
Graphe 8 : Evolution de la tension superficielle en fonction de la Teneur massique .



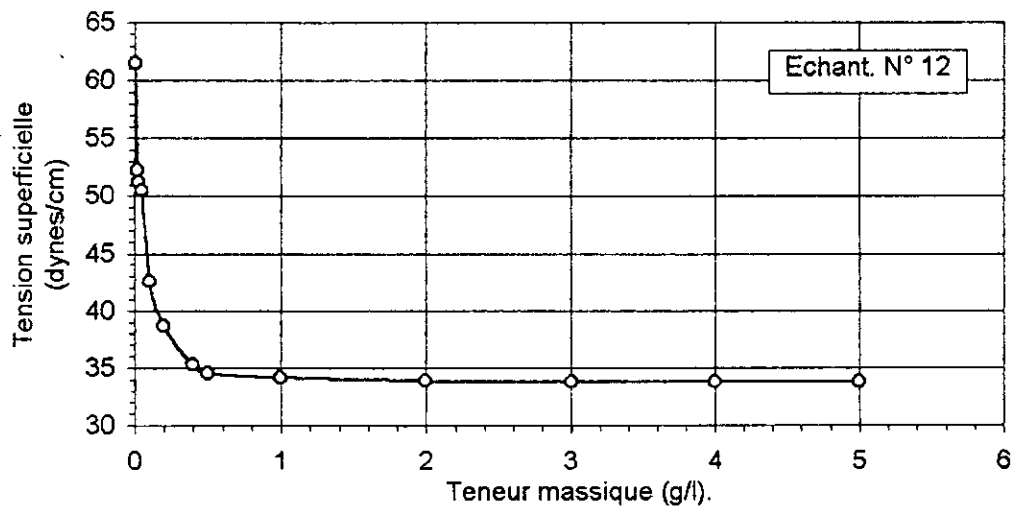
Graphe 9 : Evolution de la tension superficielle en fonction de la Teneur massique .



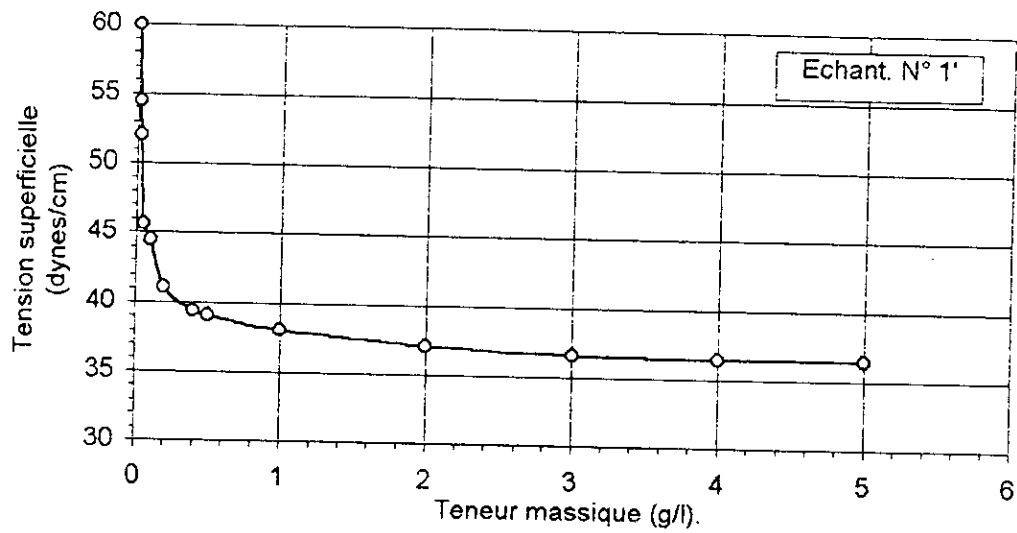
Graphe 10 : Evolution de la tension superficielle en fonction de la Teneur massique .



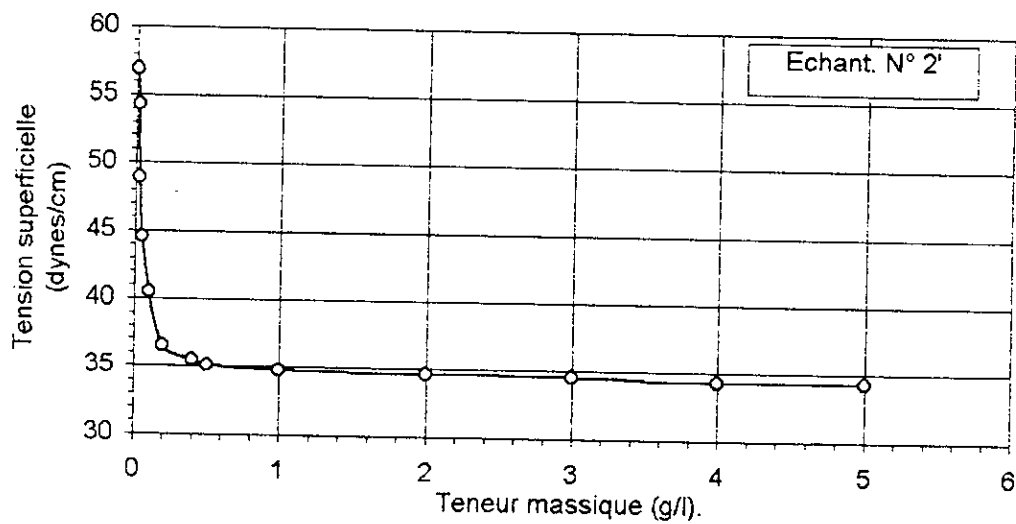
Graphe 11 : Evolution de la tension superficielle en fonction de la Teneur massique .



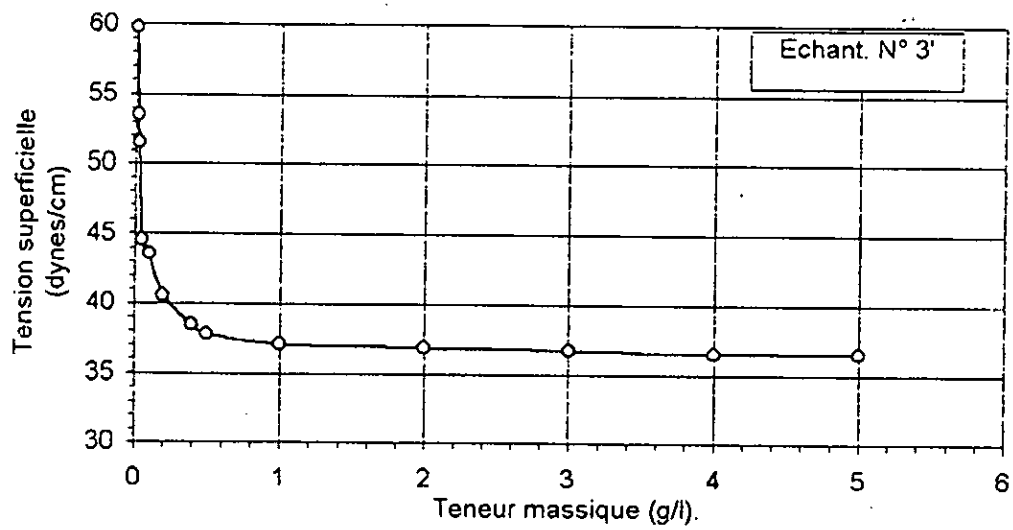
Graphe 12 : Evolution de la tension superficielle en fonction de la Teneur massique .



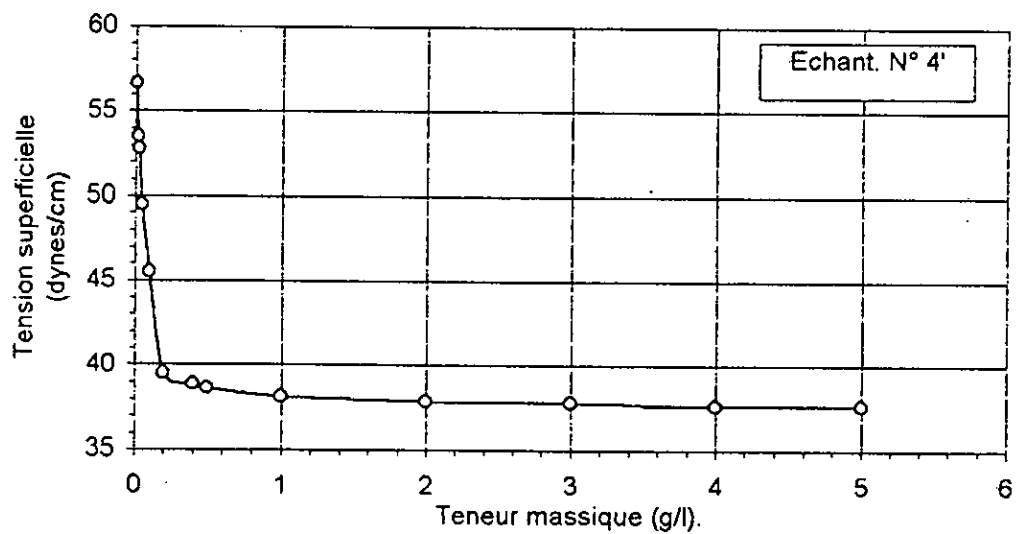
Graph 13 : Evolution de la tension superficielle en fonction de la Teneur massique .



