

7/95

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

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

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

الجامعة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

OPTIMISATION DE LA FORMULATION
D'UN DETERGENT POUR MACHINE
A LAVER

Proposé par :

Pr C.E. CHITOUR

Etudié par :

Melle N.BENZAGHOU
Melle N.GUELAÏ

Dirigé par :

Pr C.E. CHITOUR
Mr T. AHMED ZAÏD

PROMOTION
Juillet 1995

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

*Ce travail entre dans le cadre des Activités du
Laboratoire de Valorisation des Energies
Fossiles, dirigé par le Professeur
C. E. CHITOUR.*

بتطبيق التصميم التجريبي لبلاكيت - بومان نصل الى
تحديد المركبات التي تؤثر على ستة خصائص لمسحوق
تنظيف مستعمل لآلة غسيل. ثم بتطبيق الإحذار
الخطي المتعدد والبرمجة الخطية نتحصل على تركيب
أمثل لهذا المسحوق
نتم تقييم مدى تأثير تغيرات أسعار المواد الأولية
(المركبات) على تكلفة المسحوق الأمثل .

RESUME

LE MODELE EXPERIMENTAL DE PLACKETT-BURMAN EST APPLIQUE A LA FORMULATION D'UN DETERGENT POUR MACHINE A LAVER, AFIN DE DETERMINER LESQUELS DES 9 COMPOSÉS ENTRANT DANS LA FORMULATION, AFFECTENT LES 6 PROPRIETES ETUDIÉES.

LA REGRESSION LINÉAIRE MULTIPLE ET LA PROGRAMMATION LINEAIRE SONT ENSUITE APPLIQUÉES POUR OBTENIR LA FORMULE OPTIMALE.

UNE ANALYSE POST-OPTIMALE PERMET D'EVALUER LA SENSIBILITE DU COUT DE CETTE FORMULE VIS-À-VIS DES VARIATIONS DES PRIX DES COMPOSÉS (MATIÈRES PREMIÈRES).

ABSTRACT:

PLACKETT-BURMAN EXPERIMENTAL DESIGN IS APPLIED TO DISHWASHING DESIGN IS APPLIED TO DISWASHER MACHINE DETERGENT. FORMULATION TO DETERMINE WICH COMPONENTS WILL AFFECT 6 DIFFRENTS PROPERTIES OF THE FORMULATION .

REGRESSION ANALYSIS AND LINEAR PROGRAMMING ARE APPLIED TO OBTAIN OPTIMAL FORMULATION.

SENSITIVITY ANALISYS WOULD THEN EVALUATE HOW COMPONENTS (RAW MATERIAL) PRICES WILL INFLUENCE DETERGENT OPTIMAL FORMULATION COST.

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. Puisse-t-il trouver ici l'expression de notre profond respect et notre infinie reconnaissance.

Nous remercions Monsieur T. AHMED ZAID pour son aide. Nous lui en témoignons notre gratitude.

Nos remerciements vont également à Monsieur H. NEKKACHE qui a bien voulu nous dispenser ses conseils.

Nous remercions :

- ❖ Madame F. MOHELLEBI
- ❖ Monsieur M. BENNIDIR
- ❖ Monsieur HADJOU DJ
- ❖ Monsieur A. RAHIM

qui ont bien voulu examiner ce travail.

Nous tenons également à remercier Madame D. YOUYOU et Madame M. BOUZOURENE pour la saisie et la mise en forme.

DEDICACES

A MES PARENTS QUI ONT DU
SUPPORTER MES SAUTES
D'HUMEUR.