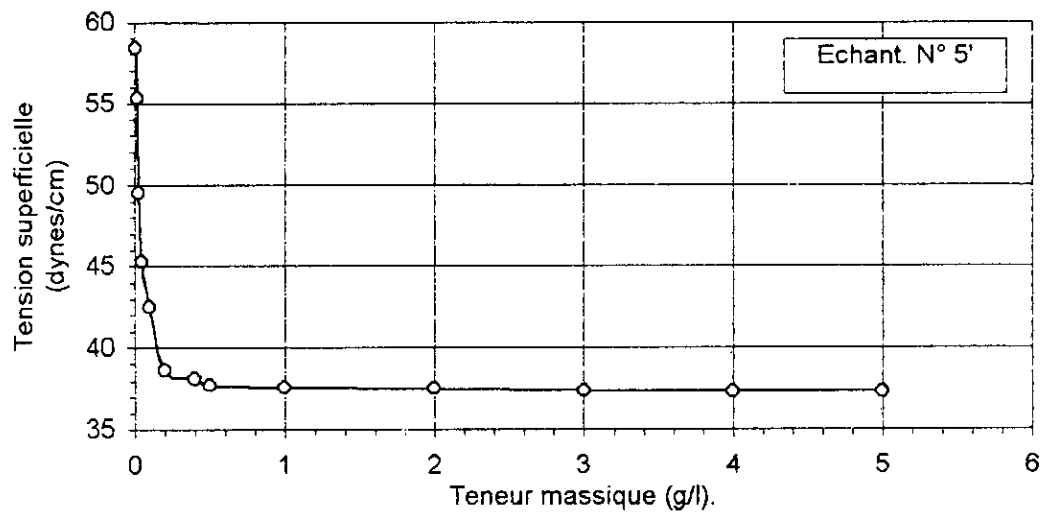
Graph 14 : Evolution de la tension superficielle en fonction de la Teneur massique .



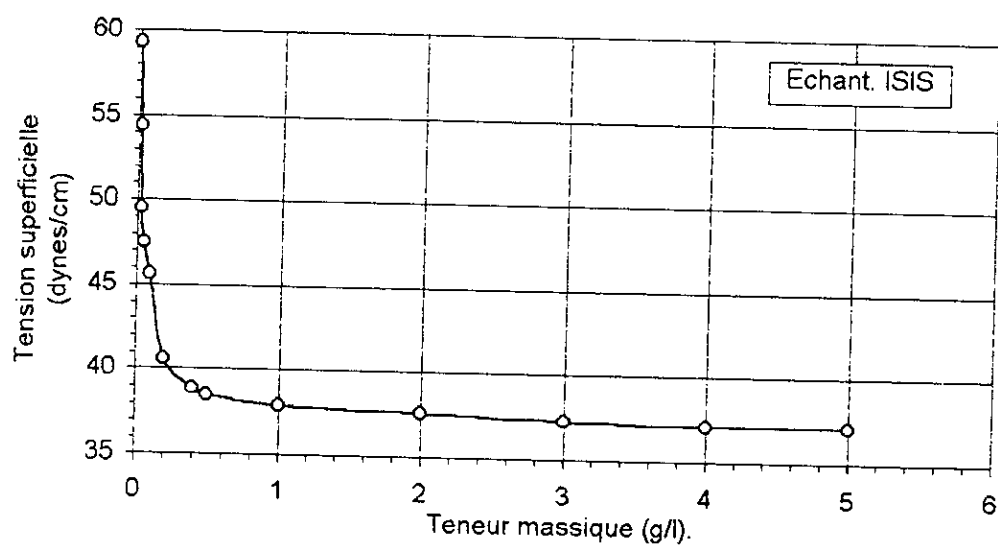
Graphe 15 : Evolution de la tension superficielle en fonction de la Teneur massique .



Graphe 16 : Evolution de la tension superficielle en fonction de la Teneur massique .



Graphe 17 : Evolution de la tension superficielle en fonction de la Teneur massique .



Graphe 18 : Evolution de la tension superficielle en fonction de la Teneur massique .

| Fomulation | 1    | 2   | 3   | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10  | 11   | 12   |
|------------|------|-----|-----|------|------|------|------|------|------|-----|------|------|
| CCFM (g/l) | 0.14 | 0.2 | 0.1 | 0.18 | 0.32 | 0.25 | 0.15 | 0.13 | 0.14 | 0.3 | 0.16 | 0.28 |

Tableau -21- Mesure de la concentration micellaire critique pour les différentes formulations

| Composés                         | effets  | test-t         |
|----------------------------------|---------|----------------|
| LABSNa                           | -0.1183 | <u>-4.8884</u> |
| STPP                             | -0.0283 | -1.1694        |
| Zeolithe                         | -0.0383 | -1.5826        |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | -0.0150 | -0.6198        |
| Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | -0.0083 | -0.3429        |
| TSS                              | -0.0116 | -0.4793        |
| CMC                              | -0.0516 | <u>-2.1322</u> |
| OB                               | 0.00166 | 0.0661         |
| I                                | 0.0016  | -              |
| J                                | 0.0416  | -              |
| K                                | 0.0050  | -              |

Tableau -22 effets des composés sur des concentrations micellaire critique

Pour un intervalle de confiance fixé à 80%;  $t\left(\frac{\alpha}{2}, n\right) = 1635$ ; les composés qui affectent la concentration micellaire critique sont :

LABSNa, CMC.



#### IV.4. Pouvoir détergent vis-à-vis des articles textiles (PDVAT).

Nous mesurons le degrés de blanchiment DB des 13 morceaux de tissus lavées et celui du tissu sali. Le pouvoir détergent vis-à-vis des articles textiles de chaque formulation est exprimé par la différence ( $\Delta DB$ ) entre le (DB) du tissu lavé et le (DB) du tissu sali.

Les résultats sont rapportés dans le tableau [23].

DB (tissu sali) = 27.5%

| Formulation             | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   | 12   |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| DB (%)                  | 63.5 | 61.5 | 66.5 | 64.0 | 64.0 | 60.5 | 65.5 | 65.0 | 64.0 | 64.0 | 63.5 | 61.5 |
| $\Delta DB = PDVAT$ (%) | 36   | 34   | 39   | 36.5 | 36.5 | 33   | 38   | 37.5 | 36.5 | 36.5 | 36.0 | 34   |

Tableau -23- Mesure du pouvoir détergent vis-à-vis des articles textiles (PDVAT)

| Composés                         | effets  | test-t        |
|----------------------------------|---------|---------------|
| LABSNa                           | 2.0833  | <u>5.6375</u> |
| STPP                             | 0.0833  | 0.2255        |
| Zeolithe                         | 0.5833  | 1.5785        |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 2.000   | <u>4.735</u>  |
| Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 0.0833  | 0.2255        |
| TSS                              | -0.25   | -0.675        |
| CMC                              | 0.0833  | 0.2255        |
| OB                               | 2.4166  | <u>6.54</u>   |
| I                                | -0.25   | -             |
| J                                | -0.0833 | -             |
| K                                | -0.5830 | -             |

Tableau -24 effet des composés sur le pouvoir détergent vis-à-vis des articles textiles

Pour un intervalle de confiance fixe à 80%;  $t\left(\frac{\alpha}{2}, n\right) = 1635$ ; les composés affectant pouvoir détergent vis-à-vis des articles textiles sont :

OB, LABSNa, Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>.

#### IV.5. Pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses (PDVSL).

Le nombre d'assiettes lavées pour chaque formulation est reporté dans le tableau [25].

| Formulation | 1  | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 | 11 | 12 |
|-------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| PDVSL       | 30 | 23 | 27 | 18 | 19 | 18 | 30 | 22 | 22 | 12 | 25 | 14 |

Tableau -23- Mesure du pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses

| Composés                         | effets  | test-t        |
|----------------------------------|---------|---------------|
| LABSNa                           | 8.6666  | <u>7.4054</u> |
| STPP                             | 1.0000  | 0.8545        |
| Zeolithe                         | 0.6666  | 0.5696        |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 0.0000  | 0.0000        |
| Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 5.0000  | <u>4.2724</u> |
| TSS                              | 3.0000  | <u>2.5634</u> |
| CMC                              | 2.6666  | <u>2.2786</u> |
| OB                               | -0.6666 | -0.5696       |
| I                                | -2.0000 | -             |
| J                                | -0.3333 | -             |
| K                                | 0.0000  | -             |

Tableau -24 effet des composés sur le pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses

Pour un intervalle de confiance fixe à 80%;  $t\left(\frac{\alpha}{2}, n\right) = 1635$ ; les composés qui affectent le pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses sont :

LABSNa, Na<sub>2</sub> SiO<sub>3</sub>, TSS, CMC.

#### IV.6. Pouvoir séquestrant.

La dureté est déterminée par le titrage à l'EDTA (0.01M). le pouvoir séquestrant étant la différence entre la dureté initiale et la dureté finale.

La dureté initiale :  $T_{H\text{ initial}} = 55.3 \text{ }^\circ\text{F}$ .

La dureté finale et le pouvoir séquestrant sont donnés par le tableau [27].

| Formulation                       | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6    | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $V_{\text{EDTA}}$ (ml)            | 12.20 | 10.40 | 14.95 | 12.70 | 15.10 | 17.9 | 19.00 | 12.40 | 10.10 | 10.40 | 16.40 | 18.50 |
| $T_H$ finale ( $^\circ\text{F}$ ) | 24.40 | 20.8  | 29.92 | 25.40 | 30.17 | 35.8 | 38.00 | 24.80 | 20.20 | 20.8  | 32.8  | 37.00 |
| Ps (mg/l)                         | 12.36 | 13.80 | 10.15 | 11.96 | 10.05 | 7.80 | 6.92  | 12.20 | 14.04 | 13.80 | 9.00  | 7.52  |

Tableau -27- Mesure du pouvoir séquestrant

| Composés                   | effets  | test-t         |
|----------------------------|---------|----------------|
| LABSNa                     | -0.01   | -0.0412        |
| STPP                       | 4.4866  | <u>18.5090</u> |
| Zeolithe                   | 2.0466  | <u>8.4430</u>  |
| $\text{Na}_2 \text{SO}_4$  | 0.1233  | 0.5086         |
| $\text{Na}_2 \text{SiO}_3$ | -0.2033 | -0.8369        |
| TSS                        | 0.5533  | 2.2826         |
| CMC                        | -0.01   | -0.0412        |
| OB                         | 0.1266  | 0.52227        |
| I                          | 0.1166  | -              |
| J                          | 0.09    | -              |
| K                          | -0.3933 | -              |

Tableau -28- effet des composés sur le pouvoir séquestrant

Pour un intervalle de confiance fixe à 95%;  $t\left(\frac{\alpha}{2}, n\right) = 3.182$ ; les composés qui affectent le pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses sont :

STPP, Zeolithe.

### Tableau récapitulatif des composés affectant les différentes propriétés par ordre décroissant.

Les composés qui affectent de manière significative les différentes propriétés étudiées sont rapportés dans le tableau [29] dans l'ordre d'influence décroissante :

| propriétés | composés  |
|------------|---|
| HM         | LABSNa, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , TSS, Zeolithe |
| SM         | CMC, STPP   |
| CCFM       | LABSNa, CMC   |
| PS         | STPP, Zeolithe  |
| PDVSL      | LABSNa, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , TSS, CMC     |
| PDVAT      | OB, LABSNa, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>             |

tableau -29- composés affectant les propriétés

### IV.7. Etude des propriétés d'une poudre commercial ISIS.

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

| propriétés | valeurs |
|------------|---------|
| HM         | 15.30   |
| SM         | 1.80    |
| CCFM       | 0.14    |
| PS         | 13.32   |
| PDVSL      | 20      |
| PDVAT      | 32      |

tableau -30-

## **V. INTERPRETATION DES RESULTATS.**

Un effet principal Effet, représente la variation de la réponse  $Y_i$  lorsque la variable X passe du niveau inférieur (-) au niveau supérieur (+), tous les autres facteurs étant en moyenne au niveau 0, c'est-à-dire au centre de leurs domaine de variation.

### **V.1. La hauteur de la mousse.**

Nous pouvons dire que la hauteur de la mousse augmente avec le pourcentage massique du LABSNa (prédominant),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et du TSS. Le LABSNa est connu pour sa capacité à former des mousses élevées, une augmentation de son niveau inférieur de 15 g à son niveau supérieur 25 g augmente la hauteur de 1.44 Cm.

La Zeolithe agit négativement sur la hauteur de la mousse, c'est-à-dire qu'il y aura un diminution de 0.4 Cm de la valeur de la mousse, lors d'une augmentation de 5 g du Zeolithe.

### **V.2. Stabilité de la mousse.**

Deux composés ont des effets plus élevé que les autres : CMC et STPP, la CMC tend à améliorer la stabilité de la mousse (c'est un polymère), le STPP avec un effet moindre tend à diminuer la hauteur de la mousse.

### **V.3. La concentration critique pour la formation des micelles (CCFM).**

La (CCFM) diminue avec l'augmentation des pourcentages massiques du LABSNa et de la CMC.

En effet une augmentation du niveau de LABSNa et CMC, diminuera le CCFM de 0.20 g/l.

### **V.4. Pouvoir détergent vis-à-vis des articles textiles (PDVAT).**

L'étude des effets montre que le (PDVAT) est influencé par : l'azurant optique (OB), le LABSNa et le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

C'est surtout l'azurant optique qui agit sur ce pouvoir (une augmentation de 0.0008 g de  
→ l'OB provoque une augmentation de 3% du  $\Delta\text{OB}$ ).

L'effet du LABSNa est moyen et cela peut être en raison de la nature de la salissure choisie et de la quantité du tissu qui doit être selon la norme en coton normalisé.

### **V.5. Pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses (PDVSL).**

L'examen des valeurs obtenues montre que le (PDVSL) est influencé par le LABSNa,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , TSS et CMC.

L'effet du LABSNa n'est pas important car le pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses n'est pas vraiment reproductible.

### **V.6. Pouvoir séquestrant.**

Le pouvoir séquestrant n'est fonction que du STPP et du Zeolithe, les seuls agents séquestrant dans les formules.

D'après l'analyse des effets le pouvoir séquestrant du STPP est plus important que celui de la Zeolithe.

Pour une augmentation du STPP de 5 g le pouvoir séquestrant augmente de 10°F qui équivaut à 4 mg/l de  $\text{Ca}^{++}$  séquestré, et pour une augmentation de Zeolithe de 5 g, le pouvoir séquestrant augmente de 5°F qui équivaut à 2 mg/l de  $\text{Ca}^{++}$  séquestré.

- Deuxième plan d'expérience -

## VI. PREPARATION DES FORMULES.

On a préparé 5 autres formules et cela en faisant varier seulement les composition STPP et du Zeolithe tout en laissant les autres compositions fixes.

On obtient le tableau suivant :

| N° de la formulation | Variable |       |          |                                 |                                  |      |      |        |
|----------------------|----------|-------|----------|---------------------------------|----------------------------------|------|------|--------|
|                      | LABSNa   | STPP  | Zeolithe | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | TSS  | CMC  | OB     |
| 1                    | 0.20     | 0.30  | 0.0      | 0.20                            | 0.07                             | 0.02 | 0.02 | 0.0008 |
| 2                    | 0.20     | 0.225 | 0.075    | 0.20                            | 0.07                             | 0.02 | 0.02 | 0.0008 |
| 3                    | 0.20     | 0.15  | 0.15     | 0.20                            | 0.07                             | 0.02 | 0.02 | 0.0008 |
| 4                    | 0.20     | 0.075 | 0.225    | 0.20                            | 0.07                             | 0.02 | 0.02 | 0.0008 |
| 5                    | 0.20     | 0.0   | 0.30     | 0.20                            | 0.07                             | 0.02 | 0.02 | 0.0008 |

Tableau -31-

## VII. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

### VII.1. Hauteur de la mousse.

Les résultats obtenus pour les cinq formulations sont rapportés dans le tableau [32].

| Formulation | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| HM (Cm)     | 15.25 | 15.19 | 15.12 | 15.03 | 14.94 |

Tableau -32- Mesure des hauteurs de mousses (HM)

### VII.2. Stabilité de la mousse.

La lecture de la hauteur de la mousse est faite 5 mn après la chute de la solution détergente. La stabilité de la mousse est la différence entre les hauteurs de la mousse à 30 s et 5 mn.

| Formulation    | 1    | 2     | 3     | 4     | 5     |
|----------------|------|-------|-------|-------|-------|
| HM (5 mn) (Cm) | 13.5 | 13.48 | 13.46 | 13.44 | 13.39 |
| SM (Cm)        | 1.75 | 1.71  | 1.66  | 1.59  | 1.55  |