A MES FRERES

A MA FAMILLE

A MES AMIS

NEDJMA

~~~~~

POUR MON PAYS MEURTRI  
QUE REVIENNE LA PAIX.

NAIMA

## SOMMAIRE

|                                                                                  | PAGE |
|----------------------------------------------------------------------------------|------|
| INTRODUCTION                                                                     | 1    |
| HISTORIQUE                                                                       | 3    |
| <u>PARTIE THEORIQUE</u>                                                          |      |
| I / DETERGENCE :                                                                 | 7    |
| I.1 / Notion de tension superficielle                                            | 7    |
| I.2 / Structure d'un tensio-actif                                                | 8    |
| I.2.1/ La B.H.L.                                                                 | 8    |
| I.3 / Propriétés d'un tensio-actif                                               | 14   |
| I.3.1/ Les micelles                                                              | 19   |
| I.3.2/ La concentration micellaire critique                                      | 19   |
| I.3.3/ Travail d'adhésion et travail de cohésion                                 | 21   |
| I.4/ Mécanisme de la détergence                                                  | 26   |
| I.4.1/ Le processus de lavage                                                    | 26   |
| I.4.2/ Types de salissures                                                       | 31   |
| I.5/ La redéposition                                                             | 33   |
| II / LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES SPECIFIQUES AUX<br>AUX AGENTS DE SURFACE : | 34   |
| II.1 / Propriété liée à l'interface solution-Air                                 | 34   |

|                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------|----|
| II.1.1/ Le pouvoir moussant                                      | 34 |
| II.2 / Propriété liée à l'interface solution-solvant             | 35 |
| II.2.1/ Pouvoir émulsionnant                                     | 35 |
| II.3 / Propriétés liées à l'interface solution solide            | 36 |
| II.3.1/ Pouvoir mouillant                                        | 36 |
| II.3.2/ Pouvoir dispersant                                       | 36 |
| II.3.3/ Le pouvoir détergent                                     | 37 |
| <br>                                                             |    |
| III/ FORMULATION GENERALE D'UN DETERGENT<br>EN POUDRE POUR TISSU | 39 |
| III.1 / Matières tensio-actives                                  | 41 |
| III.1.1/ Matières actives anioniques                             | 42 |
| III.1.2/ Matière active non-ionique                              | 43 |
| III.1.3/ Matières actives cationique                             | 44 |
| <br>                                                             |    |
| III.2 / Adjuvants actifs ou builders                             | 44 |
| III.2.1/ Tripolyphosphates de Soduim (STPP) :                    | 45 |
| III.2.2/ Silicates de sodium                                     | 46 |
| <br>                                                             |    |
| III.3 / Autres additifs                                          | 46 |
| III.3.1/ Agents de blanchiment                                   | 46 |
| III.3.2/ Enzymes                                                 | 47 |
| III.3.3/ Carboxyméthyl cellulose                                 | 48 |
| III.3.4/ Azurant optique                                         | 48 |
| III.3.5/ Toluène sulfonate de sodium (TSS)                       | 49 |
| III.3.6/ Colorants et parfums                                    | 49 |
| III.3.7/ Adoucissants                                            | 49 |
| <br>                                                             |    |
| IV/ Conditions de nettoyage :                                    | 50 |

|                                               |    |
|-----------------------------------------------|----|
| V/ Applications speciales des tensio-actifs   | 51 |
| V.1 / Flottation des minerais                 | 51 |
| V.2/ Lubrification                            | 51 |
| V.3/ Applications en cosmétique :             | 52 |
| V.4/ Applications dans l'industrie pétrolière | 52 |
| V.5/ Applications aux industries du bâtiment  | 52 |
| V.6/ Application en Agriculture               | 52 |
| V.7/ Application en papéterie                 | 52 |

### PLAN EXPERIMENTAL

|                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------|----|
| I/ NOTION SUR LES PLANS D'EXPERIENCE                                | 53 |
| I.1/ Utilisation du plan factoriel                                  | 53 |
| I.2/ Les plans multifactoriels                                      | 54 |
| II/ CONSTRUCTION DU MODELE EXPERIMENTAL<br>PLACKETT-BURMAN          | 54 |
| III/ EXPLOITATION DES RESULTATS                                     | 57 |
| III.1/ Calcul de l'effet d'un facteur                               | 57 |
| III.2/ Calcul de la variance des effets                             | 58 |
| III.3/ Calcul d'erreur standard d'un effet                          | 58 |
| III.4/ Signifiante d'un effet                                       | 59 |
| IV / Les applications du modèle expérimental de<br>Plackett-Burman  | 60 |
| IV.1/ Dans la salinisation des silicates                            | 60 |
| IV.2/ La formulation d'un détergent liquide                         | 60 |
| IV.3/ Les conditions de travail optimales dans la<br>potentiométrie | 60 |
| IV.4/ Conductivité hydraulique                                      | 61 |
| IV.5 / Caractérisation de polymères                                 | 61 |

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| IV.6/ Recyclage des déchets calcinés | 61 |
| IV.7/ Industrie métallurgique        | 62 |
| IV.8/ Corrosion des métaux et aciers | 62 |

### PARTIE EXPERIMENTALE

|                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------|----|
| I/ Composés choisis                                            | 64 |
| II/ Propriétés étudiées :                                      | 67 |
| II.1/ Hauteur de la mousse                                     | 67 |
| II.2/ Stabilité de la mousse                                   | 67 |
| II.3/ Alcalinité                                               | 67 |
| II.4/ Pouvoir détergent vis à vis des articles textiles        | 68 |
| II.5/ Pouvoir séquestrant                                      | 69 |
| III/ Préparation des formules                                  | 70 |
| IV / RESULTATS EXPERIMENTAUX                                   | 72 |
| IV.1/ Hauteur de la mousse                                     | 72 |
| IV.2/ Stabilité de la mousse                                   | 75 |
| IV.3/ Alcalinité                                               | 76 |
| IV.4/ Pouvoir détergent vis à vis des articles textiles (PDVT) | 77 |
| IV.4.1/ Tache de sauce-tomate (P D V A T S T)                  | 77 |
| IV.4.2/ Tache de Café (P D V A T C)                            | 79 |
| IV.5/ Pouvoir séquestrant                                      | 80 |
| INTERPRETATION DES RESULTATS                                   | 82 |
| Etude des propriétés de deux poudres commerciales              | 85 |

PARTIE MODELISATION

|                                                        |    |
|--------------------------------------------------------|----|
| 1/ Hauteur de la mousse :                              | 87 |
| 2/ Stabilité de la hauteur de la mousse (SM) :         | 87 |
| 3/ Alcalinité (Alc) :                                  | 88 |
| 4/ Pouvoir séquestrant :                               | 88 |
| 5/ Pouvoir détergent vis à vis des articles textiles   | 89 |
| Tache de tomate :                                      |    |
| 6/ Pouvoir détergent vis à vis des articles textiles : | 89 |
| Tache de café :                                        |    |

|                     |    |
|---------------------|----|
| <u>OPTIMISATION</u> | 90 |
|---------------------|----|

|                              |    |
|------------------------------|----|
| <u>ANALYSE POST-OPTIMALE</u> | 92 |
|------------------------------|----|

|                   |    |
|-------------------|----|
| <u>CONCLUSION</u> | 95 |
|-------------------|----|

|                 |    |
|-----------------|----|
| <u>ANNEXE 1</u> | 97 |
|-----------------|----|

|                 |    |
|-----------------|----|
| <u>ANNEXE 2</u> | 98 |
|-----------------|----|

|                      |  |
|----------------------|--|
| <u>BIBLIOGRAPHIE</u> |  |
|----------------------|--|

**INTRODUCTION**

## INTRODUCTION

La branche commerciale de l'industrie des détergents présente un aspect caractéristique lié au fait que le prix de revient des produits à lancer doit être faible et qu'ils doivent être vendus au public à des prix raisonnables ; l'opération ne peut être rentable qu'à grande échelle.

Pendant longtemps le développement dans ce domaine était basé sur l'empirisme, ce n'est que très récemment qu'il fait l'objet de vraies recherches scientifiques.

Une meilleure connaissance des phénomènes de surface et des agents tensio-actifs ainsi que l'introduction de nouveaux composés ont permis une amélioration certaine des poudres à laver.

Le dilemme auquel est confronté l'industriel est la fabrication d'un produit qui réponde aux exigences de qualité à des prix de revient aussi faibles que possible.

Ce présent travail se propose d'apporter des éléments de réponse à ce dilemme.

La démarche adoptée est basée sur le modèle expérimental de Plackett-Burman. Ce dernier présente des avantages certains, en ce sens qu'il permet de réduire le nombre d'expérience et d'économiser les produits.



L'analyse statistique des résultats expérimentaux facilite la mise en équation des principales propriétés. Celles-ci représentent les contraintes du programme linéaire dont l'objectif est de minimiser le coût de mise en oeuvre.

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.

**HISTORIQUE**

## HISTORIQUE :

De tout temps, un des soucis des hommes a été l'élimination des salissures, tant sur leurs corps que sur leurs vêtements.

Déjà les sociétés primitives nettoyaient leurs habits près des cours d'eau en les battant contre les rochers.

Le savon a été durant des siècles le seul détergent connu. L'origine du mot détergent vient du latin "tergere" : nettoyer.

La première mention du savon est faite sur une tablette d'argile sumérienne-2500 ans avant J.C- qui décrit la fabrication du savon à partir de l'huile. Une description très voisine se trouve sur un papyrus Egyptien du XV<sup>ème</sup> siècle avant J.C.

Les romains utilisaient comme détergent le suc de la saponaire qui contient un suc assez actif la saponine. Pendant 3000 ans le savon était considéré et utilisé plus comme cosmétique que comme détergent. Plus proche de nous, Pline le vieux a décrit le savon dans le livre XVII de son histoire naturelle.

Du IX<sup>ème</sup> au XIV<sup>ème</sup> siècle le Centre du négoce du savon fut Marseille. Les savonniers ne sont apparus en Angleterre qu'au XIII<sup>ème</sup> siècle. A cette époque l'utilisation du savon était encore chose rare. Pour preuve, on dit que la reine Elizabeth 1<sup>ère</sup> (1533-1603) ne prenait de bain qu'une fois par mois. En 1672, quand un allemand A. LEO envoya à une certaine Lady Von Schlëinitz un morceau de savon d'Italie, il prit soin d'y joindre le mode d'emploi !!.

Il a fallu attendre la 1<sup>ère</sup> révolution technologique dans le domaine de la détergence (la découverte d'un



procédé de fabrication du carbonate de sodium et de soude par Leblanc en 1791) pour que la fabrication du savon devienne industrielle.

La première poudre à laver le linge à base de savon fut mise sur le marché à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle : elle fut suivie au début du 20<sup>ème</sup> siècle par des formulations contenant en plus, du Carbonate et des Silicates de Sodium.

1907 vit la naissance de la marque "Persil" contenant un agent de blanchiment : le perborate de sodium.

Les vrais détergents de synthèse sont nés pendant la seconde guerre mondiale aux Etats-Unis où de grandes sociétés mirent au point les alkyl-benzène sulfonate, produit de sulfonation de condensât du tétramère de propylène sur le benzène. Ce tétrapropyl benzène sulfonate a été la matière active de base des premiers détergents modernes.

Les poudres à laver eurent un développement très rapide qui suivit celui des machines à laver. Ce développement du parc des machines à laver provoqua une évolution des poudres détergentes vers des produits dits à mousse contrôlée contenant du savon (jouant le rôle d'anti-mousse).

Le grand bouleversement dans le marché des détergents en poudre eût lieu entre 1967 et 1970. Le développement des poudres à laver fut tel que la teneur en agent actif de certaines rivières atteignit des concentrations suffisantes pour provoquer l'apparition de mousses persistantes et gênantes.

Les détergents furent les révélateurs de la pollution des eaux et la première contrainte subie par le marché, vint de l'environnement.

Au début des années soixante, les producteurs américains de détergents commencèrent à changer de matière active pour la formulation des poudres à laver et remplacer le tétrapropyl benzène sulfonate de sodium par un produit biodégradable.

Ce fut la première fois qu'un changement aussi important n'était pas lié à une performance ou à un intérêt financier, mais à la protection de l'environnement.

Les études effectuées sur la biodégradabilité des alkyl benzène sulfonate ont montré que ces produits étaient d'autant plus difficiles à dégrader que leur chaîne latérale était plus ramifiée. Le tétraprolyl benzène sulfonate, dont la chaîne est fortement ramifiée a été remplacée par du dodécylbenzène sulfonate à chaîne latérale linéaire rapidement biodégradable. Actuellement seuls ces alkylbenzène linéaires sont autorisés, dans la majorité des états, pour la formulation de produits détergents.



|                         | Persil<br>(Henkel 1907)                       | Poudre<br>à laver<br>(1957)                            | Poudre à<br>mousse<br>contrôlée<br>(1970)               | Poudre sans<br>phosphate<br>(1975)                                                          | Liquide sans<br>phosphate<br>(1975)                                          | Poudres aux zéolites(1984-1994)                                   |