Tableau -33- Mesure de la stabilité de la mousse

### VII.3. Concentration critique pour les formations des micelles (CCFM).

Les besoins superficielles pour les différentes concentration sont donnés par les tableau suivant :

| formulation n°1 |                      |
|-----------------|----------------------|
| (g/l)           | $\gamma$ (dynes /Cm) |
| 0.01            | 60.0                 |
| 0.02            | 54.5                 |
| 0.03            | 52.0                 |
| 0.05            | 45.6                 |
| 0.1             | 44.5                 |
| 0.2             | 41.1                 |
| 0.4             | 39.4                 |
| 0.5             | 39.1                 |
| 1               | 38.1                 |
| 2               | 37.1                 |
| 3               | 36.6                 |
| 4               | 36.5                 |
| 5               | 36.5                 |

tableau -34-

| formulation n°2 |                      |
|-----------------|----------------------|
| (g/l)           | $\gamma$ (dynes /Cm) |
| 0.01            | 56.9                 |
| 0.02            | 54.3                 |
| 0.03            | 48.9                 |
| 0.05            | 44.5                 |
| 0.1             | 40.5                 |
| 0.2             | 36.5                 |
| 0.4             | 35.5                 |
| 0.5             | 35.1                 |
| 1               | 34.8                 |
| 2               | 34.6                 |
| 3               | 34.5                 |
| 4               | 34.3                 |
| 5               | 34.3                 |

tableau -35-

| formulation n°3 |                      |
|-----------------|----------------------|
| (g/l)           | $\gamma$ (dynes /Cm) |
| 0.01            | 59.8                 |
| 0.02            | 53.5                 |
| 0.03            | 51.5                 |
| 0.05            | 44.5                 |
| 0.1             | 43.5                 |
| 0.2             | 40.5                 |
| 0.4             | 38.5                 |
| 0.5             | 37.8                 |
| 1               | 37.1                 |
| 2               | 36.9                 |
| 3               | 36.7                 |
| 4               | 36.5                 |
| 5               | 36.5                 |

tableau -36-

| formulation n°4 |                      |
|-----------------|----------------------|
| (g/l)           | $\gamma$ (dynes /Cm) |
| 0.01            | 56.6                 |
| 0.02            | 53.5                 |
| 0.03            | 52.8                 |
| 0.05            | 49.5                 |
| 0.1             | 45.5                 |
| 0.2             | 39.5                 |
| 0.4             | 38.9                 |
| 0.5             | 38.6                 |
| 1               | 38.1                 |
| 2               | 37.9                 |
| 3               | 37.8                 |
| 4               | 37.6                 |
| 5               | 37.6                 |

tableau -37-



| formulation n°5 |                      |
|-----------------|----------------------|
| (g/l)           | $\gamma$ (dynes /Cm) |
| 0.01            | 59.3                 |
| 0.02            | 54.4                 |
| 0.03            | 49.5                 |
| 0.05            | 47.6                 |
| 0.1             | 45.6                 |
| 0.2             | 40.6                 |
| 0.4             | 38.9                 |
| 0.5             | 38.5                 |
| 1               | 37.9                 |
| 2               | 37.6                 |
| 3               | 37.3                 |
| 4               | 37.1                 |
| 5               | 37.1                 |

tableau -38-

| Formulation | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
|-------------|------|------|------|------|------|
| CCFM (g/l)  | 0.14 | 0.15 | 0.14 | 0.13 | 0.15 |

Tableau -39- Mesure de la concentration micellaire critique pour les différentes formulations

#### **VII.4. Pouvoir détergent vis-à-vis des articles textiles (PDVAT).**

Les résultats sont rapportés dans le tableau [23].

DB (tissu sali) = 27.5%

| Formulation             | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
|-------------------------|------|------|------|------|------|
| DB (%)                  | 63.5 | 62.5 | 63.0 | 63.5 | 64   |
| $\Delta$ DB = PDVAT (%) | 36   | 35   | 35.5 | 36   | 36.5 |

Tableau -40- Mesure du pouvoir détergent vis-à-vis des articles textiles (PDVAT)

### VII.5. Pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses (PDVSL).

Le nombre d'assiettes lavées pour chaque formulation est reporté dans le tableau [41].

| Formulation | 1  | 2  | 3  | 4  | 5  |
|-------------|----|----|----|----|----|
| PDVSL       | 25 | 23 | 24 | 25 | 24 |

Tableau -41- Mesure du pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses

### VII.6. Pouvoir séquestrant.

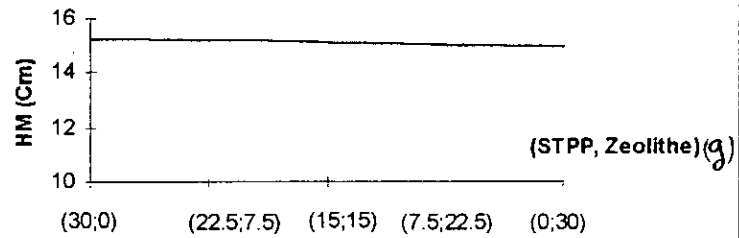
La dureté initiale :  $T_{H\text{ initial}} = 55.3$  °F.

La dureté finale et le pouvoir séquestrant sont donnés par le tableau [42].

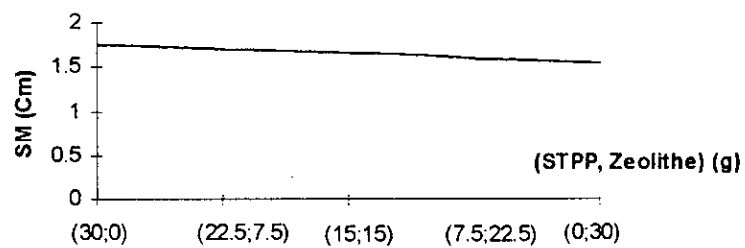
| Formulation            | 1     | 2     | 3    | 4    | 5    |
|------------------------|-------|-------|------|------|------|
| $V_{\text{EDTA}}$ (ml) | 12    | 14.15 | 15.9 | 18   | 21   |
| $T_H$ finale (°F)      | 24    | 28.3  | 30.8 | 36   | 42   |
| $P_s$ (°F)             | 31.3  | 27    | 23.5 | 19.3 | 13.3 |
| $P_s$ (mg/L)           | 12.52 | 10.8  | 9.4  | 7.72 | 5.32 |

Tableau -42- Mesure du pouvoir séquestrant

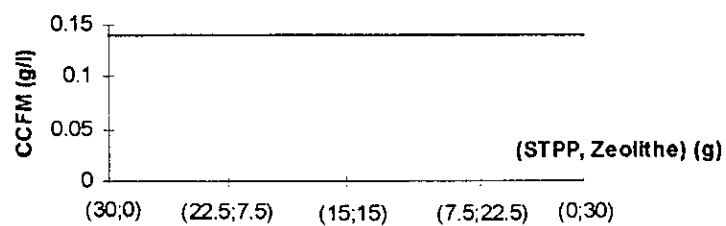
graphe 19 : influence du STPP de la Zeolithe sur la hauteur de la mousse



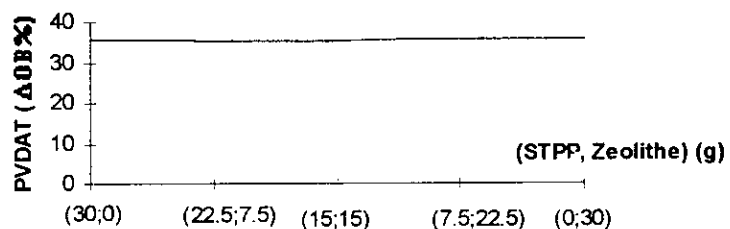
graphe 20 : influence du STPP et de la Zeolithe sur la stabilité de la mousse



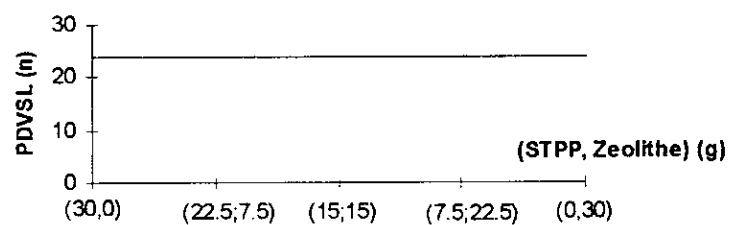
graphe 21 : influence du STPP et de la Zeolithe sur la CCFM



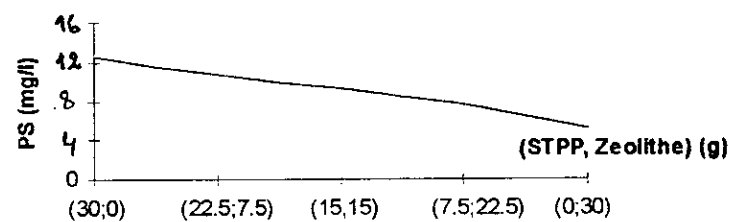
graphe 22 : influence du STPP et de la Zeolithe sur le PVDAT



graphe 23 : influence du STPP et de la Zeolithe sur le PDVSL



graphe 24 : influence du STPP et de la Zeolithe sur le pouvoir séquestrant



## **VIII. INTERPRETATION DES RESULTATS.**

### **VIII.1. La hauteur de la mousse (HM).**

D'après le graphe (19), on remarque une légère diminution de la hauteur de la mousse lorsque le STPP diminue et la Zeolithe augmente; ce qui explique l'effet négatif de la Zeolithe.

Lorsqu'on fait varier les Zeolithes de 0 à 30 g, la hauteur de la mousse chute de 0.31 Cm. On peut déduire que la variation de la Zeolithe et du STPP n'influe pas trop sur la hauteur de la mousse.

### **VIII.2. Stabilité de la mousse.**

D'après le graphe (20), on constate que la mousse chute de 0.2 Cm quand on fait varier le STPP de 30 à 0 g et la Zeolithe de 0 à 30 g. on déduit que le STPP et la Zeolithe n'influe pas trop sur la stabilité de la mousse.

### **VIII.3. La concentration critique pour la formation des micelles (CCFM).**

D'après le graphe (21), on constate que la variation du STPP et de la Zeolithe n'a pas d'influence remarquable sur la CCFM.

### **VIII.4. Pouvoir détergent vis-à-vis des articles textiles (PDVAT).**

D'après le graphe (22), on constate une très légère variation du degré de blanchiment. On peut déduire que la variation du STPP et de la Zeolithe n'a pas une grande influence sur le PDVAT.

### **VIII.5. Pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses (PDVSL).**

D'après le graphe (23), on peut déduire que le STPP et la Zeolithe n'influent pas sur le PDVSL.

### **VIII.6. Pouvoir séquestrant.**

D'après le graphe (24), on remarque une évolution linéaire décroissante du pouvoir séquestrant avec une diminution du STPP et une augmentation de la Zeolithe.

On conclue que les Zeolithes ont un pouvoir séquestrant insuffisant, donc elles ne peuvent pas remplacer entièrement le STPP.

# *Partie modélisation*

## Partie modélisation

La modélisation mathématique est l'art de formaliser un problème posé, un art qui consiste à traduire le problème du langage de la discipline utilisatrice, dans le langage des schémas et modèle mathématique abstrait.

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

Le modèle des propriétés que nous proposons est la régression multilinéaire qui consiste à construire un modèle mathématique de la forme :

$$Y = \sum a_i \cdot x_i$$

à partir de n observations représentées par k variables indépendantes (voir annexe II).

Où : Y est la réponse d'une propriété, les  $x_i$  sont les variables étudiées (composition en pourcentage centésimal massique) et les  $a_i$  sont les coefficients.

Pour chaque propriété, nous ne considérons dans la corrélation que les variables retenues par l'analyse statistique.

## I. MODELE POUR LES HAUTEURS DE LA MOUSSE.

Coefficient de corrélation multiple  $R^2 = 0.9633$

Modèle HM :  $13.3833 + 8.73 \text{ LABSNa} + 1.33 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 10.33 \text{ TSS} - 2.93 \text{ Zeolithe}$

Erreur de modélisation.

| Expérience n° | valeur expérimentale | valeur calculée | erreur  |
|---------------|----------------------|-----------------|---------|
| 1             | 15.84                | 15.91           | 0.07    |
| 2             | 14.76                | 14.6233         | 0.1367  |
| 3             | 15.66                | 15.7633         | -0.1033 |
| 4             | 14.94                | 14.8300         | 0.11    |
| 5             | 15.58                | 14.6233         | -0.0433 |
| 6             | 15.10                | 15.0367         | 0.0633  |
| 7             | 15.48                | 15.4367         | 0.0433  |
| 8             | 15.66                | 15.6433         | 0.0167  |
| 9             | 15.30                | 15.29           | 0.01    |
| 10            | 14.58                | 14.6833         | -0.1033 |
| 11            | 15.66                | 15.5567         | 0.1033  |
| 12            | 14.40                | 14.5633         | -0.1633 |

Tableau -43- comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées

## II. MODELE POUR LA STABILITE DE LA MOUSSE.

Coefficient de corrélation multiple  $R^2 = 0.7321$

Modèle SM :  $1.6666 + 5 \text{ STPP} - 26.66 \text{ CMC}$

Erreur de modélisation.

| Expérience n° | valeur expérimentale | valeur calculée | erreur   |
|---------------|----------------------|-----------------|----------|
| 1             | 2.50                 | 2.275           | 0.225    |
| 2             | 1.95                 | 1.74167         | 0.20833  |
| 3             | 1.45                 | 1.49167         | -0.04167 |
| 4             | 1.55                 | 1.49167         | -0.19167 |
| 5             | 1.90                 | 2.025           | -0.125   |
| 6             | 1.35                 | 1.49167         | -0.14167 |
| 7             | 1.60                 | 1.49167         | 0.10833  |
| 8             | 1.90                 | 2.275           | -0.375   |
| 9             | 1.80                 | 1.74167         | 0.0533   |
| 10            | 2.35                 | 2.275           | 0.075    |
| 11            | 2.25                 | 2.025           | 0.225    |
| 12            | 2.00                 | 2.025           | -0.025   |

Tableau -44- comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées



### III. MODELE POUR LES CONCENTRATION CRITIQUE MICELLAIRE.

Coefficient de corrélation multiple  $R^2 = 0.8379$   
 Modèle CCFM :  $0.4842 - 1.18 \text{ LABSNa} - 2.58 \text{ CMC}$   
 Erreur de modélisation.

| Expérience n° | valeur expérimentale | valeur calculée | erreur  |
|---------------|----------------------|-----------------|---------|
| 1             | 0.14                 | 0.1625          | -0.0225 |
| 2             | 0.20                 | 0.2292          | -0.0292 |
| 3             | 0.10                 | 0.1108          | -0.0108 |
| 4             | 0.18                 | 0.2292          | -0.0492 |
| 5             | 0.32                 | 0.2892          | +0.0392 |
| 6             | 0.25                 | 0.2292          | +0.0208 |
| 7             | 0.15                 | 0.1108          | +0.0392 |
| 8             | 0.13                 | 0.1625          | -0.0325 |
| 9             | 0.14                 | 0.1108          | +0.2917 |
| 10            | 0.30                 | 0.2808          | +0.0192 |
| 11            | 0.16                 | 0.1625          | -0.0025 |
| 12            | 0.28                 | 0.2808          | -0.0008 |

Tableau -45- comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées

### IV. MODELE POUR LE POUVOIR DETERGENT VIS-A-VIS DES SURFACES LISSES (PDVSL).

Coefficient de corrélation multiple  $R^2 = 0.9509$   
 Modèle PDVSL :  $-18.83 + 86.66 \text{ LABSNa} + 250 \text{ Na}_2\text{SiO}_3 + 150 \text{ TSS} + 133 \text{ CMC}$   
 Erreur de modélisation.

| Expérience n° | valeur expérimentale | valeur calculée | erreur  |
|---------------|----------------------|-----------------|---------|
| 1             | 30                   | 28.6667         | 1.3333  |
| 2             | 23                   | 22.6667         | 0.3333  |
| 3             | 27                   | 26.3333         | 0.6667  |
| 4             | 18                   | 9.6667          | 1.6667  |
| 5             | 19                   | 20.0000         | 1.0000  |
| 6             | 18                   | 17.6667         | 0.3333  |
| 7             | 30                   | 28.3333         | 1.6667  |
| 8             | 22                   | 23.6667         | 1.6667  |
| 9             | 22                   | 23.3333         | 1.3333  |
| 10            | 12                   | 12.0000         | 1.2E-14 |
| 11            | 25                   | 25.6667         | 0.6667  |
| 12            | 14                   | 12              | 2.000   |

Tableau -46- comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées

## **V. MODELE POUR LE POUVOIR DETERGENT VIS-A-VIS DES ARTICLES TEXTILES (PDVAT).**

Coefficient de corrélation multiple  $R^2 = 0.924$

Modèle PDVAT :  $29.46 + 3020 \text{ OB} + 20.83 \text{ LABSNa} + 0.42 \text{ Na}_2\text{SO}_4$

Erreur de modélisation.

| Expérience n° | valeur expérimentale | valeur calculée | erreur  |
|---------------|----------------------|-----------------|---------|
| 1             | 36                   | 36              | 1.0E-15 |
| 2             | 34                   | 33.83           | 0.1666  |
| 3             | 39                   | 38.4167         | 0.5833  |
| 4             | 36.5                 | 36.3333         | 0.1666  |
| 5             | 36.5                 | 36.25           | 0.25    |
| 6             | 33                   | 33.9167         | -0.9166 |
| 7             | 38                   | 38.3333         | -0.3333 |
| 8             | 37.5                 | 38.3333         | -0.8333 |
| 9             | 36.5                 | 35.9167         | 0.5833  |
| 10            | 36.5                 | 36.3333         | 0.1666  |
| 11            | 36                   | 36.0            | 1.0E-15 |
| 12            | 34                   | 33.8333         | 0.1666  |