|-------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Tensio-actifs           | Savon (acide gras huile d'olive), 42.5%       | Alkylbenzenesulfonate, 14-18%                          | Ethoxysulfate d'alcool linéaire, 15%                    | Ethoxysulfate d'alcool, 24%<br>Alkylbenzene sulfonate linéaire, 24%<br>Sulfate d'alcool, 4% | Sel d'ammonium d'ethoxysulfate d'alcool, <10%<br>Alkylbenzenesulfonate, <10% | LABSNa, (0-14%)<br>Savon, (0-8%)<br>Alcool gras ethoxylés, (2-6%) |
| Adjuvant (builder)      | Carbonate de Na, 15%<br>Silicate de Na, 21.3% | Tripolyphosphate de Na, 30-45%<br>Silicate de Na, 5-9% | Tripolyphosphate de Na, 15%<br>Pyrophosphate de Na, 10% | Carbonate de Na, 10-29%<br>Silicate de Na, 10-24%                                           |                                                                              | Zéolithes, 0-30%<br>EDTA, 0-32%                                   |
| Agent de blanchiment    | Percarbonate de Na, 21.2%                     | Perborate de Na, 15-20%                                | Perborate de Na, 10%                                    | Carbonate de Na, 10-29%                                                                     |                                                                              | Perborate de Na, 0-30%                                            |
| Charge                  |                                               | Eau, 8-14%<br>Sulfate de Na, qsp100                    | Sulfate de Na, 35%                                      | Silicate de Na, 10-24%                                                                      |                                                                              | Sulfate de Na, 4-45%<br>Eau, 4-20%                                |
| Stabilisateur de mousse |                                               | Acide ethanolamide laurique, 1-2%                      | Sulfonate p-toluène de Na, 2-3%                         | Acétate Na, 5-9%                                                                            | Acide ethanolamide laurique <5%                                              |                                                                   |
| Agent anti-redéposition |                                               | Carboxymethyl cellulose Na, 0.5-1%                     | Carboxymethyl cellulose Na, 0.5-1%                      | Carboxymethyl cellulose Na, 0.5-1%                                                          |                                                                              | Carboxymethyl cellulose Na, 0-2%                                  |

**Tableau 1.**  
**Evolution des Formulations de Détergents.**

**PARTIE THEORIQUE**



## PARTIE THEORIQUE

### I/ DETERGENCE :

#### I.1/ NOTION DE TENSION SUPERFICIELLE

On ne peut parler de tension superficielle avant d'avoir défini l'énergie libre superficielle qui est la quantité de travail qu'il a fallu dépenser, à température et pression constantes, pour créer toute sa surface. Pour pouvoir évaluer cette énergie libre de surface, il faut provoquer des déformations, déplaçant et répartissant les molécules ou les atomes entre l'intérieur du corps et sa surface. Cette déformation ne peut être conçue que dans le cas d'un liquide.

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.

En effet, une molécule en surface n'a pas l'environnement symétrique dont elle bénéficie au sein de la phase liquide. Son énergie est plus grande à cause de la modification des forces de cohésion dans la région superficielle. Il en résulte qu'il faut fournir de l'énergie pour augmenter la surface d'un liquide [1]

La tension superficielle est donnée par la relation :

$$\sigma = \left[ \frac{dG}{dS} \right]_{T,P}$$



## I.2 / STRUCTURE D'UN TENSIO-ACTIF

Certains produits ont une affinité naturelle pour l'eau: sucres, glycérols, glycols. Il sont dits hydrophiles. D'autres produits ont une affinité naturelle pour les solvants apolaires : hydrocarbures, huiles. Il sont dits : hydrophobes ou lipophiles.

Tous les tensio-actifs ont une même structure consistant en une partie hydrophile et une partie hydrophobe (lipophile), ils sont dits: amphiphiles.[2]

Ils sont représentés par la Figure 1.

### I.2.1/ La B.H.L.

Pendant longtemps, le but des spécialistes en tensio-actifs a été de trouver une méthode permettant de corréler la structure de la molécule du tensio-actif avec son activité de surface, et cela à travers une relation quantitative qui faciliterait le choix du produit à utiliser.

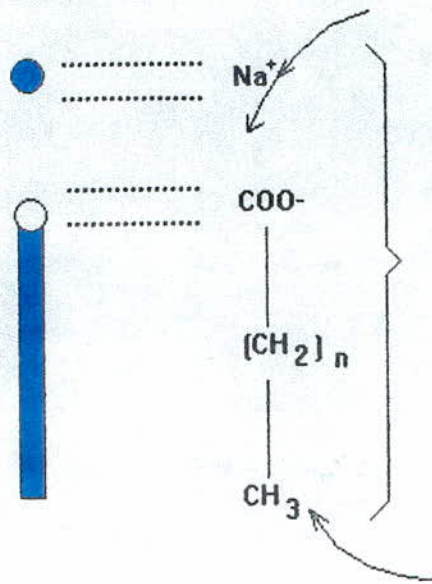


FIG 1: STRUCTURE D'UN TENSIO-ACTIF



GRIFFIN a développé la notion de BHL : **Balance Hydrophile Lipophile**. Elle est définie comme étant le rapport des forces relatives entre le groupement Lipophile (la chaîne Hydrocarbonée), et le groupement Hydrophile (le groupement fonctionnel). Elle sera d'autant plus élevée que le groupement Hydrophile est fort par rapport au groupement Lipophile

GRIFFIN propose de calculer la BHL d'un tensio-actif à partir de sa structure chimique. Pour cela un certain nombre de formules empiriques est employé, donnant sa valeur sur une échelle arbitraire de 0 à 20.

Les valeurs élevées de la BHL correspondent aux tensio-actifs Hydrophiles qui possèdent une grande solubilité dans l'eau et agissent comme détergents et agents stabilisants pour les émulsions : huile/eau.

Pour de faibles valeur de la BHL, les tensio-actifs ont une faible solubilité dans l'eau. Ils agissent comme des agents solubilisants de l'eau dans l'huile et comme des agents stabilisants dans les émulsions eau/huile.

Pour les tensio-actifs non ioniques, ayant un groupe solubilisant, Polyoxyéthylène, la BHL est donnée par la formule :

$$\text{BHL} : \% \text{ molaire du groupement Hydrophile} / 5$$

Le tableau 2 donne quelques valeurs de BHL de tensio-actifs anioniques.

| TENSIO-ACTIF                       | BHL  |
|------------------------------------|------|
| Propylène Glycol Monostéarate      | 3.4  |
| Glycérol Monostéarate              | 3.8  |
| Polyoxyéthylène (2) Cétylether     | 5.3  |
| Diéthylène Glycol Monolaurate      | 6.1  |
| Polyoxyéthylène (10) Cétylether    | 12.9 |
| Polyoxyéthylène (20) Cétylether    | 15.7 |
| Polyoxyéthylène (6) Tridécylether  | 11.4 |
| Polyoxyéthylène (12) Tridécylether | 14.5 |
| Polyoxyéthylène (15) Tridécylether | 15.4 |

Tableau - 2 -

Valeurs de BHL de tensio-actifs [3]

Pour les esters d'acide gras d'alcool Polyhydrique comme le Monostéarate Glycérol, la relation de BHL est :

$$BHL = 20 (1-S/A)$$

S : nombre de saponification.

A : nombre d'acide.

Davies et Rideal ont suggéré un calcul de la BHL basé sur la méthode de contribution de groupe suivant la formule :

$$BHL = 7 + \sum(\text{BHL groupements hydrophiles}) - \sum(\text{BHL groupements hydrophobes})$$

Quelques valeurs de BHL de certains groupes établies par Davies et Rideal sont données par le tableau suivant :



| GROUPEMENT                                              | BHL     |
|---------------------------------------------------------|---------|
| <u>Hydrophile :</u>                                     |         |
| - SO <sub>4</sub> Na                                    | 38.7    |
| - COOK                                                  | 21.1    |
| - COONa                                                 | 19.1    |
| - N (Amine tertiaire)                                   | 9.4     |
| .Ester (Cyclique)                                       | 6.8     |
| .Ester (libre)                                          | 2.4     |
| - COOH                                                  | 2.1     |
| - OH (libre)                                            | 1.9     |
| - O -                                                   | 1.3     |
| - OH                                                    | 0.5     |
| <u>Hydrophobe</u>                                       |         |
| - CH -                                                  | - 0.475 |
| - CH <sub>2</sub> -                                     | - 0.475 |
| - CH <sub>3</sub> -                                     | - 0.475 |
| - CH -                                                  | - 0.475 |
| - CF <sub>2</sub> -                                     | - 0.870 |
| - CF <sub>3</sub> -                                     | - 0.870 |
| <u>Divers</u>                                           |         |
| - (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) -                 | 0.33    |
| - (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) - |         |

Tableau 3

Valeurs de BHL de certains groupements [3]

Selon GRIFFIN les valeurs de la BHL sont additives, ainsi lorsque deux agents de surface sont mélangés, la B.H.L prend une valeur intermédiaire entre B.H.L des deux agents.[4]

$$(BHL)_m = \frac{(BHL)_a X + (BHL)_b (100-X)}{100}$$

(B.H.L)<sub>m</sub> : valeur de la B.H.L. du mélange.

(B.H.L)<sub>a</sub> : valeur de la B.H.L. du tensio-actif lipophile.

(B.H.L)<sub>b</sub> : valeur de la B.H.L. du tensio-actif hydrophile.

X : Quantité exprimée en grammes de tensio-actif lipophile.

Le calcul de la BHL est utile pour guider le formateur dans le choix du tensio-actif le plus approprié pour ses recherches.

Le tableau 4 donne aperçu des applications des tensio-actifs suivant leurs B.H.L.

| INTERVALLE B.H.L | APPLICATION        |
|------------------|--------------------|
| 3-6              | Emulsion Eau/huile |
| 7-9              | Mouillage          |
| 8-18             | Emulsion Huile/eau |
| 3-15             | Détergence         |
| 15-18            | Solubilisation     |

Tableau 4

Utilisation des tensio-actifs suivant leurs B.H.L [3]



### I.3/ PROPRIÉTÉS D'UN TENSIO-ACTIF

Les produits tensio-actifs sont doués de propriétés particulières : mis en solution dans l'eau, ils se rassemblent aux interfaces pour une raison de minimisation d'énergie. Donc au lieu de se distribuer uniformément à travers le milieu aqueux (comme c'est le cas des substances solubles dans l'eau), ils s'orientent vers la surface voir Figure 2.

Les groupements hydrophiles sont orientés dans l'eau, alors que les groupements hydrophobes sont soigneusement rangés côte à côte sur la surface.

Les ions du tensio-actif remontent rapidement à la surface, remplaçant les molécules d'eau (qui normalement lui confèrent une tension superficielle élevée).

Ainsi la tension superficielle va baisser et le système eau/détergent donnera lieu à la formation de mousses. Lorsque l'interface est la surface de contact entre deux liquides, (huile minérale et eau), les molécules se rassemblent à cette interface. La partie hydrophile de la molécule étant dans l'eau et la partie hydrophobe dans l'huile (voir Figure 3); ces molécules créent une liaison entre les deux liquides, provoquent la diminution de la tension interfaciale et facilitent la formation d'émulsions : La crème est une émulsion d'une huile dans l'eau (voir Figure 4); le beurre est un exemple d'une émulsion eau dans l'huile (voir Figure 5). [2]

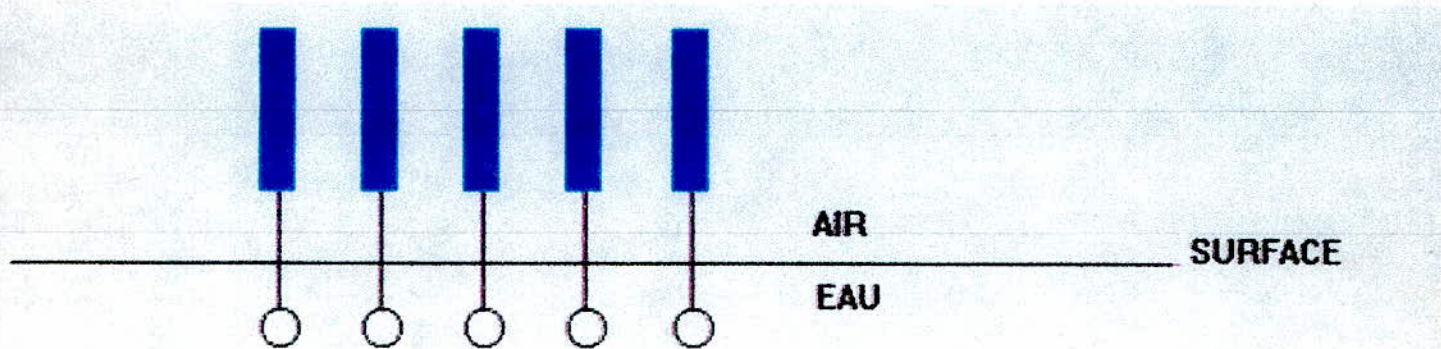


FIG 2: INTERFACE LIQUIDE VAPEUR



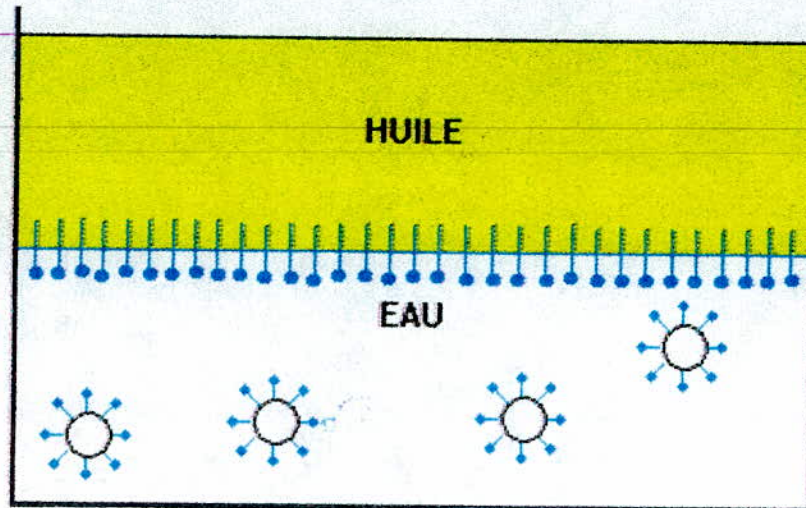


FIG 3: MELANGE EAU-HUILE TENSIO-ACTIF

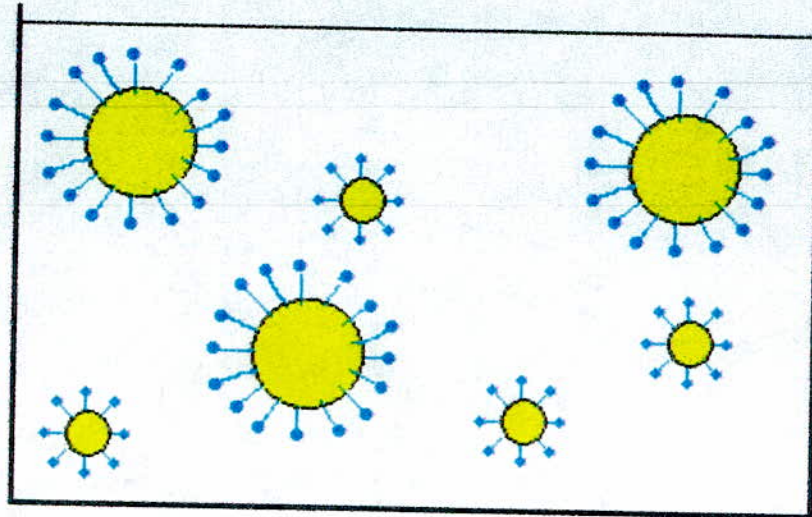


FIG 4: EMULSION HUILE DANS L'EAU

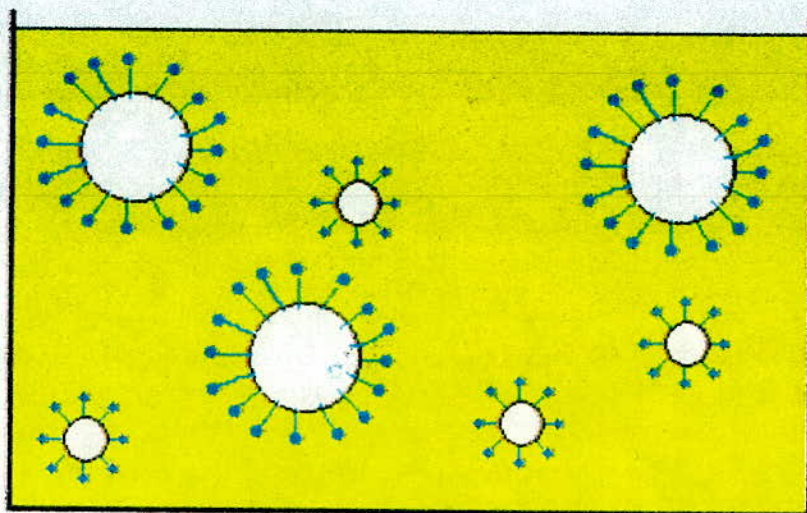


FIG 5: EMULSION EAU DANS L'HUILE



### I.3.1/ Les micelles :

Lorsque la concentration en agents de surface de la solution aqueuse est telle que les interfaces sont saturées, les molécules en excès se rassemblent au sein de la solution en petits agrégats de molécules orientées, les parties hydrophiles tournées vers l'eau et les parties hydrophobes vers l'intérieur. Ces agglomérats sont appelés : micelles (voir Figure 6). [1]

Les micelles sont suffisamment grandes pour se disperser. La solution deviendra alors opaque.

Si la solution de tensio-actif rencontre une particule d'huile, les groupements hydrophobes se dirigent à l'extérieur et forment au centre de la micelle un autre type de structure piégeant ainsi la particule d'huile. Cet effet solubilisant des tensio-actifs est la base de leurs activités.[2]

### I.3.2/ La concentration micellaire critique

A partir d'une certaine concentration les molécules de tensio-actifs, après avoir saturé les interfaces, commencent à se regrouper en micelles. Cette concentration critique pour la formation des micelles C.M.C est très importante car :

- ◆ Les propriétés tensio-actives maximales sont obtenues à partir de cette concentration; il faut donc l'atteindre.

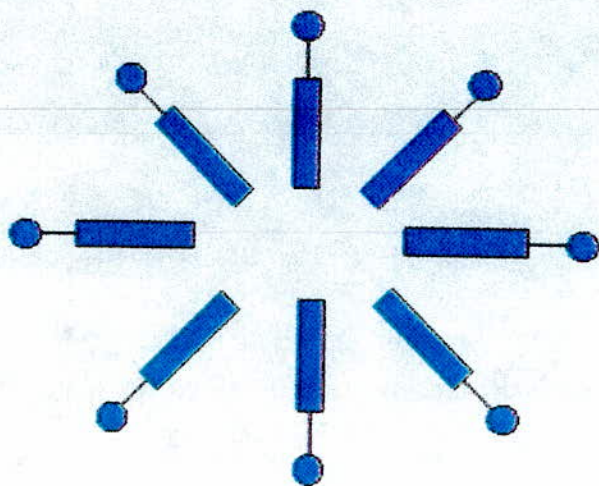


FIG 6: STRUCTURE D'UNE MICELLE



Toutes les courbes de variation des propriétés physiques des solutions de tensio-actif (conductivité, tension superficielle.. en fonction de la concentration) présentent un point singulier à cette valeur.[5]

### I.3.3/ Travail d'adhésion et travail de cohésion

L'une des principales actions d'un tensio-actif consiste à détacher la souillure de son substrat. Le tensio-actif doit se substituer à cette salissure et en provoquer l'élimination. Deux paramètres entrent en jeu :

L'énergie d'adhésion et l'énergie de cohésion.[5]

Considérons deux surfaces en contact intime, avec une interface unitaire (1cm<sup>2</sup>). S'il y a attraction entre ces deux surfaces, il faudra fournir un travail pour les séparer. La séparation d'une interface solide-liquide (S-L) donne une surface liquide-vapeur (L-V), et une autre : solide-vapeur (S-V), (voir Figure 7). [1]

Le travail d'adhésion est donné par :

$$W_{adh} = \sigma_{LV} + \sigma_{SV} - \sigma_{LS}$$

Où  $\sigma_{LV}$  : travail nécessaire à la création de l'interface (L.V)

$\sigma_{SV}$  : travail nécessaire à la création de l'interface (S.V)

$\sigma_{LS}$  : travail nécessaire à la suppression de l'interface (L.S)

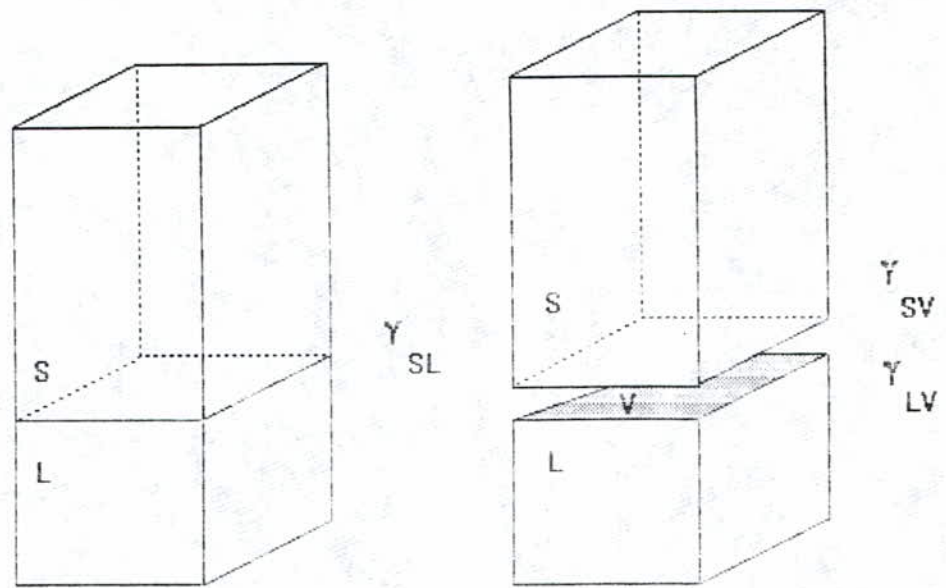


FIG 7: SEPARATION DE DEUX PHASES  
SOLIDE - LIQUIDE



De la même façon le travail de cohésion est donné par:

$$W_{\text{coh}} = 2 \sigma_{\text{LV}}$$

(Voir figure 8).

Si le travail de cohésion est élevé par rapport au travail d'adhésion, la molécule d'eau ne s'étalera pas sur le solide, et aura tendance à adopter une surface minimale.[1]

Lorsqu'une petite quantité de liquide est placée sur une surface plane, l'aspect de la goutte dépendra de la nature des forces entre les deux phases.

On définit l'angle de contact  $\theta$  comme étant l'angle formé entre les deux phases S-L. Il est donné par la relation de YOUNG (voir figure 9).

$$\sigma_{\text{SV}} = \sigma_{\text{LS}} + \sigma_{\text{LV}} \cos\theta$$

$\theta < 90^\circ$  étalement du liquide sur le solide.

Bonne mouillabilité

$\theta > 90^\circ$  liquide peu étalé sur le solide.

Faible mouillabilité



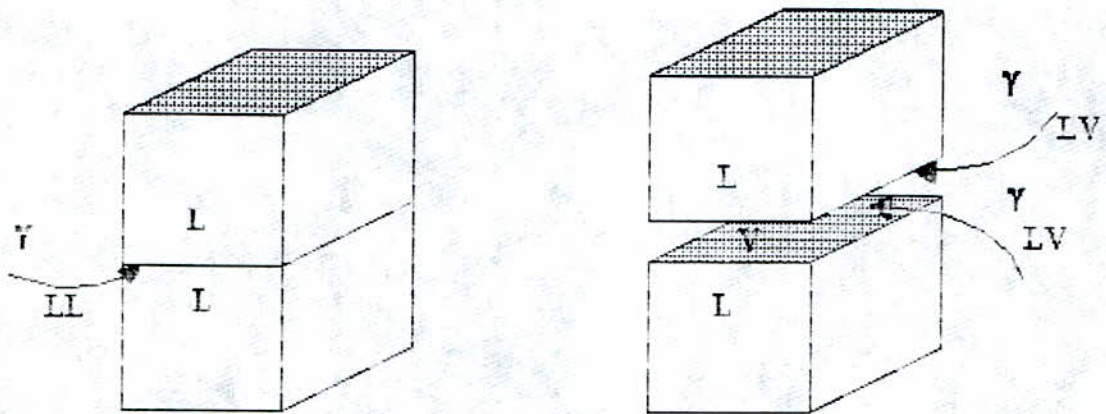
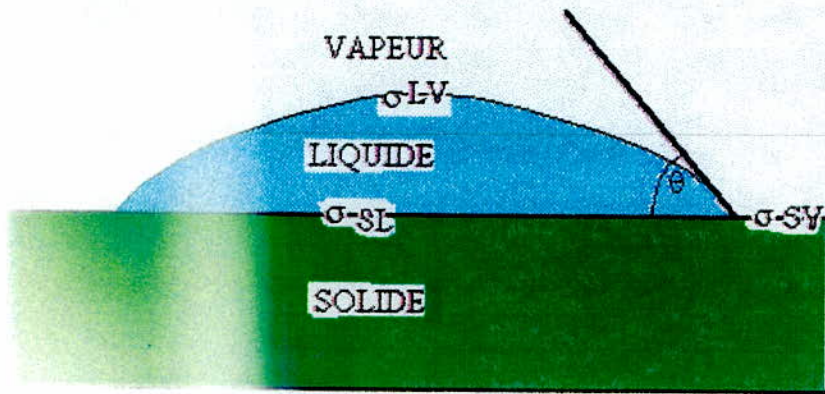


FIG 8: SEPARATION DE DEUX PHASES

LIQUIDE - LIQUIDE



SCHEMA ILLUSTRANT L'ANGLE D'ETALEMENT  