Tableau -47- comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées

## **VI. MODELE POUR LE POUVOIR SEQUESTANT.**

Coefficient de corrélation multiple  $R^2 = 0.977$

Modèle PS :  $-8.8166 + 89.73 \text{ STPP} + 40.93 \text{ Zeolithe}$

Erreur de modélisation.

| Expérience n° | valeur expérimentale | valeur calculée | erreur   |
|---------------|----------------------|-----------------|----------|
| 1             | 12.36                | 12.0033         | 0.35667  |
| 2             | 13.80                | 14.05           | -0.25    |
| 3             | 10.15                | 9.5633          | 0.58667  |
| 4             | 11.96                | 12.0033         | -0.0433  |
| 5             | 10.05                | 9.5633          | 0.48667  |
| 6             | 7.80                 | 7.51667         | 0.2833   |
| 7             | 6.92                 | 7.51667         | -0.59667 |
| 8             | 12.2                 | 12.0033         | 0.19667  |
| 9             | 14.04                | 14.05           | -0.01    |
| 10            | 13.80                | 14.05           | -0.25    |
| 11            | 9.00                 | 9.5633          | 0.5633   |
| 12            | 7.32                 | 7.51667         | -0.19667 |

Tableau -48- comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées

## VII. MODELISATION DES DIFFERENTES PROPRIETES.

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

| propriété  | R <sup>2</sup> |
|--|----------------|
| Modèle HM : 13.38 + 8.73 LABSNa + 1.33 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 10.33 TSS - 2.93 Zeolithe | 0.9633         |
| Modèle SM : 1.66 + 5 STPP - 26.66 CMC  | 0.7321         |
| Modèle CCFM : 0.4842 - 1.18 LABSNa - 2.58 CMC  | 0.8379         |
| Modèle PS : -8.81 + 89.73 STPP + 40.93 Zeolithe  | 0.9776         |
| Modèle PDVSL : -18.83 + 86.66 LABSNa + 250 Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + 150 TSS + 133 CMC    | 0.9509         |
| Modèle PDVAT : 29.46 + 3020 OB + 20.83 LABSNa + 0.42 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               | 0.924          |

Tableau -49- Modélisation des différentes propriétés.

# *Partie optimisation*

## Partie optimisation

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

En terme mathématiques, il s'agit de déterminer les valeurs des variables étudiées (en composition centesimale) qui minimise la fonction lineaire dite économique.

En général, ces variables sont déterminées en utilisant un système d'équations ou d'inequations qui traduisent les contraintes imposées aux paramètres.

La fonction économique à minimiser :

$$Z = 56.9 \text{ LABSNa} + 49 \text{ STPP} + 7.33 \text{ Zeolithe} + 11.04 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 22.75 \text{ Na}_2\text{SiO}_3 + 98.55 \text{ TSS} + 70 \text{ CMC} + 400 \text{ OB}$$

sujette aux contraintes lineaires suivantes :

$$\text{HM} : 13.38 + 8.73 \text{ LABSNa} + 1.33 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 10.33 \text{ TSS} - 2.93 \text{ Zeolithe} \geq 1.9167$$

$$\text{SM} : 1.66 + 5 \text{ STPP} - 26.66 \text{ CMC} \leq 0.1666$$

$$\text{CCFM} : 0.4842 - 1.18 \text{ LABSNa} - 2.58 \text{ CMC} \leq -0.34$$

$$\text{PS} : -8.81 + 89.73 \text{ STPP} + 40.93 \text{ Zeolithe} \geq 22.13$$

$$\text{PDVSL} : -18.83 + 86.66 \text{ LABSNa} + 250 \text{ Na}_2\text{SiO}_3 + 150 \text{ TSS} + 133 \text{ CMC} \geq 38.83$$

$$\text{PDVAT} : 29.46 + 30.20 \text{ OB} + 20.83 \text{ LABSNa} + 0.42 \text{ Na}_2\text{SO}_4 \geq 2.54$$

$$\text{contrainte 7 : LABSNa} + \text{STPP} + \text{Zeolithe} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{TSS} + \text{CMC} + \text{OB} \geq 0.9$$

$$\begin{array}{lll} 0.15 & \leq \text{LABSNa} & \leq 0.25 \\ 0.125 & \leq \text{STPP} & \leq 0.175 \\ 0.125 & \leq \text{Zeolithe} & \leq 0.175 \\ 0.10 & \leq \text{Na}_2\text{SO}_4 & \leq 0.30 \\ 0.06 & \leq \text{Na}_2\text{SiO}_3 & \leq 0.08 \\ 0.01 & \leq \text{TSS} & \leq 0.03 \\ 0.01 & \leq \text{CMC} & \leq 0.03 \\ 0.0004 & \leq \text{OB} & \leq 0.012 \end{array}$$

Le premier type de contraintes correspond aux modèles des propriétés.

Le deuxième type de contraintes correspond aux bornes des compositions massiques.

La résolution de ce problème par la logiciel STORM à donné la solution suivante avec un pourcentage d'eau fixé à 10%.

| Composé                          | % massique |
|----------------------------------|------------|
| LABSNa                           | 0.2316     |
| STPP                             | 0.1669     |
| Zeolithe                         | 0.175      |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 0.229      |
| Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 0.06       |
| TSS                              | 0.01       |
| CMC                              | 0.0272     |
| OC                               | 0.0004     |
| Z (DA/Kg)                        | 29.57      |

Tableau -52-

|            |       |
|------------|-------|
|            |       |
| HM (Cm)    | 15.30 |
| SM (Cm)    | 1.77  |
| CCFN (g/l) | 0.14  |
| PS ((mg/l) | 13.33 |
| PDVSL      | 21    |
| PDVAT      | 35.59 |
|            |       |
|            |       |
|            |       |

Tableau -53-

*Partie post-optimisation*

## Partie post. optimisation

L'obtention de la solution optimale d'un problème linéaire à par elle même une importance limitée.

La solution optimale du programme linéaire est une solution "isolée" laissant tout ignorer des solutions voisines générées par les paramètres de la fonction économique. Les paramètres (coût unitaire des matières premières) varient généralement avec le temps. Leur modification peut obliger à la recherche d'une nouvelle composition optimale.

Dans un tel cas il est important d'étudier la sensibilité des résultats.

L'étude par le logiciel STORM a donnée :

| Composé                          | coût (DA/Kg) | intervalle de validité |          |
|----------------------------------|--------------|------------------------|----------|
| LABSNa                           | 56.9         | 38.04                  | 84.14    |
| STPP                             | 49           | 21.76                  | $\infty$ |
| Zeolithe                         | 7.33         | 0                      | 19.75    |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 11.04        | 3.78                   | 24.65    |
| Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 22.75        | 7.90                   | $\infty$ |
| TSS                              | 98.55        | 32.23                  | $\infty$ |
| CMC                              | 70           | 10.52                  | 111.17   |
| OB                               | 400          | 7.90                   | $\infty$ |

tableau -54-

| contrainte   | type   | valeur | minimum | maximum  |
|--------------|--------|--------|---------|----------|
| HM           | $\geq$ | 1.9167 | 0       | 2.3544   |
| SM           | $\leq$ | 0.1666 | 0.0568  | 0        |
| CCFM         | $\leq$ | -0.34  | 0       | -24.0385 |
| PS           | $\geq$ | 22.13  | 0       | 0.4579   |
| PDVSL        | $\geq$ | 38.83  | 1.3635  | 0        |
| PDVAT        | $\geq$ | 2.54   | 3.5865  | 0        |
| contrainte 7 | $\geq$ | 0.9    | 0       | 7.9087   |

tableau -55-



Supposons, qu'il ait augmentation de 50% des prix de chaque composé (les cas étudiés n'incluent les variations que d'un coût à la fois).

De plus on définit un R :  $R = \frac{Z' - Z}{Z} \times 100$

Z' : nouveau coût total,

Z : coût total initial.

R est significatif de la sensibilité de Z aux variations de chaque coût unitaire.

| Composé                          | nouveau coût (DA/Kg) | Z' (DA/Kg) | R%    |
|----------------------------------|----------------------|------------|-------|
| LABSNa                           | 85.35                | 35.94      | 21.54 |
| STPP                             | 73.5                 | 33.67      | 13.86 |
| Zeolithe                         | 11.00                | 30.22      | 2.19  |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 16.56                | 30.84      | 4.29  |
| Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 34.12                | 30.26      | 2.33  |
| TSS                              | 147.82               | 30.07      | 1.69  |
| CMC                              | 105                  | 30.53      | 3.24  |
| OB                               | 600                  | 29.66      | 0.30  |

tableau -56-

Il ressort que le coût total est relativement peu sensible aux variations des coûts du : Zeolithe, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, TSS, CMC, OB.

Pour le LABSNa, STPP, le coût total a sensiblement augmenté du fait que ces deux composés rentrent de manière importante dans la composition de la poudre, et leurs prix sont assez élevés.

# *Partie critique*

## ***ETUDE CRITIQUE***

---

*En comparant le prix de notre formule optimisée à celui de ISIS commercialisé à partir de la fonction objective Z, qui nous donne le prix :*

$$Z = 56.9 \text{ LABSNa} + 49 \text{ STPP} + 7.33 \text{ Zeolithe} + 11.04 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 22.75 \text{ Na}_2\text{SiO}_3 + 98.55 \text{ TSS} + 70 \text{ CMC} + 400 \text{ OB}$$

$$Z \text{ (formule optimisée)} = 29.57 \text{ DA/Kg}$$

$$Z \text{ (ISIS)} = 33.57 \text{ DA/Kg}$$

*On constate que le prix de notre formule est plus économique comparé au prix actuel de ISIS commercialisé.*

# *Conclusion*

## CONCLUSION

---

*Le travail s'est proposé d'apporter certains éléments de réponse au problème qualité-prix, et environnement d'un détergent en poudre et cela en substituant le STTP par la Zeolithe.*

*La combinaison du plan expérimentale de Plackett-Burman, de la régression multiple et la programmation linéaire a permis d'atteindre les objectifs fixés.*

*L'analyse post-optimal a permis d'évaluer l'importance du coût de chaque composé dans le coût final de produit.*

*Un certain nombre de conclusions a pu être tiré :*

- le plan expérimentale a permis le criblage des effets des différents composés, de mettre en avant les plus significatifs et d'éliminer les effets les moins significatifs. Cependant il ne permet pas d'évaluer les effets conjugués.*
- le choix du modèle linéaire paraît justifié vu les résultats obtenus pour les différentes propriétés étudiées.*
- les solutions optimales sont jugées satisfaisantes vu que la formule optimale revient moins cher que celle commercialisée (ISIS en poudre) et avec des performances voisines.*
- la formule obtenue est peu sensible aux variations des coûts des matières premières, et reste optimale dans un large domaine; elle est donc intéressante de ce point de vue.*

*Il faut savoir que les Zeolithes ont des propriétés insuffisantes pour remplacer entièrement les tripolyphosphates [14].*

*Un des moyens d'éviter les inconvénients du phosphate consiste à développer la déphosphatation des eaux usées, soit par voie biologique, soit par précipitation du STTP par du sulfate ferreux ou du sulfate d'aluminium et floculation à l'acide d'un polyacrylanide.*

# *Annexes*

## Annexe I

---

Le tableau des modeles Plackett-Burman à deux niveaux :

le tableau ci-dessous indique la ligne de depart en fonction du nombre  $k$  de facteurs  $\bar{q}$  etudier et le nombre  $N$  d'experiences obtenues.

| Nombre de facteurs  | nombre d'experiences | ligne de depart |
|---------------------|----------------------|-----------------|
| $k \leq 3$          | 4                    | ++-             |
| $4 \leq k \leq 7$   | 8                    | +++---          |
| $8 \leq k \leq 11$  | 12                   | ++-++++-+-      |
| $12 \leq k \leq 15$ | 16                   | ++++-+-+---     |
| $16 \leq k \leq 19$ | 20                   | ++-++++-+-+---  |
| $20 \leq k \leq 23$ | 24                   | ++++-+-+---+--- |

tableau 1 - Premieares lignes des matrices d'Hamadard.

Après permutation circulaire, il ne faut conserver que les  $k$  premieres colonnes de la matrice obtenu, et ajouter une ligne de  $k$  signes -.

## *Annexe II*

---

### **Régression linéaire multiple :**

dans l'analyse de régression multilinéaire, nous avons une série de n observation, chacune représentée par k variables indépendantes.

Le numéro de l'observation est donné par j dont la j<sup>ème</sup> variable indépendante pour la j<sup>ème</sup> observation est notée  $x_{ij}$  et la j<sup>ème</sup> variable dépendante par  $y_j$ .

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

$$y_j = a_0 + a_1 \cdot x_{1j} + a_2 \cdot x_{2j} + \dots + a_k \cdot x_{kj} \quad (1)$$

où  $a_0, a_1, a_2, \dots, a_k$  sont des coefficients de régression et  $y_j$  les valeurs prédites de la j<sup>ème</sup> observation.

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

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

Dans la régression multilinéaire, les valeurs des coefficients sont obtenus par la méthode des moindres carrés :

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

Nous pouvons écrire le modèle en termes de données :

$$\begin{aligned} y_j &= y_j = a_0 + a_1 \cdot x_{1j} + a_2 \cdot x_{2j} + \dots + a_k \cdot x_{kj} + \varepsilon_j \\ &= \sum_{i=1}^k a_i x_{ij} + \varepsilon_j \quad j = 1, 2, \dots, n \end{aligned}$$



posons :

$$y_i = a_0 + a_1 \bar{x}_i + a_2 \bar{x}_{2i} + \dots + a_k \bar{x}_{ki} + \varepsilon_i$$

où :

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

le modèle devient :

$$y_i = \bar{a}_0 + \sum_{i=1}^k a_i \bar{x}_{ij} + \varepsilon_j \quad j = 1, 2, \dots, n$$

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

$$y = x_a + \varepsilon$$

$$y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ y_n \end{bmatrix} \quad j \quad x = \begin{bmatrix} 1 & (x_{11} - x_1) & (x_{21} - x_2) & \dots & (x_{k1} - x_k) \\ 1 & (x_{12} - x_1) & (x_{22} - x_2) & & (x_{k2} - x_k) \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ 1 & (x_{1n} - x_1) & (x_{2n} - x_2) & & (x_{kn} - x_k) \end{bmatrix}$$

$$a = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ a_n \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \varepsilon_n \end{bmatrix}$$

la fonction des moindres carrés doit satisfaire :

$$L = \sum_{j=1}^k \varepsilon_j^2 = \varepsilon^t \cdot \varepsilon = (y - xa)^t (y - xa)$$

l'indice t indique la transposé

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

$a^t \cdot x^t \cdot y = y^t x a$ , aura le même scalaire.

$$L = y^t y - a^t \cdot x^t \cdot y - y^t \cdot x a + a x^t x^t a$$

cette fonction doit satisfaire :

$$\left. \frac{\partial L}{\partial a} \right|_a = -2x^t \cdot y + 2x^t x a = 0$$

ou encore :  $x^t x a = x^t \cdot y$

d'où nous déduisons le vecteur des coefficients de régressions :

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

coefficient de corrélation multiple.

Les coefficients de corrélation multiple  $R^2$  est défini par :

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

il prend les valeurs comprises entre 0 et 1. Quand la valeurs de R est proche de 1, cela veut dire que le modèle proposé est adéquat.