FORCES DE COHESION ET D'ADHESION



#### I.4/ MÉCANISME DE LA DÉTERGENCE

L'adsorption d'un agent de surface sur un solide est un phénomène fondamentalement important tant sur le plan scientifique que technologique. La facilité et l'énergie de cette adsorption sont très largement contrôlées par trois facteurs :

- ① La nature chimique des substances adsorbées :  
la nature du groupe hydrophile - selon qu'il soit anionique, cationique, non ionique- et celle du groupe hydrophobe : la longueur de la chaîne, le degré de ramification..
- ② La nature de la surface du solide sur laquelle le tensio-actif est adsorbé : très chargé, apolaire...
- ③ La nature de la phase liquide environnant : pH de l'eau, son contenu en électrolytes, la température, les additifs...

Un léger changement de ces facteurs peut entraîner des modifications majeures dans les caractéristiques d'adsorption du système.

##### I.4.1/ Le processus de lavage

Le lavage d'un substrat solide entraîne l'élimination d'un corps étranger non désirable de sa surface. Dans ce cas le terme détergence est restreint aux systèmes ayant les caractéristiques suivantes :

- ① Le processus de lavage est effectué dans un milieu liquide (eau)



② L'action de lavage est le résultat d'interactions interfaciales entre la salissure, le substrat et le milieu aqueux.

En détergence, (comme dans beaucoup de procédés techniques qui mettent en jeu des tensio-actifs) l'interaction entre le substrat solide et les produits dissous ou dispersés, revêt une importance fondamentale. Les tensio-actifs sont des produits qui s'adsorbent sur divers types d'interfaces grâce à leur structure amphiphile. Une telle adsorption altère les propriétés chimiques, électriques et mécaniques des diverses interfaces.

Dans le lavage de textiles, avec des tensio-actifs anioniques, l'adsorption de ces derniers sur le tissu et sur la salissure introduit des interactions électrostatiques répulsives qui tendent à réduire l'adhésion entre la salissure et la fibre, à mettre en suspension la salissure et à retarder la redéposition.[3]

Lorsque le substrat à laver est poreux (cas du linge) un premier stade est celui de la pénétration de la solution détergente dans les pores. Le caractère mouillant de la solution favorise cette pénétration, qui sans cette propriété, pourrait ne pas avoir lieu.

C'est le cas quand la paroi des pores n'est pas parfaitement hydrophile, comme pour les tissus de coton brut. Les micelles jouent un rôle dans cette pénétration: elles constituent une réserve de matière active (voir Figure 10-a), entraînée avec la solution dans ses filets les plus fins ; cette réserve évite l'épuisement du soluté au niveau du front d'avancée des filets liquides du fait de l'adsorption sur les parois des pores.



Dans un deuxième stade, le produit détergent s'adsorbe à la surface de l'impureté en tournant ses groupes hydrophiles vers l'extérieur (voir Figure 10-b); ce qui permet à la solution de s'infiltrer entre l'impureté et la surface du solide à laver, autrement dit de "décoller" l'impureté (voir Figure 10-c).

Les impuretés ainsi décollées sont émulsionnées ou tout au moins elles sont mises en suspension stable (voir Figure 10-d) elles acquièrent une charge électrique superficielle négative du fait du signe des ions qui les recouvrent et la répulsion électrostatique ainsi créée les empêche de s'amasser. Leur charge électrique interdit aussi que ces impuretés se redéposent sur le solide, dont la surface est en général chargée négativement, ou s'est chargée négativement par adsorption du détergent s'il s'agit d'un solide non hydrophile comme un objet en matière plastique. Les micelles peuvent jouer un rôle actif dans la détergence grâce à leur propriété de dissoudre les lipides en leur sein.

Un dernier stade de la détergence est l'élimination des impuretés, qui s'effectue en partie par le rinçage proprement dit, en partie par fixation de l'impureté émulsionnée ou stabilisée dans les mousses. [6]

Pour des tensio-actifs non ioniques, le mécanisme devient plus complexe. En effet la solubilisation et la répulsion stérique entre les couches de tensio-actifs adsorbés, jouent alors un rôle plus important. [3]

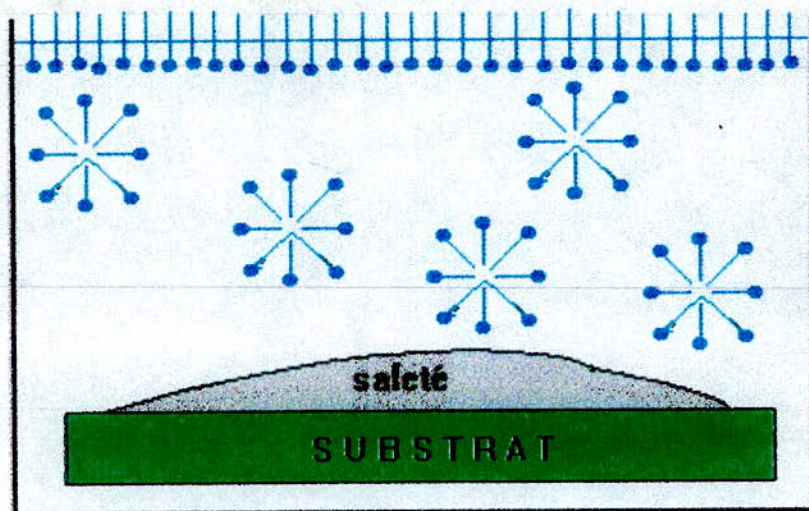


FIG 10 a: SUBSTRAT SOUILLE DANS SOLUTION DETERGENTE

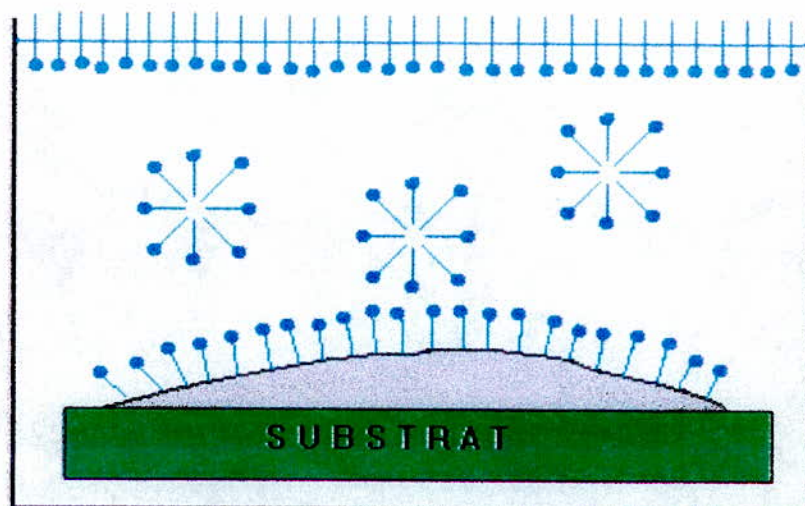


FIG 10 b: ABSORPTION DU TENSIO-ACTIF SUR LA SALISSURE



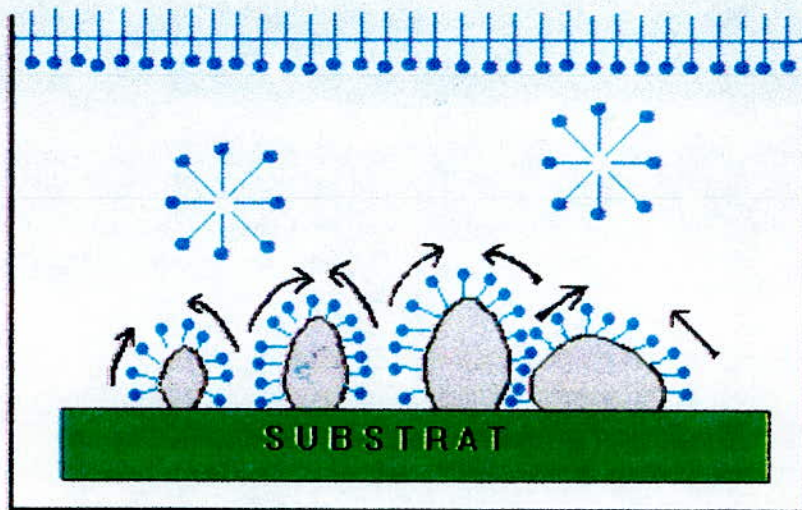


FIG 10 c: SOLUBILISATION DE LA SALISSURE PAR LES MICELLES

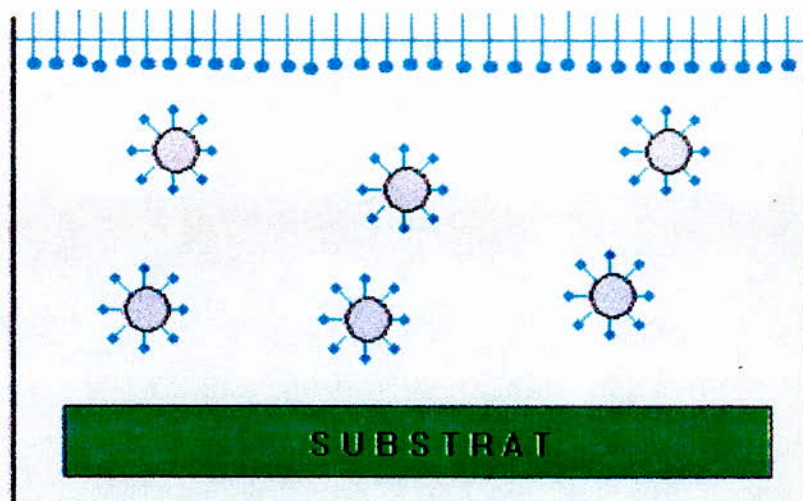


FIG 10 d: MISE EN SUSPENSION DE LA SALISSURE

#### I.4.2/ Types de salissures

En général il existe deux types de salissures incontournables en détergence :

- ◆ Les salissures liquides: corps gras (sébum), café, thé etc..
- ◆ Les particules solides : charbon, oxydes de métaux

##### a/ Elimination des salissures solides :

L'élimination des particules de salissures solides d'un substrat dans un bain de lavage aqueux implique le mouillage du substrat et de la salissure par la solution détergente. Suivie par l'adsorption du tensio-actif sur les interfaces substrat-liquide et salissure-liquide.

La présence de l'eau produit une double couche électrique sur chaque interface Solide-Liquide.

Si la salissure et le substrat sont tous deux chargés négativement, une répulsion électrostatique réduira ou éliminera les forces d'adhésion et évacuera la salissure. La présence de l'eau gonflera le substrat et réduira les interactions salissure-substrat. L'addition du tensio-actif améliorera cette opération, et une action mécanique vigoureuse est nécessaire pour la cinétique du processus.[3]



b/ Élimination d'une salissure liquide :

Il existe, généralement, deux mécanismes pour l'élimination d'une salissure liquide des surfaces :

- La solubilisation par les micelles et l'émulsification

La solubilisation du produit huileux par les micelles du tensio-actif est probablement le mécanisme le plus important (voir Figure 10-b & 10-c).

L'addition d'électrolytes peut entraîner une réduction de la tension superficielle du tensio-actif et améliorer son pouvoir mouillant.

L'addition de tensio-actif non-ionique ainsi qu'une longue chaîne d'alcool, a pour effet d'augmenter les propriétés mouillantes des agents anioniques. [3]

## 1.5/ LA REDÉPOSITION

Le processus de lavage fonctionne parfois en cycle fermé : déplacement de la salissure et sa redéposition. Cela est dû au manque de stabilité colloïdale de la salissure piégée.

Les salissures huileuses sont déplacées par solubilisation. Le processus étant thermodynamiquement stable, la redéposition est minimale sinon nulle.

Un des rôles majeurs des tensio-actifs sur les interfaces solides est de conférer un degré de stabilité colloïdale pour diviser finement les particules dans la solution aqueuse. Par l'adsorption des tensio-actifs ioniques sur les interfaces salissure-eau et substrat-eau, une double couche électrique est formée, ce qui retarde tout rapprochement entre les interfaces et évite la redéposition.

Les tensio-actifs non ioniques peuvent en principe faire le même travail en formant des barrières stériques et entropiques au niveau de la surface, cependant ce mécanisme est probablement moins efficace que les répulsions électrostatiques dans les systèmes mettant en oeuvre les tensio-actifs ioniques.[3]

La redéposition des souillures peut être empêchée par l'addition de certains composés tels que : la Carboxyméthyl cellulose, et les Silicates de Sodum ...



## II/ LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES SPECIFIQUES AUX AUX AGENTS DE SURFACE :

### II.1/ PROPRIÉTÉ LIÉE À L'INTERFACE SOLUTION-AIR

#### II.1.1/ Le pouvoir moussant

La principale propriété de l'interface solution-air est le pouvoir moussant. La mousse est un ensemble de cellules gazeuses séparées par des lames minces de liquide. Elle est formée par la juxtaposition de bulles que donne un gaz dispersé dans un liquide.

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

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

[5]

Pendant longtemps, on a considéré que la qualité d'un détergent se mesurait par la quantité de mousse qu'il formait.

Bien qu'il soit vrai que la formation de mousse n'est possible que par la diminution de la tension superficielle, la relation directe entre la diminution de la tension superficielle et l'importance du moussage n'a jamais été mise en évidence.



Il n'y a pas non plus de relation certaine entre le pouvoir moussant et les autres propriétés. [7]

Si pour certaines applications, la formation de mousse est une condition nécessaire, elle est considérée dans le cas des machines à laver comme une source de gêne et de nuisance. [8]

Les machines à laver étant de véritables générateurs de mousse, il y aurait risque d'interférer avec le niveau d'eau, de provoquer des inondations et d'entraîner des dommages irréversibles sur les pompes et les systèmes électriques des machines.

Pour toutes ces raisons, des contrôleurs de mousse sont additionnés. Ces produits anti-mousse sont susceptibles de se rassembler aux interfaces et d'y désorganiser les films superficiels ; les plus courants sont les alcools légers, des esters, des huiles, des silicones. [5]

## II.2/ PROPRIÉTÉ LIÉE À L'INTERFACE SOLUTION-SOLVANT

### II.2.1/ Pouvoir émulsionnant

L'émulsion est une suspension de particules liquides au sein d'une autre phase liquide non miscible. La phase dispersée ou en suspension est à l'état de particules dont les dimensions peuvent varier entre des limites très larges. Ce sont des systèmes thermodynamiquement instables.

Le pouvoir émulsionnant est l'aptitude d'un agent de surface à faciliter la formation d'une émulsion.[5]

## II.3/ PROPRIÉTÉS LIÉES 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.

Lorsque le solide à mouiller est une surface lisse, le pouvoir mouillant est directement fonction de la tension d'adhésion.

En fait le terme pouvoir mouillant est réservé aux structures tourmentées comme celles du coton ou de la laine.

Le pouvoir mouillant est lié à :

- ❖ La tension superficielle
- ❖ La viscosité de la solution
- ❖ La vitesse de formation des couches d'adsorption
- ❖ La mobilité des molécules en solution [5]

### II.3.2/ Pouvoir dispersant

Le pouvoir dispersant est utilisé pour désigner la propriété que possèdent certains agents de surface à maintenir des particules solides en suspension dans un liquide.

De ce fait, ces produits étant adsorbés à la surface des particules solides grâce à leur tension d'adhésion empêchent l'agglomération de celles-ci ou séparent les particules déjà agglomérées.



La tendance à la floculation est d'autant plus grande que le caractère hydrophile ou hydrophobe des particules solides est opposé à celui du liquide ; les pigments hydrophiles floculent en milieu solvant ; les pigments hydrophobes floculent en milieu aqueux. Les agents de surface sont utilisés pour modifier ce caractère hydrophile ou hydrophobe des particules en s'y adsorbant.[5]

### II.3.3/ Le pouvoir détergent

Le pouvoir détergent d'un agent de surface renseigne sur l'aptitude à détacher d'un support les produits qui le souillent et à les maintenir en dispersion.

Le pouvoir détergent est la résultante des propriétés des agents de surface c'est-à-dire :

- de la tension d'adhésion vis à vis du support, qui doit être supérieure à celle de la salissure vis à vis de ce même support afin de permettre à l'agent de surface de la remplacer.
- du pouvoir émulsionnant qui maintient les salissures grasses en émulsion
- du pouvoir dispersant qui maintient les salissures solides en suspension [5]

Outre le genre et la quantité de combinaisons à activité interfaciale, beaucoup d'autres facteurs ont une influence sur le phénomène de lavage :



Ce sont l'importance et la composition des souillures la nature du textile, les électrolytes contenus dans le bain et la valeur du pH. [7]

Enfin la température de lavage, la durée et l'importance des efforts mécaniques ont un effet important. Ceux-ci ne servent pas seulement à décoller les saletés grasses du tissu : ils contribuent aussi à les réduire en fines gouttelettes et à disperser ces dernières dans le bain de façon qu'elles n'aient pas la possibilité de refusionner et de salir à nouveau le linge. En fin de compte, on obtient une émulsion stable de gouttelettes de moins d'un micromètre qui sont évacuées avec l'eau de lavage. [9]

L'examen et l'évaluation de la qualité de détergence se font à l'aide de tissus salis artificiellement. Les tissus soumis à ce test sont lavés à l'aide de machines de lavage de laboratoire parmi lesquelles notamment la laveuse Launder-Ometer.

L'interprétation des essais de lavage se fait par la mesure du degré de blancheur à l'aide d'un leucomètre. [7]

### III/ FORMULATION GENERALE D'UN DETERGENT EN POUDRE POUR TISSU

Le marché des détergents pour le lavage du linge est en évolution permanente : évolution liée aussi bien à des problèmes d'environnement (eutrophisation par les phosphates) qu'à des problèmes d'évolution des besoins où à des problèmes de Marketing.

A l'origine, les poudres à laver étaient présentées sous forme de poudres très légères dont la masse volumique apparente était de l'ordre de 0,35 ; les emballages étaient volumineux. La tendance actuelle va vers une augmentation de la masse volumique apparente des poudres et vers une teneur plus élevée en produits actifs.

La toute dernière évolution Marketing est d'introduire la dose de lavage directement dans la machine à laver. [10]

On se sert en pratique de plusieurs processus de fabrication des poudres. L'une des techniques consiste à mélanger les matières actives à tous les adjuvants mis à part le perborate de sodium.

Ce mélange contient de l'eau ; le séchage peut se faire par air frais ou par air chaud.

La pulvérisation à chaud n'est autre qu'un séchage par pulvérisation. L'eau de la mise en oeuvre est vaporisée par l'air chauffé à 150 - 300°C, soit à contre courant, soit en écouillant. Le résultat de cette opération aboutit à des poudres très fines dégageant de la poussière. [7]

Les industriels ont également dû adapter leurs produits à l'évolution des techniques de lavage et au développement des nouveaux textiles. Aujourd'hui, les



tissus synthétiques ont progressivement remplacé le coton. Dorénavant, il y a : les cotons qui peuvent bouillir, les cotons colorés qui ne doivent pas dépasser 70°C et les synthétiques qui ne supportent pas plus de 40°C.

Les lessiviers ont dû tenir compte de cette diversité et permettant un grand nombre de lavages sans dégradation importante des fibres et mettre au point des détergents polyvalents. [9]

Les formules des diverses poudres à laver le tissu sont similaires :

a/ Matières actives (8 à 20 %)

- ◆ produits anioniques
  - ❖ Dodécylbenzène sulfonate de sodium 0 à 14 %
  - ❖ Alkylsulfates 0 à 5 %
  - ❖ Savon 0 à 8 %
  
- ◆ produits non ioniques
  - ❖ Alcools gras éthoxylés 2 à 6 %
  
- ◆ produits amphotères 0 à 5 %

b/ Adjuvants actifs-builders- : (25 à 60 %)

- ◆ Trypolyphosphates de sodium 0 à 48 %
- ◆ Zeolithes 0 à 30 %
- ◆ Polymères acryliques 0 à 5 %
- ◆ E.D.T.A. 0 à 32 %
- ◆ N.T.A 0 à 3,50 %
- ◆ Carbonate de sodium 0 à 50 %
- ◆ Anti-mousse 0 à 0,2 %



c/ Additifs divers : (5 à 40 %)

|                           |              |
|---------------------------|--------------|
| ◆ perborate de sodium     | 0 à 30 %     |
| ◆ Activateur de perborate | 0 à 2 %      |
| ◆ Carboxyméthylcellulose  | 0 à 2 %      |
| ◆ Enzymes                 | 0 à 0,75 %   |
| ◆ Azurant optique         | 0,05 à 0,2 % |
| ◆ Parfum                  | qs           |
| ◆ Colorant                | qs           |
| ◆ Adoucissant             | 0 à qs       |

d/ Charges (4 à 50 %)

|                     |          |
|---------------------|----------|
| ◆ Sulfate de sodium | 4 à 45 % |
| ◆ Humidité          | 4 à 20 % |

III.1/ MATIÈRES TENSIO-ACTIVES

Aujourd'hui, l'utilisation d'une seule matière active ne permet plus de répondre à toutes les exigences. De plus en plus la tendance actuelle chez les fabricants est d'utiliser un mélange de matières actives plus à même de répondre aux demandes des consommateurs.

L'agent de surface doit entre autre :

- ❖ Avoir un bon pouvoir mouillant
- ❖ Avoir un bon pouvoir dispersant
- ❖ Avoir une bonne solubilité
- ❖ Déplacer la souillure
- ❖ Etre peu sensible à la dureté de l'eau
- ❖ Etre stable au stockage
- ❖ Avoir un taux de toxicité minimum

- ❖ Avoir une odeur neutre
- ❖ Etre facile à manipuler
- ❖ Etre économique

Les mélanges de matières actives sont en général composés de :

### III.1.1/ Matières actives anioniques

Les agents de surface anioniques constituent la plus grande part de la matière active dans les poudres ménagères modernes.

Les principaux tensio-actifs anioniques des détergents pour textiles ont été pendant longtemps les ABS Alkylbenzène sulfonate de sodium (ABS), dont la partie polaire (hydrophile) est un sulfonate et la partie non polaire une série de 12 atomes de carbones liés entre eux selon une structure ramifiée.

Les bactéries et les protozoaires utilisés dans les stations d'épuration n'arrivant à en biodégrader que moins de 40 %, l'ABS fut abandonné.

La chaîne ramifiée, a été remplacée par une chaîne linéaire, la biodégradabilité passant alors à 80-90 % car les bactéries qui en sont responsables accèdent beaucoup plus facilement aux atomes de carbones tertiaires et quaternaires. Aujourd'hui certains fabricants cherchent à améliorer ce taux.

Le Dodécylbenzène sulfonate de sodium linéaire est un excellent détergent anionique à plus (80-90°C). Il est moins actif à température plus basse, d'où la



nécessité de le combiner à des agents de surface non ioniques. [9]

Les Dodecylbenzène-sulfonate de sodium sont également des produits fortement moussants. L'importance de cette mousse est contrôlée par l'addition de contrôleurs de mousse (Savon, silicones).[10]

### III.1.2/ Matière active non-ionique

La tendance actuelle à effectuer le lavage à des températures entre 35 et 60°C a nécessité le remplacement d'une partie du LABS par des agents de surface non ioniques. Ceux-ci contrairement aux agents anioniques (plus efficaces sur les cotons) mouillent bien les synthétiques. L'alcool éthoxylate non ionique a également un meilleur pouvoir détergent que le LABS vis à vis des souillures naturelles.

De plus, le pouvoir moussant étant plus faible, les non ioniques connaissent aujourd'hui une faveur croissante.

Ils sont obtenus par condensation de 7 à 11 molécules d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras ou d'autres chaînes grasses. [11]

L'élément hydrophile des AEO (alcool ethoxylate) et les multiples atomes d'oxygène présents dans leur structure. Ceux-ci sont attirés par les atomes d'hydrogène de l'eau. [9]

Il est à noter que la concentration micellaire critique des agents anioniques est faible, c'est-à-dire que son pouvoir détergent sera élevé à faible concentration. [8]



### III.1.3/ Matières actives cationique

Elles sont en général constituées d'une chaîne chargée positivement construite autour d'un atome d'azote et d'un petit ion.

exemple : chlorure de dialkyl dimethylamonium

Elles sont peu utilisées comme détergent à cause de leur faible pouvoir détergent la plupart, des surfaces à nettoyer étant chargées négativement.

En revanche, leurs charges positives leur permettent d'adhérer à la fibre et de s'y maintenir après le lavage, recouvrant tout le tissu d'une sorte de pellicule grasse. Ce sont les fameux adoucissants qui en empêchant les fibres de s'enchevêtrer donnent du moelleux aux cotons. [9]

### III.2 / ADJUVANTS ACTIFS OU BUILDERS

L'action du mélange de matière active est rendue plus efficace par la présence de certaines substances regroupées sous le nom de "builders".

Les builders de détergents modernes doivent accomplir un certain nombre de tâches telles qu'éliminer certains ions, empêcher la redéposition des souillures etc...

### III.2.1/ Tripolyphosphates de Sodium (STPP) :

Certains tissus chargés négativement en surface attirent les charges positives. Les micelles emprisonnant les saletés sont, elles, chargées négativement (les têtes des tensio-actifs arrimées à elles) et de ce fait captent les cations métalliques présents dans l'eau : particulièrement  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ .

Les micelles auront tendance à se redéposer sur la surface du tissu. Il est donc impératif d'éliminer ces ions si l'on veut éviter de voir s'incruster à l'intérieur même des fibres un précipité difficile à déloger, on introduit donc un agent séquestrant.

L'un des plus utilisés est le tripolyphosphate de sodium. Il adoucit les eaux dures en formant avec les sels de calcium et de magnésium des complexes solubles évitant ainsi les dépôts calcaires sur le linge et les machines.

Mais en plus de son rôle complexant le STPP va disperser les salissures et intervenir directement dans le phénomène de détergence en synergie avec les agents de surface.

Il va également maintenir une alcalinité convenable le pH des solutions de STPP est de 9,5 - 10 niveau satisfaisant pour l'efficacité du lavage sans agressivité pour les fibres.[9]

Bien que la quantité de phosphore apportée par les détergents ne représente que 20 % le STPP est accusé de participer au phénomène d'eutrophisation.



Un certain nombre de pays ont limité ou interdit le STPP. Les tripolyphosphates ayant des propriétés multiples sont remplacés par [10] :

- ❖ des Zéolithes
- ❖ des polymères solubles
- ❖ des complexants

### III.2.2/ Silicates de sodium

Les silicates ont un rôle multiple: Ils participent à l'alcalinité de l'eau ; permettent de garder les souillures en suspension et empêchent leurs redépositions sur les fibres : il y aurait formation d'un film très mince qui serait adsorbé sur le vêtement et qui serait facilement éliminé au rinçage.[13]

Enfin, ils évitent la corrosion des parties internes des machines à laver en limitant le transfert d'ions métalliques vers la solution de lavage.

### III.3 / AUTRES ADDITIFS

#### III.3.1/ Agents de blanchiment

Quand les maculations proviennent des matières qui adhèrent fermement au linge (thé, café, etc...) l'action mécanique ne suffit plus. Pour cela, deux méthodes sont utilisées : l'oxydation et l'hydrolyse.



L'oxydant le plus connu est l'eau de javel. Mais en raison de son agressivité, celle-ci ne peut être utilisée que sur les cotons et à froid. On la remplace donc par un autre agent de blanchiment moins violent le perborate de sodium. Il représente sous deux formes le tétrahydrate et monohydrate. Attaquant les souillures organiques il les réduit en molécules plus facilement détachables : Sous l'action de la chaleur et en présence d'eau il se décompose en donnant de l'eau oxygénée et ce dès 60°C. [9]

Mais du fait de la baisse des températures de lavage, on rajoute aux poudres, à laver des activateurs qui vont rendre le perborate efficace à des températures inférieures à 60°C. [8]

Le Perborate de Sodium augmente les propriétés alcalines du détergent.

### III.3.2 / Enzymes

Le second traitement des taches telles que les taches d'oeufs etc... est l'hydrolyse enzymatique.

D'une manière générale, l'hydrolyse est la décomposition chimique d'une molécule organique sous l'action de l'eau. L'hydrolyse enzymatique est d'une efficacité remarquable contre les taches d'origine organique. [9]

### III.3.3/ Carboxyméthyl cellulose

Les salissures en particulier solides, enlevées du tissu lavé doivent être maintenues en suspension stable dans le bain. Le maintien de ces particules dans le bain est lié au pouvoir anti-redéposition.

Le dodécylbenzene sulfonate de sodium n'a pratiquement pas ce pouvoir. [10]

On peut prévenir ce phénomène de redéposition par l'addition de certains polymères, le plus utilisé étant le carbométhyl-cellulose CMC. Bien que son mécanisme d'action n'ait pas été entièrement élucidé, on sait que son action n'est vraiment efficace que pour les textiles contenant des celluloses tel que le coton. [13]

Elle l'est beaucoup moins pour les synthétiques. La CMC a été parfois remplacée totalement ou partiellement par d'autres polymères comme des hydrométhyl cellulose.

### III.3.4/ Azurant optique

Il s'agit de produits en général dérivés du Stibène qui absorbent les radiations ultraviolettes de la lumière du jour pour en restituer l'énergie en lumière visible dans la bande des bleus. Leur structure chimique les apparente à des colorants, ils ont donc une affinité pour les fibres textiles sur lesquelles ils se fixent.

Les tissus ainsi traités paraissent plus blancs et plus lumineux. [10]



### III.3.5/ Toluène sulfonate de sodium (TSS)

Le TSS améliore la solubilité et la viscosité des tensio-actifs. Il possède des propriétés tensio-actives beaucoup moins prononcées que celles du LABS Na.

### III.3.6/ Colorants et parfums

Les poudres à laver sont colorées et parfumées ; il s'agit de facteurs de vente très importants ; l'odeur du produit va suggérer une image de propreté et de fraîcheur et persister sur le linge lavé. [10]

### III.3.7/ Adoucissants

Ces produits ont pour but :

- ❖ d'améliorer le toucher du tissu qui au fur et à mesure des lavages devient rêche et sec
- ❖ de faciliter le repassage
- ❖ d'éviter la formation d'électricité statique (voir : agent de surface cationique)



#### IV/ CONDITIONS DE NETTOYAGE :

La température de lavage est de toutes les conditions qui influent sur le résultat, certainement la plus importante. L'évolution des fibres textiles usuelles, de la résistance des teintures ou des impressions et l'usage de tissus de plus en plus délicats ont provoqué une baisse de la température de lavage ; ce phénomène est amplifié par la course à l'économie d'énergie, facteur de plus en plus important.

Aux Etats-Unis comme au Japon, les machines à laver le linge ne comportent pas de système de chauffage, et la température est donc celle de l'eau chaude domestique. Cette évolution a provoqué une augmentation de consommation des agents de surface non ioniques au détriment des alkyl-benzènesulfonates. Les tensio-actifs non ioniques, et en particulier les alcools gras éthoxylés, ont en effet une activité détergente dès la température ordinaire et sont plus actifs pour le lavage des tissus synthétiques. [10]

## V/ APPLICATIONS SPECIALES DES TENSIO-ACTIFS :

Les tensio-actifs sont utilisés dans de nombreuses activités industrielles et domestiques ils sont :

- ◆ soit des matières premières de base pour la formulation des spécialités à usage ménager : détergent pour le linge, shampooings, produits d'entretien etc...
- ◆ soit des produits auxiliaires industriels facilitant certaines opérations de fabrication.

### V.1 / FLOTTATION DES MINERAIS

Il s'agit d'un procédé d'enrichissement des minerais en milieu aqueux. Cet enrichissement est lié à la propriété que possèdent les bulles gazeuses, au sein d'une solution d'entraîner avec elles les petites particules lorsque celles-ci sont hydrophobes. [7]

### V.2/ LUBRIFICATION

Les huiles lubrifiantes contiennent des additifs (agents de surface pour milieu non aqueux) qui, grâce à leur forte tension d'adhésion vis à vis des métaux, évitent la rupture ou le décollement du film huileux sous l'effet de fortes contraintes.



### V.3/ APPLICATIONS EN COSMÉTIQUE :

Les crèmes pour la peau et pour les cheveux ainsi que d'autres produits gras pour les soins du corps contiennent des quantités plus ou moins grandes de substances à activité interfaciale.

### V.4/ APPLICATIONS DANS L'INDUSTRIE PÉTROLIÈRE

Les produits à activité interfaciale sont utilisés comme mouillants dispersants et anticorrosifs dans les liquides de forage, dans l'obtention de l'huile secondaire de gisements épuisés et comme désémulsionnant lors de la mise en oeuvre de l'huile brute. [7]

### V.5/ APPLICATIONS AUX INDUSTRIES DU BÂTIMENT

Ces substances servent à rendre liquide le béton, à former des pores ainsi qu'à protéger les coffrages. Les combinaisons à cation actif sont également utilisées comme adhésif pour le béton. [14]

### V.6/ APPLICATION EN AGRICULTURE

Comme émulsionnant et mouillant dans la lutte contre les nuisances.

### V.7/ APPLICATION EN PAPÉTERIE

Ils sont utilisés comme mouillants et dispersants, adjuvants pour la teinture et l'imprégnation. [1]



**PLAN EXPERIMENTAL**

## **PLAN EXPERIMENTAL**

### **I/ NOTION SUR LES PLANS D'EXPERIENCE :**

Un des problèmes qui se pose souvent, sinon toujours en pratique, est de savoir si l'action supposée des variables est effective ou non et, dans l'affirmatif de connaître la loi reliant le phénomène aux variables considérées. Pour répondre à ces questions une expérimentation est nécessaire.

L'expérimentateur se trouve également confronté au problème de l'organisation de ses essais, c'est à dire le problème du choix d'un plan d'expériences, qui le conduit au résultat recherché avec une certaine chance de succès et sans pourtant exiger un nombre prohibitif d'essais.

#### **I.1/ UTILISATION DU PLAN FACTORIEL**

Ces plans permettent l'étude de toutes les interactions possibles. Ils permettent d'aborder sans aucun risque l'étude d'un phénomène sur lequel on ne saurait absolument rien. Cette sécurité se paye par un grand nombre d'essais et la lourdeur qui en résulte fait que ces plans sont peu utilisés : seulement dans le cas où très peu de facteurs 3 ou 4 ayant peu de niveau entrerait en jeu.