### ANNEXE III

#### La table du t de student

| $\alpha$ | .40  | .25   | .10   | .05   | .025  | .01   | .005  | .0025 | .001  | .0005  |
|----------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| v        |      |       |       |       |       |       |       |       |       |        |
| 1        | .325 | 1.000 | 3.078 | 6.314 | 12.70 | 31.82 | 63.65 | 127.3 | 318.3 | 636.62 |
| 2        | .289 | .816  | 1.886 | 2.920 | 4.303 | 6.965 | 9.925 | 14.08 | 23.32 | 31.598 |
| 3        | .277 | .765  | 1.638 | 2.353 | 3.182 | 4.541 | 5.841 | 7.453 | 10.21 | 12.924 |
| 4        | .271 | .741  | 1.533 | 2.132 | 2.776 | 3.747 | 4.604 | 5.598 | 7.173 | 8.610  |
| 5        | .267 | .727  | 1.476 | 2.015 | 2.571 | 3.365 | 4.032 | 4.773 | 5.893 | 6.869  |
| 6        | .265 | .727  | 1.440 | 1.943 | 2.447 | 3.143 | 3.707 | 4.317 | 5.208 | 5.959  |
| 7        | .263 | .711  | 1.415 | 1.895 | 2.365 | 2.998 | 3.499 | 4.019 | 4.785 | 5.408  |
| 8        | .262 | .706  | 1.397 | 1.860 | 2.306 | 2.896 | 3.355 | 3.833 | 4.501 | 5.041  |
| 9        | .261 | .703  | 1.383 | 1.833 | 2.262 | 2.821 | 3.250 | 3.690 | 4.297 | 4.781  |
| 10       | .260 | .700  | 1.372 | 1.812 | 2.228 | 2.764 | 3.169 | 3.581 | 4.144 | 4.587  |
| 11       | .260 | .697  | 1.363 | 1.796 | 2.201 | 2.718 | 3.106 | 3.497 | 4.025 | 4.437  |
| 12       | .259 | .695  | 1.356 | 1.782 | 2.179 | 2.681 | 3.055 | 3.428 | 3.930 | 4.318  |
| 13       | .259 | .694  | 1.350 | 1.771 | 2.160 | 2.650 | 3.012 | 3.372 | 3.852 | 4.221  |
| 14       | .258 | .692  | 1.345 | 1.761 | 2.145 | 2.624 | 2.977 | 3.326 | 3.787 | 4.140  |
| 15       | .258 | .691  | 1.341 | 1.753 | 2.131 | 2.602 | 2.947 | 3.286 | 3.533 | 4.073  |
| 16       | .258 | .690  | 1.337 | 1.746 | 2.120 | 2.583 | 2.921 | 3.252 | 3.686 | 4.015  |
| 17       | .257 | .689  | 1.333 | 1.740 | 2.110 | 2.567 | 2.898 | 3.222 | 3.646 | 3.965  |
| 18       | .257 | .688  | 1.330 | 1.734 | 2.101 | 2.552 | 2.878 | 3.197 | 3.610 | 3.922  |
| 19       | .257 | .688  | 1.328 | 1.729 | 2.093 | 2.539 | 2.861 | 3.174 | 3.579 | 3.883  |
| 20       | .257 | .687  | 1.325 | 1.725 | 2.086 | 2.528 | 2.845 | 3.153 | 3.552 | 3.850  |
| 21       | .257 | .686  | 1.323 | 1.721 | 2.080 | 2.518 | 2.831 | 3.135 | 3.527 | 3.819  |
| 22       | .256 | .686  | 1.321 | 1.717 | 2.074 | 2.508 | 2.819 | 3.119 | 3.505 | 3.792  |
| 23       | .256 | .685  | 1.319 | 1.714 | 2.069 | 2.500 | 2.807 | 3.104 | 3.485 | 3.767  |
| 24       | .256 | .685  | 1.318 | 1.711 | 2.064 | 2.492 | 2.797 | 3.091 | 3.467 | 3.745  |
| 25       | .256 | .684  | 1.316 | 1.708 | 2.060 | 2.485 | 2.787 | 3.078 | 3.450 | 3.725  |
| 26       | .256 | .684  | 1.315 | 1.706 | 2.056 | 2.479 | 2.779 | 3.067 | 3.435 | 3.707  |
| 27       | .256 | .684  | 1.314 | 1.703 | 2.052 | 2.473 | 2.771 | 3.057 | 3.421 | 3.690  |
| 28       | .256 | .683  | 1.313 | 1.701 | 2.048 | 2.467 | 2.763 | 3.047 | 3.408 | 3.874  |
| 29       | .256 | .683  | 1.311 | 1.699 | 2.045 | 2.462 | 2.756 | 3.038 | 3.396 | 3.659  |
| 30       | .256 | .683  | 1.310 | 1.697 | 2.042 | 2.457 | 2.750 | 3.030 | 3.385 | 3.646  |
| 40       | .255 | .681  | 1.303 | 1.684 | 2.021 | 2.423 | 2.504 | 2.971 | 3.307 | 3.551  |
| 60       | .254 | .679  | 1.296 | 1.671 | 2.000 | 2.390 | 2.660 | 2.915 | 3.232 | 3.460  |
| 120      | .254 | .677  | 1.289 | 1.658 | 1.980 | 2.385 | 2.617 | 2.860 | 3.160 | 3.373  |
| infini   | .253 | .674  | 1.282 | 1.645 | 1.960 | 2.326 | 2.576 | 2.807 | 3.090 | 3.291  |

v: degré de liberté

$\alpha$ : le risque (%)

# *Bibliographie*

## ***BIBLIOGRAPHIE***

---

- [1] : **R. PERRIN et J.P. SCHARFE**  
Chimie industrielle  
Volume 2 - Edition Masson - Paris.1995.
- [2] : **C.E. CHITOUR**  
Physico-chimie des surfaces  
Volume 1 - Edition OPU - Alger.1992.
- [3] : **Harold. A. WITTCOFF, Bryan G. REUBEN**  
Industriel organic chemicals in perspective  
Part II - Technology formulation and use -  
Edition John Wiley and sons - New york.1980.
- [4] : **PUISLEUX et M. SEILLER**  
Agent de surface et émulsion  
Edition technique et documentation - Paris..
- [5] : **Lucien MARCOU**  
Agent de surface  
Technique de 1983 l'ingénieur A7610 (1992)
- [6] : **Karl WINNACER et Leopold KÜCHLER**  
Chimie organique  
Volume VII - Edition Eyrolles - Paris.1968.
- [7] : **Güter JACOBI et Albercht IOHR**  
Detergen 5 and textiles washing  
Edition VCH publishers - Weinhem.1987.
- [8] : **Lucien MARCOU**  
La détergence  
Technique de l'ingénieur A7620.1992.

- [9] : **Marschall SITTIG**  
Detergent manufacture including Zeolithe buiders and other new materiels  
Edition NDC New Jersey.1979.
- [10] : **A. DAVIDSON et B.M. MILDWIDSKEY**  
Synthetics detergents  
Edition Leonard HILL Londres.1972.
- [11] : **BENAZOU et LOUZRI**  
Application du modèle experimental de Plackett-Burman et de la programmation  
linéaire à l'optimisation d'une poudre à laver ménagère  
Projet de Fin d'Etudes dirigé par C.E. CHITOUR et T. Ahmed Zaid. ENP.1993.
- [12] : Les détergents synthétiques.  
Article ATOCHEM (1989)
- [13] : **WESSALITH.**  
Article DEGUSSA (source ENAD de Regaia).
- [14] : **BENZAGHOU et GUELAI**  
Optimisation de la formulation d'un détergent liquide pour machine à laver.  
Projet de Fin d'Etudes dirigé par C.E. CHITOUR et T. Ahmed Zaid. ENP.1995.
- [15] : **MOSSAOUI et SACI**  
Optimisation des formulations d'un détergent liquide  
Projet de Fin d'Etudes dirigé par C.E. CHITOUR et T. Ahmed Zaid. ENP.1994.
- [16] : **R. PERRIN et J.P. SCHARF**  
Chimie industrielle.  
Volume 1 - Edition Masson - Paris.1995.
- [17] : Optimisation et plans d'expériences.  
Article conservatoire national des arts et matières CNAM.1995.
- [18] : **D. BENOIST**  
Notion sur les plans d'expériences.  
Edition technique - Paris.1974.

- [19] : **KAVANACH KVCHAN.**  
Application of Plackett-Burman design and linear programming to light-duty liquid detergent formulation.  
Journal of American Oil Chemists - volume 69, Victoria. 1992.
- [20] : Spécification matières premières.  
Entreprise nationale des détergents et produits d'entretien.  
ENAD - Sour-El-Ghozlane. 1989.
- [21] : **HAKEM et TERRICHE**  
Contribution à l'étude de l'influence des différents caractérisants d'un agent tensio-actif  
Projet de Fin d'Etudes dirigé par C.E. CHITOUR et T. Ahmed Zaid. ENP. 1992.
- [22] : **BENAZOU et LOUZRI**  
Formulation d'un détergent liquide. Optimisation.  
Journal de la société chimique de Tunisie. Volume III, n°11 juin. 1996.
- [23] : Logiciel pour optimisation "STORM".
- [24] : Logiciel de regression linéaire multiple "TPS".

## ملخص :

الهدف من بحثنا هذا هو تعويض ثلاثي فسفور الصوديوم بالزيوليث في مسحوق تنظيف. بتطبيق النموذج التجريبي لبلاكيت - بورمان نصل إلى تحديد المركبات التي تؤثر على ستة خصائص لمسحوق تنظيف. ثم بتطبيق الانحدار الخطي المتعدد و البرمجة الخطية نتحصل على تركيب أمثل لهذا المسحوق.

يتم تقييم مدى تأثير تغيرات أسعار المواد الأولية (المركبات) على تكلفة المسحوق الأمثل.

## Résumé :

Le but de notre recherche est de pouvoir substituer le triphosphate par la Zeolithe dans une poudre détergente.

Le modèle expérimental de Plackett-Burman est appliqué à cette formulation, afin de déterminer lesquels des huit composés entrant dans la formulation, affectent les six propriétés étudiées.

La régression linéaire multiple et la programmation linéaire sont ensuite appliquées pour obtenir la formule optimale.

Une analyse post-optimale permet d'évaluer la sensibilité du coût de cette formule vis-à-vis des variations des prix des composés (matières premières).

## Abstract :

The aim of our research is to substitut the triphosphate by Zeolithes in a detergent powder.

Plackett-Burman experimental design is applied to powder detergent.

Formulation to determine wich components will affect 6 different properties of the formulation.

Regression analysis and linear programming are applied to obtain optimal formulation.

Sensitivity analysis would then evaluate how components (Raw matrial) prices will influence detergent optimal formulation cost.