## I.2/ LES PLANS MULTIFACTORIELS

Les plans multifactoriels sont relativement récents puisqu'ils ont été introduits en 1946 par Plackett et Burman. Il y eut aussi d'autres plans : plan Plackett-Dehnken-Burman, le plan central composite, le plan gréco-latin le plan Box-Dehken ainsi que le plan Dochlert [15]. Le but de ces plans multifactoriels est de réduire le nombre des essais et obtenir la surface de réponse représentant le mieux le phénomène étudié [16] .

L'application de ce 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.

## II/ CONSTRUCTION DU MODELE EXPERIMENTAL PLACKETT-BURMAN

C'est l'un des plans multifactoriels les plus faciles à construire. Si le système à étudier est un mélange de 9 composés, le problème qui se pose est de déterminer l'influence de chacun de ces 9 composés sur les performances du mélange.

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

$$L = 2, \quad K = 11, \quad N = K + 1 = 12$$

L = 2 : Nombre de niveaux (inférieur et supérieur)

K = 11 : Nombre de paramètres (9 composés + 2 variables muettes)

N = 12 : Nombre d'expériences



La première ligne de la matrice d'Hadamart est donnée par la table des modèles expérimentaux de Plackett-Burman :


$$K = 11 \quad N = 12$$

+ + + + + - - - + -

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

La matrice du modèle Plackett-Burman est obtenue par permutation circulaire à droite de la 1ère 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 seconde ligne est obtenue à partir de la première ligne, comme suit :

1<sup>ère</sup> ligne : + + - + + + - - - + (-)  
  
 2<sup>ème</sup> ligne : (-) + + - + + + - - - +

La matrice d'Hadamart :

|    | 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 | +              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -               | -               |

Pour que l'exploitation de la matrice soit possible, il faut garder au maximum dix paramètres, les variables en excédent correspondent aux variables muettes.

Ces dernières permettent d'estimer l'erreur standard ainsi que la variance due aux erreurs expérimentales et aux interactions entre les variables.



### III/ EXPLOITATION DES RESULTATS

Une analyse statistique permet l'exploitation des résultats expérimentaux.

Elle se résume en :

- ❖ 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 de Student.

#### III.1/ CALCUL DE L'EFFET D'UN FACTEUR

L'effet net d'une variable est la différence entre la moyenne des réponses Y : obtenues quand la variable (X) est à son niveau supérieur et la moyenne des réponses Y: obtenues quand la variable est à son niveau inférieur.

Dans le cas précédent ou N = 12 l'effet de la variable (X<sub>2</sub>) est donné par :

$$\text{Effet } X_2 = \frac{Y_1 + Y_2 + Y_4 + Y_8 + Y_9 + Y_{10}}{6} - \frac{Y_3 + Y_5 + Y_6 + Y_7 + Y_{11} + Y_{12}}{6} \quad (1)$$

L'effet de la variable muette se calcule 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 variable muette doit être nul.

Si l'effet de la variable muette est très grand, trois explications sont plausibles :



Les interactions entre les variables réelles ne sont pas négligeables et influent sur le comportement général du système.

- ◆ Certaines variables ont été ignorées ou ont varié de façon significative lors de l'expérience.
- ◆ Les erreurs dues à la technique de mesure sont trop importantes [17].

### III.2/ CALCUL DE LA VARIANCE DES EFFETS

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

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

### III.3/ CALCUL D'ERREUR STANDARD D'UN EFFET

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

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

### III.4/ SIGNIFIANCE D'UN EFFET

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

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

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

soit  $t$  (formule) 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 :

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

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



## IV / LES APPLICATIONS DU MODÈLE EXPÉRIMENTAL DE PLACKETT-BURMAN

### IV.1/ DANS LA SALINISATION DES SILICATES

Dans la procédure d'optimisation de la salinisation des silicates pour la HPLC, la méthode de Plackett-Burman a permis de limiter à 24 le nombre d'expériences. Dans un premier temps les variables à effets non significatifs ont été éliminées et dans un deuxième temps les variables à effets significatifs ont subi un examen détaillé. [18]

### IV.2/ LA FORMULATION D'UN DÉTERGENT LIQUIDE

Le plan expérimental de Plackett-Burman est appliqué à la formulation d'un détergent liquide de sept (7) composés, ont été déterminés ensuite quels composés affectent les cinq (5) propriétés de la formulation. Une analyse de régression ainsi qu'une programmation linéaire sont alors appliquées aux résultats de l'analyse de Plackett-Burman. [19]

### IV.3/ LES CONDITIONS DE TRAVAIL OPTIMALES DANS LA POTENTIOMÉTRIE

L'évaluation des effets des conditions de travail dans la potentiométrie a nécessité l'utilisation du plan Plackett-Burman, en choisissant une matrice à 8 variables et 2 niveaux. Des électrodes sélectives aux ions nitrate, chlorure et cyanure, ont été utilisées.



Les résultats obtenus et leurs discussions ont permis d'évaluer les avantages de cette méthode d'estimation.  
[20]

#### IV.4/ CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE

Dans l'étude de la sensibilité des paramètres dans une procédure d'essai de conductivité hydraulique, l'application de la méthodologie de Plackett-Burman (test d'aspérité) à une série de 8 essais de perméabilité, a permis d'identifier les paramètres essentiels : teneur en eau, épaisseur des couches de compactage des échantillons, pression latérale.  
[21]

#### IV.5 / CARACTÉRISATION DE POLYMÈRES

Pour l'optimisation de la caractérisation de polymères hydrosolubles par chromatographie à perméation de gel (sur couche mince), l'approche expérimentale de Plackett-Burman a été utilisée, pour des polystyrènes-sulfonates. Les résultats obtenus ont été satisfaisants pour la détermination des masses moléculaires de polyacryloamides. [22]

#### IV.6/ RECYCLAGE DES DÉCHETS CALCINÉS

L'I.C.P.P.: Idaho Chemical Processing Plant, utilise des déchets calcinés pour les mouler en un verre-ceramic par un procédé chaud isostatic (Hot Isostatic Process HIPing).

A l'échelle laboratoire, les tests indiquent que les produits résultant du verre-céramique, contenant plus de 70 % en poids de déchets, sont durables et denses.

La formation des propriétés désirables dans le produit dépend aussi bien des composés présents dans le déchet (Zirconium, et le fluorure de calcium) que des conditions expérimentales du procédé HIPing, qui sont déterminées par le contrôle de ses paramètres.

Le modèle de Plackett-Burman a été appliqué pour 12 expériences à l'échelle laboratoire, pour étudier et déterminer les paramètres qui ont un effet statistique significatif sur les propriétés du produit.  
[23]

#### IV.7/ INDUSTRIE MÉTALLURGIQUE

Un criblage statistique des expériences a été fait pour déterminer les effets significatifs des divers paramètres dans la détermination de la teneur en hydrogène dans le cadmium poli et dans le cadmium terne, après la cuisson. Il a été démontré, par le modèle de Plackett-Burman que le temps de cuisson est la seule variable significative dans la détermination de la concentration en hydrogène. [24]

#### IV.8/ CORROSION DES MÉTAUX ET ACIERS

Pour voir l'effet de la composition de l'eau souterraine, ainsi que de la température sur la corrosion du fer et de l'acier.



Les études se sont basées sur le plan statistique de Plackett-Burman à deux niveaux, pour déterminer les variables affectant la corrosion. Cinq paramètres expérimentaux ont été utilisés dont : Quatre (4) anions entrant dans la composition des eaux souterraines (Cl, F,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{CO}_3^{--}$  ), et la température (100°C valeur inférieure - 250°C valeur supérieure).

L'analyse des données a révélé que seule la température affecte de façon significative la corrosion de l'acier, et que en augmentant la température, la corrosion diminue indépendamment de la composition, en ions, de l'eau souterraine. [25]



**PARTIE  
EXPERIMENTALE**

## PARTIE EXPERIMENTALE

L'expérimentation consiste - sur la base du modèle de Plackett-Burman à 12 expériences et à 2 niveaux - en la préparation de 12 formules, et en l'étude des principales propriétés d'une poudre à laver le linge.

### I/ Composés choisis :

Les composés choisis sont ceux entrant dans la formule de la poudre à laver le linge : TELDJ.

#### I.1/ LABSNa :

Alkylbenzène sulfonate de sodium linéaire

Teneur en matière active : 30 %

Biodégradabilité : 90 % min.

#### I.2/ Acide gras :

Désignation chimique : R - COOH

Aspect physique : liquide jaune odorant quant  $t^{\circ}\text{C} > 60^{\circ}\text{C}$

Indice d'acide : 200 + 203

Indice de saponification : 201 à 205

#### I.3/ Non Ionique :

Alcool gras synthétique

Désignation chimique : R-OH (CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> O)<sub>7</sub>

Biodégradabilité : 90 %

pH (à 5 % dans l'eau) : 7

Indice d'acide : 0.05 à 0.20 mg KOH/g.

**I.4/ C M C :**

Carboxyméthyl cellulose

Désignation chimique : R-Cell-OCH<sub>2</sub> - COOH


Aspect poudre : Poudre blanche jaunâtre

Teneur en NaCMC : 66 % minimum

pH (solution à 1 %) : 10 max.

**I.5/ T.S.S.:**

Toluène Sulfonate de sodium

Formule : CH<sub>3</sub>  SO<sub>3</sub>Na

Pureté : 90 %

Solubilité dans Formule : totale

pH (Solution à 3 %) : 10.5 max.

**I.6/ Perborate de Sodium**

Perborate de sodium tetrahydrate :

Formule : NaBO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - 3H<sub>2</sub>O

Masse moléculaire : 154

Aspect physique : Poudre cristalline blanche exempte d'impureté sans odeur à goût amer

pH (solution à 1 %) : 10.2

% perborate de sodium tetrahydrate : 96 % min.

% oxygène actif : 10.2 % min.



**I.7/ S.T.P.P.**

Tripolyphosphate de sodium Anhydre

Formule :  $\text{Na}_5 \text{P}_3 \text{O}_{10}$

Poids moléculaire : 368

Aspect physique : poudre amorphe blanche et coulante  
sans impuretés.

pH (solution aqueuse à 1 %) : 9.2 à 9.7 %

**I.8/ Sulfate de soude**

Sulfate de soude anhydre

Formule :  $\text{Na}_2 \text{SO}_4$

Masse moléculaire : 142

Aspect physique : Poudre cristalline blanche homogène  
sans poussière et dense

pH (solution à 10 %) : 6-7

%  $\text{Na}_2 \text{SO}_4$  (pureté) : 99% min.

**I.9/ Silicate de sodium**

Silicate de sodium vitreux

Formule :  $n \text{SiO}_2 \text{Na}_2\text{O}$  (avec  $n=2$ )

Masse moléculaire : 122

Teneur en silicate : 39 %

## II/ Propriétés étudiées :

### II.1/ Hauteur de la mousse

Elle est mesurée selon la norme ISO 269-1968 qui consiste à relever la hauteur de la mousse 30 secondes, après la chute d'une hauteur de 45 cm, de 500 ml d'une solution détergente (5g/l) sur une surface de 50 ml de la même solution.

### II.2/ Stabilité de la mousse

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 s et à 5 mn.

### II.3/ Alcalinité

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

L'alcalinité du produit est donnée en pourcentage en oxyde de sodium ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) par l'expression :

$$\text{AL}_c = \frac{V_x T * 3.1}{m}$$

Avec : V : Volume d'acide chlorhydrique

T : Normalité de l'acide

M : Masse en grammes du produit testé (1g)



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

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

### II.5/ 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 50ml d'une solution détergente à 5 g/l (agitée 30 minutes et filtrée) par une solution d'EDTA en présence d'une solution tampon ammoniacale (pH = 10) et de quelques grains de NET.

La dureté de la solution en ° Français :

$$TH = 2 \times V$$

V : Volume de l'E.D.T.A.

1° F = 10 mg/l de la CO<sub>3</sub>.



### III/ Préparation des formules

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

| N° DE LA FORMULE | VARIABLE            |      |      |       |       |           |      |           |
|------------------|---------------------|------|------|-------|-------|-----------|------|-----------|
|                  | LABS N <sub>a</sub> | AG   | NI   | CMC   | TSS   | PERBORATE | STPP | SILICATES |
| 1                | 0.08                | 0.06 | 0.01 | 0.02  | 0.025 | 0.25      | 0.25 | 0.025     |
| 2                | 0.04                | 0.06 | 0.04 | 0.005 | 0.025 | 0.25      | 0.32 | 0.025     |
| 3                | 0.08                | 0.02 | 0.04 | 0.02  | 0.008 | 0.25      | 0.32 | 0.08      |
| 4                | 0.04                | 0.06 | 0.01 | 0.02  | 0.025 | 0.15      | 0.32 | 0.08      |
| 5                | 0.04                | 0.02 | 0.04 | 0.005 | 0.025 | 0.25      | 0.25 | 0.08      |
| 6                | 0.04                | 0.02 | 0.04 | 0.005 | 0.025 | 0.25      | 0.25 | 0.08      |
| 7                | 0.08                | 0.02 | 0.01 | 0.005 | 0.025 | 0.15      | 0.32 | 0.025     |
| 8                | 0.08                | 0.06 | 0.01 | 0.005 | 0.008 | 0.25      | 0.25 | 0.08      |
| 9                | 0.08                | 0.06 | 0.04 | 0.005 | 0.008 | 0.15      | 0.32 | 0.08      |
| 10               | 0.04                | 0.06 | 0.04 | 0.02  | 0.008 | 0.15      | 0.25 | 0.025     |
| 11               | 0.08                | 0.02 | 0.04 | 0.02  | 0.025 | 0.15      | 0.25 | 0.08      |
| 12               | 0.04                | 0.02 | 0.04 | 0.005 | 0.008 | 0.15      | 0.25 | 0.025     |

Tableau 5

Les niveaux inférieurs (-) et supérieurs (+) (en %) et les coûts de revient de chaque composé sont rapportés dans le tableau [6].

Chaque formule est préparée en mélangeant tous les composants - en quantités indiquées dans le tableau [5] - à l'exclusion du perborate. Ces mélanges sont séchés dans l'étuve à 105 - 110°C jusqu'à atteindre un taux d'humidité inférieur à 7 %.

Ils sont ensuite broyés au moyen d'un moulin à café. Le perborate est alors additionné aux poudres obtenues.

Enfin du  $\text{Na}_2 \text{SO}_4$  est ajouté en quantité suffisante pour faire 100 g.

| COMPOSES                  | NIVEAU (g)    |               | COUT (DA/KG) |
|---------------------------|---------------|---------------|--------------|
|                           | INFERIEUR (-) | SUPERIEUR (+) |              |
| LABS Na                   | 4             | 8             | 49           |
| Acide gras                | 2             | 6             | 70           |
| Non ionique               | 1             | 4             | 80           |
| CMC                       | 0,5           | 2             | 70           |
| TSS                       | 0,8           | 2,5           | 47,5         |
| Perborate                 | 15            | 25            | 39           |
| S.T.P.P                   | 25            | 32            | 37,5         |
| Silicates Na              | 2,8           | 8             | 15           |
| $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ | -             | -             | 7            |

Tableau - 6 -

Les niveaux et les coûts des composés du modèle (PB).



#### IV/ Résultats expérimentaux

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

Les résultats obtenus pour les 12 formulations sont rapportés dans le tableau [7] :

| N° DE LA FORMULATION | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   |
|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| HM (cm)              | 5.7 | 1.2 | 2.3 | 4.1 | 1.1 | 4.1 |

| 7   | 8   | 9   | 10  | 11  | 12  |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 6.5 | 5.6 | 4.1 | 2.9 | 2.4 | 4.4 |

Tableau - 7 -  
Mesure des hauteurs de mousse (H M)

L'analyse de ces résultats selon le modèle (P B) est donnée dans le tableau [8] :

| COMPOSES    | EFFET | TEST-T |
|-------------|-------|--------|
| LABS Na     | 1.5   | 3.2    |
| Acide gras  | 0,5   | 1.07   |
| Non ionique | -2,7  | -5,781 |
| CMC         | -0,2  | -0,428 |
| TSS         | -0,40 | -0,856 |
| Perborate   | -0,7  | -1,499 |
| S.T.P.P     | 0,03  | 0,064  |
| A           | 0,1   | -      |
| Silicates   | -0,3  | -0,064 |
| B           | 0,733 | -      |
| C           | 0,2   | -      |

Tableau - 8 -

A. B et C sont les variables muettes

Exemple de calcul :

La variance des effets est :

$$\begin{aligned} V \text{ effets} &= \frac{\text{effet (A)}^2 + \text{effet (B)}^2 + \text{effets (C)}^2}{3} \\ &= \frac{(0,1)^2 + (-0,733)^2 + (0,166)^2}{3} \\ &= 0,191 \end{aligned}$$

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

$$ES = \sqrt{0,192} = 0,4377$$

A titre d'exemple le composé acide gras son effet est égal à :

$$\begin{aligned} E_{AG} &= \frac{(5,7 + 1,2 + 4,1 + 5,6 + 4,1 + 2,9)}{6} \\ &\quad - \frac{2,3 + 1,1 + 4,1 + 6,5 + 2,4 + 4,4}{6} \\ &= 0,5 \end{aligned}$$

Le test-t de l'acide gras est égal à :

$$t = \frac{E_{AG} \quad 0,467}{E.S \quad 0,4377} = 1,067$$



Le (test-t) des autres composants sont calculés de la même façon.

Le niveau de confiance est fixé à 97.5 %. C'est à dire que la probabilité qu'un effet est dû au hasard ou à des erreurs expérimentales est  $\alpha = 10 \%$

La table de la loi de Student donne :

$t \left( \frac{\alpha}{2}; n \right) = 1.638$  ou  $n$  est le degré de liberté égal au nombre de variables muettes ( $n = 3$ ).

Les composés dont le test-t ne vérifient pas la relation :  $-1,638 < \text{test-t} < 1,638$

Par conséquent, les composants qui affectent la hauteur de la mousse sont : le LABS - Na et le non Ionique.

#### 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.

| N° DE LA FORMULE  | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11  | 12  |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| H.M (5mm)<br>(Cm) | 4.8 | 0.6 | 1.8 | 3.2 | 0.1 | 3.1 | 4.2 | 4.7 | 2.2 | 2.1 | 1.3 | 3.1 |
| S.M (cm)          | 0.9 | 0.6 | 0.5 | 0.9 | 1   | 1   | 2.3 | 0.9 | 1.9 | 0.8 | 1.1 | 1.3 |

Tableau - 9 -  
Mesure de la stabilité de la mousse

| COMPOSES        | EFFET | TEST-T |
|-----------------|-------|--------|
| LABS Na         | 0,3   | 1.26   |
| Acide gras      | -0,2  | -0.840 |
| Non ionique     | -0,2  | 0.840  |
| CMC             | -0,5  | -2.1   |
| TSS             | 0,06  | 0.252  |
| Perborate       | -0,05 | -2.11  |
| S.T.P.P         | 0,2   | 0.253  |
| A               | -0,1  | -      |
| Silicates de Na | -0,1  | 0.253  |
| B               | 0,4   | -      |
| C               | 0,03  | -      |

Tableau - 10 -  
Calcul des effets

pour un intervalle de confiance fixé à 75 % les composés qui affectent la stabilité de la mousse sont :  
Le perborate de Na, CMC, le LABS-Na, le non ionique, l'acide gras et le S.T.P.P.



#### IV.3/ Alcalinité

L'alcalinité est déterminée par un titrage des solutions détergentes par le Hcl (0.4 M) en présence du méthyl-orange.

Les résultats obtenus pour les 12 formules sont donnés par le tableau - 11 - :

| N° DE LA FORMULE          | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7    |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| V (Hcl)ml                 | 8.46  | 9.97  | 11.6  | 8.46  | 9.94  | 9.73  | 7.27 |
| Alc (% Na <sub>2</sub> O) | 10.49 | 12.36 | 14.38 | 10.49 | 12.32 | 12.07 | 9.01 |

| 8    | 9     | 10   | 11   | 12   |
|------|-------|------|------|------|
| 7.47 | 9.33  | 8.06 | 7.53 | 6.06 |
| 9.26 | 11.57 | 10   | 9.34 | 7.52 |

Tableau - 11 -

#### Mesure de l'alcalinité des différentes formules

| COMPOSES        | EFFET | TEST-T |
|-----------------|-------|--------|
| LABS Na         | -0,12 | -0,223 |
| Acide gras      | -0,08 | -0,149 |
| Non ionique     | 1.85  | 3.346  |
| CMC             | 0.78  | 1.468  |
| TSS             | -0,13 | -0.245 |
| Perborate       | 2.16  | 4.015  |
| S.T.P.P         | 1.82  | 3.383  |
| A               | 0.35  | -      |
| Silicates de Na | 0.21  | 0,390  |
| B               | 0.35  | -      |
| C               | -0,79 | -      |

Tableau - 12 -

#### Effets des composés sur l'alcalinité (ALC)

Pour un intervalle de confiance fixé à 65% les composés qui affectent l'alcalinité sont : le NI, le STPP, les Perborates, la CMC, les Silicates.

#### IV.4/ POUVOIR DÉTERGENT VIS À VIS DES ARTICLES TEXTILES (PDVT)

Deux types de salissures ont été sélectionnés :

- Tomate
- Café

##### IV.4.1/ Tache de sauce-tomate (P D V A T S T)

Le degré de blanchiment est mesuré à l'aide de leucomètre, et  $\Delta DB = DB$  (référence)

D.B (référence) = DB (tissu sali à la sauce tomate non lavé).

D.B (référence) = 21.4 %

Les résultats obtenus sont :

| FOMULE N°       | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|
| DB (%)          | 48.2 | 43.3 | 45.9 | 42.3 | 43.1 | 39.3 | 43.8 |
| $\Delta DB$ (%) | 26.8 | 21.8 | 24.1 | 20.9 | 21.7 | 17.9 | 22.5 |

| 8    | 9     | 10    | 11    | 12    |
|------|-------|-------|-------|-------|
| 45.1 | 45.27 | 38.55 | 46.02 | 36.17 |
| 23.7 | 23.87 | 17.15 | 24.62 | 14.77 |

Tableau - 13 -

Mesure du pouvoir détergent vis à vis des articles textiles pour une tache de sauce tomate.



| COMPOSES        | EFFL.T | TEST-T |
|-----------------|--------|--------|
| LABS Na         | 5.6    | 12.180 |
| Acide gras      | 1.4    | 3.415  |
| Non ionique     | 1.1    | 2.596  |
| CMC             | 0.5    | 1.224  |
| TSS             | 2.8    | 6.589  |
| Perborate Na    | 2      | 4.778  |
| S.T.P.P         | 0.4    | 0.912  |
| A               | 0.026  | -      |
| Silicates de Na | 0.9    | -2.182 |
| B               | 0      | -      |
| C               | -0.7   | -      |

Tableau 14

Effets des composés sur le pouvoir détergent vis à vis des articles textiles pour une tache de sauce tomate

Pour un intervalle de confiance de 95% : les composés ayant les effets les plus significatifs sur cette propriété sont : LABS Na, TSS, perborate de sodium, le non ionique et l'acide gras.

IV.4.2/ Tache de Café (P D V A T C)

DB % (référence) = 13.57 (tache de café non lavée)  
Les résultats obtenus sont :

| FOMULE N°       | 1     | 2    | 3     | 4     | 5    | 6    |
|-----------------|-------|------|-------|-------|------|------|
| DB (%)          | 75.77 | 72.9 | 70.67 | 73.73 | 72.7 | 72.0 |
| $\Delta$ DB (%) | 62.2  | 59.3 | 57.1  | 60.2  | 59.1 | 58.4 |

| 7    | 8     | 9    | 10   | 11    | 12    |
|------|-------|------|------|-------|-------|
| 69.6 | 73.02 | 69.6 | 69.9 | 68.27 | 71.73 |
| 56   | 59.5  | 56   | 56.3 | 54.7  | 58.2  |

Tableau - 15 -

Mesure du pouvoir détergent vis à vis des articles textiles pour une tache de café.

| COMPOSES        | EFFET | TEST-T |
|-----------------|-------|--------|
| LABS Na         | -1    | -1.222 |
| Acide gras      | 1.7   | 2.078  |
| Non ionique     | -2    | -2.445 |
| CMC             | 0.13  | 0.159  |
| TSS             | 1     | 1.222  |
| Perborate Na    | 2.4   | 2.934  |
| S.T.P.P         | -0.5  | -0.611 |
| A               | -0.1  | -      |
| Silicates de Na | -0.2  | -0.244 |
| B               | -0.2  | -      |
| C               | -1.4  | -      |

Tableau - 16 -

Effets des composés sur le pouvoir détergent vis à vis des articles textiles pour une tache de café.

Pour un intervalle de confiance fixé à 80% : les composés affectant le pouvoir détergent vis à vis des articles textiles pour une tache de café sont: LABS-Na, l'acide gras, le non ionique, le T.S.S., le perborate de sodium.



#### IV.5/ Pouvoir séquestrant

La dureté est déterminée par le titrage à l'E.D.T.A. (0.01M). Le pouvoir séquestrant étant la différence entre la dureté initiale et la dureté finale.

La dureté initiale : **TH initial = 56.3°F**

La dureté finale et le pouvoir séquestrant sont donnés par le tableau :

| FOMULE N°        | 1     | 2    | 3    | 4    | 5     | 6    |
|------------------|-------|------|------|------|-------|------|
| VEDTA(ml)        | 7.66  | 5.45 | 5.7  | 5.75 | 8.06  | 5.75 |
| TH final<br>(OA) | 15.32 | 10.9 | 11.4 | 11.5 | 16.12 | 11.5 |
| PS (°F)          | 40.98 | 45.4 | 44.9 | 44.8 | 40.18 | 44.8 |

| 7     | 8     | 9     | 10    | 11   | 12   |
|-------|-------|-------|-------|------|------|
| 5.86  | 8.70  | 5.14  | 8.11  | 7.95 | 7.25 |
| 11.72 | 17.41 | 10.08 | 16.22 | 15.9 | 14.5 |
| 44.58 | 38.89 | 46.21 | 40.08 | 40.4 | 41.8 |

Tableau - 17

#### Mesure du pouvoir séquestrant

| COMPOSES        | EFFET | TEST-T |
|-----------------|-------|--------|
| LABS Na         | -0.34 | -0.433 |
| Acide gras      | 0.11  | 0.138  |
| Non ionique     | 0.07  | 0.092  |
| CMC             | -0.33 | -0.416 |
| TSS             | 0.09  | 0.114  |
| Perborate Na    | -0.60 | 0.757  |
| S.T.P.P         | 4.57  | 5.765  |
| A               | -1.19 | -      |
| Silicates de Na | -0.25 | 0.315  |
| B               | 0.25  | -      |
| C               | -0.64 | -      |

Tableau - 18 -

#### Mesure du pouvoir séquestrant

Pour un intervalle de confiance fixé à 99%: l'effet le plus significatif est celui du S.T.P.P. donc le S.T.P.P. est le seul composé qui affecte le pouvoir séquestrant.

Le tableau -19- est un récapitulatif des principaux composés qui affectent de manière significative les propriétés étudiées. Ces composés sont classés suivant l'ordre décroissant de leurs effets.

| PROPRIETES | COMPOSES                                         |
|------------|--------------------------------------------------|
| HM         | NI, LABS Na, perborate de Na,                    |
| SM         | perborate de Na, CMC, STPP, LABS Na,<br>NI, A.G. |
| Alc        | perborate de Na, NI, STPP, CMC,<br>Silicates     |
| PDVATST    | LABS Na, TSS, perborate de Na,<br>Acide gras, NI |
| PDVATC     | Perborate de Na, NI, Acide gras,<br>TSS, LABS Na |
| PS         | STPP                                             |

Tableau - 19 -

Principaux composés affectant les propriétés étudiées



## INTERPRETATION DES RESULTATS

Un effet principal  $Eff_i$ , 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 leur domaine de variation.

### 1/ LA HAUTEUR DE LA MOUSSE

Deux composés ont des effets plus élevés que les autres :

Le **LABS Na** connu pour sa capacité à former des mousses élevées. Une augmentation de son niveau inférieur (4g) à son niveau supérieur (8g) augmente la valeur de la hauteur de la mousse de 1.4 cm.

Le Non Ionique agit négativement sur la hauteur de la mousse, c'est à dire qu'il y aura diminution de 2.7 cm de la valeur de la hauteur de la mousse, lors d'une augmentation de 3g du NI. Les NI forment en effet des mousses faibles ou instables.

### 2/ LA STABILITÉ DE LA MOUSSE

Il apparaît que les effets des différents composés sont faibles, cependant 6 composés ont une influence relativement plus élevée sur la stabilité de la mousse.

La CMC tend à améliorer la stabilité de la mousse (c'est un polymère).

L'AG n'est efficace qu'en solution suffisamment concentrée en ions  $Ca^{2+}$ , d'où son effet relativement faible.

### 3/ L'ALCALINITÉ

l'étude des effets montre que l'alcalinité est influencée par :

**Le perborate de Na** : ayant un Ph = 10.2 et libérant en solution 20.5% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , il agit positivement sur l'alcalinité.

Il en est de même pour le **STPP** (Ph = 9.7) et les **silicates Na** (%  $\text{Na}_2\text{O}$  = 33.1 %) dont le rôle est de maintenir l'alcalinité à un niveau convenable.

En effet une augmentation de 7g de STPP provoque une augmentation de 1.82 % de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Et une augmentation de 5.5 g de silicates Na provoque une augmentation de 0.21 de % de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

La CMC (Ph = 10) intervient également favorablement sur l'augmentation de l'alcalinité

### 4/ LE POUVOIR DÉTERGENT VIS À VIS DES ARTICLES TEXTILES POUR UNE TACHE DE SAUCE TOMATE

L'examen des valeurs obtenues montre que l'effet du **LABS Na** est nettement plus élevé.

L'addition de 4 g de LABS Na augmente  $\Delta\text{DB}$  de 5.2 %.

Il semble également que le **TSS** influe sur la  $\Delta\text{DB}$ . Il possède de faibles propriétés tensio-actives qui ne justifient pas un effet aussi important sur le  $\Delta\text{DB}$ ).

Le **perborate de Na** (agent de blanchiment dont le rôle est d'oxyder la tache) , **l'AG** et le **NI** (tous deux tensio-actifs) jouent un rôle favorable dans le nettoyage de la sauce tomate.



5/ POUVOIR DÉTERGENT VIS À VIS DES ARTICLES TEXTILES POUR UNE TACHE DE CAFÉ (PDVTTC)

Après analyse des effets, il semblerait que le Non Ionique et le LABS Na générerait l'action du perborate de Na en diminuant le degré de blanchiment. En effet pour ce type de tache c'est surtout le pouvoir oxydant du perborate de Na qui agit (une augmentation de 10g de perborate de Na provoque une augmentation de 2.4 % du  $\Delta$ DB).

L'action de l'acide gras et du TSS va vraisemblablement dans le sens d'une augmentation du %  $\Delta$ DB (effets > 0).

6/ LE POUVOIR SÉQUESTRANT

Le pouvoir séquestrant n'est fonction que du STPP, le seul agent séquestrant présent dans les formules. Pour une augmentation du STPP de 7g le pouvoir séquestrant augmente de 4.57°F.

REMARQUE

Il est possible que l'effet d'un composé ne soit en fait que la résultante de l'interaction entre deux ou plusieurs effets principaux.

S'il est possible de déterminer les effets principaux, il est plus difficile de séparer les effets confondus.

Par exemple, pour le test de lavage d'une tache de sauce tomate, l'effet anormalement élevé du TSS pourrait traduire l'interaction des effets du perborate et du LABS Na.

## ETUDE DES PROPRIÉTÉS DE DEUX POUDRES COMMERCIALES :

Les propriétés de deux poudres pour machines à laver ont été mesurées.

Les deux poudres étudiées sont :

- ◆ Teldj fabriqué par l'ENAD.
- ◆ Le chat machine sans phosphates.

les propriétés de Teldj sont rapportées dans le tableau suivant:

| PROPRIETES                 | VALEURS |
|----------------------------|---------|
| - HM (cm)                  | 5.6     |
| - SM (cm)                  | 1.3     |
| - Alc (%Na <sub>2</sub> O) | 8.57    |
| - PDVATTST % ΔDB           | 22.5    |
| - PDVATTC % ΔDB            | 48      |
| - PS                       | 41.5    |

Tableau 20  
Propriétés Teldj

Les propriétés mesurées pour le Chat sont rapportées dans le tableau suivant :

| PROPRIETES                 | VALEURS |
|----------------------------|---------|
| - HM (cm)                  | 2.5     |
| - SM (cm)                  | 1.3     |
| - Alc (%Na <sub>2</sub> O) | 15.96   |
| - PDVATTST % ΔDB           | 25      |
| - PDVATTC % ΔDB            | 45.7    |
| - PS                       | 19.6    |

Tableau 21  
Propriétés LE CHAT



**MODELISATION**

## PARTIE MODELISATION

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 modèles mathématiques abstraits.

En particulier, une formule mathématique de la forme  $P(n)$  ou  $f(x)$  peut être recherchée dans le but de décrire les observations de la meilleure façon possible.

Cette formule pourra être utilisée dans des développements ultérieurs, en faisant l'hypothèse vraisemblable qu'elle s'ajustera également à d'autres observations de même nature. En effet, il est intéressant de résumer une série d'observations par la donnée d'une formule mathématique. On peut également chercher à construire un modèle pour expliquer une distribution observée.

La régression multilinéaire consiste à construire un modèle mathématique de la forme :

$$y = \sum a_i x_i$$

à partir de  $n$  observations représentées par  $K$  variables indépendantes (voir annexe 2 ). Pour chaque propriété, ne sont pris en compte dans la corrélation, que les variables retenues par l'analyse statistique.



1/ Hauteur de la mousse :

Coefficient de corrélation multiple  $R^2 = 0,86$

Modèle

$$HM = 3.78 + 36.67 \text{ LABS Na} - 91.11 \text{ NI}$$

| EXPERIENCE N° | VALEUR EXPERIMENTALE | VALEUR CALCULEE | ERREUR |
|---------------|----------------------|-----------------|--------|
| 1             | 5.7                  | 5.80            | -0.1   |
| 2             | 1.2                  | 1.6             | -0.4   |
| 3             | 2.3                  | 3.1             | -0.8   |
| 4             | 4.1                  | 4.3             | -0.2   |
| 5             | 1.1                  | 1.6             | -0.5   |
| 6             | 4.1                  | 4.3             | -0.2   |
| 7             | 6.5                  | 5.6             | -0.9   |
| 8             | 5.7                  | 4.3             | -0.1   |
| 9             | 4.1                  | 5.8             | 1      |
| 10            | 2.9                  | 3.1             | 1.3    |
| 11            | 2.4                  | 3.1             | -0.7   |
| 12            | 4.4                  | 4.3             | 0.1    |

Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées

2/ Stabilité de la hauteur de la mousse (SM) :

Coefficient de corrélation multiple  $R^2 = 0.80$

$$SM = 1.70 - 31.11 \text{ CMC} - 5\text{AG} + 2.86 \text{ STPP} - 5.67$$

$$\text{Perborate} - 7.78 \text{ NI}$$

| EXPERIENCE N° | VALEUR EXPERIMENTALE | VALEUR CALCULEE | ERREUR |
|---------------|----------------------|-----------------|--------|
| 1             | 0.9                  | 0.7             | 0.2    |
| 2             | 0.6                  | 0.8             | -0.2   |
| 3             | 0.5                  | 0.5             | 0      |
| 4             | 0.9                  | 1.1             | -0.2   |
| 5             | 1                    | 0.8             | -0.2   |
| 6             | 1                    | 0.7             | 0.3    |
| 7             | 2.3                  | 2.1             | 0.2    |
| 8             | 0.9                  | 1.1             | -0.2   |
| 9             | 1.9                  | 1.7             | 0.2    |
| 10            | 0.8                  | 0.7             | 0.1    |
| 11            | 1.1                  | 1.2             | -0.1   |
| 12            | 1.3                  | 1.6             | -0.3   |

Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées

### 3/ Alcalinité (Alc) :

Coefficient de corrélation multiple  $R^2 = 0.80$

Modèle :

$$\text{Alc} = -3.42 + 3.91\text{Silicate de Na} + 52.56 \text{ CMC} + 21.58 \\ \text{Perbonate de Na} + 61.83 \text{ NI} + 26.07 \text{ STPP}$$

| EXPERIENCE N° | VALEUR EXPERIMENTALE | VALEUR CALCULEE | ERREUR |
|---------------|----------------------|-----------------|--------|
| 1             | 10.49                | 10.26           | 0.23   |
| 2             | 12.36                | 13.15           | -0.79  |
| 3             | 14.38                | 13.94           | 0.44   |
| 4             | 10.49                | 10.14           | -0.65  |
| 5             | 12.32                | 12.33           | -0.01  |
| 6             | 12.07                | 12.3            | -0.23  |
| 7             | 9.01                 | 9.14            | -0.13  |
| 8             | 9.26                 | 9.68            | -0.44  |
| 9             | 11.57                | 11.21           | 0.36   |
| 10            | 10.00                | 9.32            | 0.68   |
| 11            | 9.34                 | 10.43           | -1.09  |
| 12            | 7.52                 | 10.43           | -2.91  |

Comparaison entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales

### 4/ Pouvoir séquestrant :

Coefficient de corrélation  $R^2 = 0,91$

Modèle :

$$\text{PS} = 23.53 + 67.43 \text{ STPP}$$

| EXPERIENCE N° | VALEUR EXPERIMENTALE | VALEUR CALCULEE | ERREUR |
|---------------|----------------------|-----------------|--------|
| 1             | 40.98                | 40.38           | 0.6    |
| 2             | 45.4                 | 45.11           | 0.3    |
| 3             | 44.9                 | 45.11           | -0.2   |
| 4             | 44.8                 | 45.14           | -0.34  |
| 5             | 40.18                | 40.38           | -0.2   |
| 6             | 44.8                 | 45.11           | -0.31  |
| 7             | 44.58                | 45.11           | -0.53  |
| 8             | 38.89                | 40.38           | -1.49  |
| 9             | 46.21                | 45.11           | 1.11   |
| 10            | 40.08                | 40.38           | -0.3   |
| 11            | 40.4                 | 40.38           | 0.02   |
| 12            | 41.8                 | 40.38           | 1.42   |

Comparaison entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales



5/ Pouvoir détergent vis à vis des articles textiles :  
Tache de tomate :

Coefficient de corrélation :  $R^2 = 0.96$

Modèle :

$$PDVATST = 4.64 + 130.17 \text{ LABS Na} + 165.69 \text{ TSS} + 20.43 \text{ perborate de Na} + 36.50 \text{ AG} + 37.00 \text{ NI}$$

| EXPERIENCE N° | VALEUR EXPERIMENTALE | VALEUR CALCULEE | ERREUR |
|---------------|----------------------|-----------------|--------|
| 1             | 26.8                 | 26.8            | 0      |
| 2             | 21.8                 | 22.7            | -0.9   |
| 3             | 24.1                 | 23.7            | 0.4    |
| 4             | 20.9                 | 19.6            | 1.3    |
| 5             | 21.7                 | 21.3            | 0.4    |
| 6             | 17.9                 | 17.4            | 0.5    |
| 7             | 22.5                 | 23.4            | -0.9   |
| 8             | 23.7                 | 24              | -0.3   |
| 9             | 23.8                 | 23.2            | 0.6    |
| 10            | 17.1                 | 17.9            | -0.8   |
| 11            | 24.6                 | 24.5            | 0.1    |
| 12            | 17.8                 | 15.3            | 2.5    |

Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées

6/ Pouvoir détergent vis à vis des articles textiles :

Tache de café :

Coefficient de corrélation multiple  $R^2 = 0.86$

Modèle :

$$53.85 + 23.72 \text{ perborate de Na} - 65.61 \text{ NI} + 41.46 \text{ AG} + 59.31 \text{ TSS} - 25.11 \text{ LABS Na.}$$

| EXPERIENCE N° | VALEUR EXPERIMENTALE | VALEUR CALCULEE | ERREUR |
|---------------|----------------------|-----------------|--------|
| 1             | 62.2                 | 61.1            | 1.1    |
| 2             | 59.3                 | 60.2            | -0.9   |
| 3             | 57.1                 | 56.5            | 0.6    |
| 4             | 60.2                 | 59.7            | 0.5    |
| 5             | 59.1                 | 58.5            | 0.6    |
| 6             | 58.4                 | 60.4            | -2     |
| 7             | 56                   | 57              | -1     |
| 8             | 59.5                 | 60              | -0.6   |
| 9             | 56                   | 57.1            | -1.07  |
| 10            | 56.3                 | 56.7            | -0.4   |
| 11            | 54.7                 | 55.1            | -0.4   |
| 12            | 58.2                 | 57.1            | 1.1    |

Comparaison entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales

# OPTIMISATION



## OPTIMISATION

Le problème de l'optimisation est en fait, celui du choix parmi plusieurs solutions possibles, celle qui est la meilleure.

Il s'agit dans le cas présent de minimiser le coût sur l'ensemble de toutes les solutions admissibles. En général cet ensemble est défini par un système d'équations ou d'inéquations qui traduisent les contraintes imposées aux paramètres.

La fonction économique à minimiser :

$$Z = 49 \text{ LABS Na} + 70 \text{ AG} + 70 \text{ CMC} + 47.5 \text{ TSS} + 80 \text{ NI} + 39 \text{ Per} \\ + 37.5 \text{ STPP} + 15 \text{ Silicates de Na}$$

Sujette aux contraintes linéaires suivantes :

$$(\text{HM}) : 36,23 \text{ LABS Na} - 91,11 \text{ NI} \leq 2,22$$

$$(\text{SM}) : 8,3 \text{ LABS Na} - 5 \text{ AG} - 7,78 \text{ NI} - 31.11 \text{ CMC} - 5.67 \text{ Per} \\ + 2.86 \text{ STPP} \leq 20,37$$

$$\text{Alc} : 10.42 \leq 61,83 \text{ NI} + 52.56 \text{ CMC} + 21.58 \text{ Per} + 26.07 \\ \text{STPP} + 3,91 \text{ Silicates} \leq 12.42$$

$$(\text{PS}) : 67.43 \text{ STPP} \geq 16.47$$

$$(\text{PDVATTC}) : -25,12 \text{ LABS Na} + 41.46 \text{ AG} - 65.61 \text{ NI} + 59.31 \\ \text{TSS} + 23,72 \text{ Per} \geq 1.15$$

$$(\text{PDVATTT}) : 130.17 \text{ LABS Na} + 36,5 \text{ AG} + 37 \text{ NI} + 165.59 \text{ TSS} \\ + 20.43 \text{ Per} \geq 18.36$$

$$0,04 \leq \text{LABS Na} \leq 0,08$$

$$0,02 \leq \text{AG} \leq 0,06$$

$$0,01 \leq \text{NI} \leq 0,04$$

$$0,005 \leq \text{CMC} \leq 0,02$$

$$0,008 \leq \text{TSS} \leq 0,025$$

$$0,15 \leq \text{Per de Na} \leq 0,25$$

$$0,25 \leq \text{STPP} \leq 0,32$$

$$0,025 \leq \text{Silicates de Na} \leq 0,08$$

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 le logiciel STORM a donné la solution suivante avec un pourcentage d'eau fixé à 6%.

| COMPOSE                           | % MASSIQUE |
|-----------------------------------|------------|
| LABS Na                           | 0,0755     |
| AG                                | 0,02       |
| NI                                | 0,01       |
| CMC                               | 0,02       |
| TSS                               | 0,0250     |
| Per                               | 0,1608     |
| STPP                              | 0,25       |
| Silicates de Na                   | 0,025      |
| % Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0,3537     |
| Z (DA/KG)                         | 26,98      |
| HM (cm)                           | 5,6        |
| SM (cm)                           | 1.3        |
| Alc (% N <sub>2</sub> O)          | 8.33       |
| PS (°F)                           | 40.38      |
| PDVATTC                           | 57.4       |
| PDVATT                            | 23         |



**POST-OPTIMISATION**

## ANALYSE POST-OPTIMALE

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

Dans bien des cas la résolution du programme constitue seulement une étape préliminaire conduisant à des analyses post-optimales qui deviennent les résultats les plus importants de l'étude.

L'analyse post-optimale doit débiter par une réflexion approfondie sur la signification des résultats obtenus.

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

Dans de tels cas il est important d'étudier la sensibilité des résultats.

Il s'agit donc de trouver les intervalles pour lesquels toute variation du prix unitaire, n'altère en rien la solution optimale (formule optimale).



L'étude par le logiciel STORM a donné :

| COMPOSE           | COÛT (DA/KG) | INTERVALLE DE VALIDITE (DA/KG) |        |
|-------------------|--------------|--------------------------------|--------|
| - LABS Na         | 49           | 0                              | 149.52 |
| - AG              | 70           | 46.64                          | + ∞    |
| - NI              | 80           | 59.4563                        | + ∞    |
| - CMC             | 70           | 0                              | 139.69 |
| - TSS             | 47,5         | 0                              | 109.81 |
| - Per             | 39           | 23.38                          | 53.12  |
| - STPP            | 37,5         | 0                              | + ∞    |
| - Silicates de Na | 15           | 0                              | + ∞    |

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

De plus on définit un ratio R :

$$R = \frac{Z' - Z}{Z} * 100$$

Z' : nouveau coût total

Z : coût total initial

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

| COMPOSE           | NOUVEAU COUT (DA/KG) | Z' (DA/KG) | R <sub>1</sub> ‰ |
|-------------------|----------------------|------------|------------------|
| - LABS Na         | 73.5                 | 28.83      | 13.7             |
| - AG              | 105                  | 27.68      | 2.59             |
| - NI              | 120                  | 27.38      | 1.48             |
| - CMC             | 105                  | 27.98      | 3.7              |
| - TSS             | 71.25                | 27.58      | 2.2              |
| - Per             | 58.5                 | 30.11      | 11.6             |
| - STPP            | 56.25                | 31.67      | 17.3             |
| - Silicates de Na | 22.5                 | 27.17      | 0.7              |

Il ressort que le coût total est relativement peu sensible aux variations des coûts : du LABS Na, de l'AG, du NI, du CMC, du TSS et des Silicates de Na.

Pour les perborates de Na et le STPP, le coût total a sensiblement augmenté du fait que ces deux composés rentrent de manière importante dans la composition de la poudre.



## CONCLUSION

## CONCLUSION

Ce travail s'est proposé d'apporter certains éléments de réponse au problème qualité / prix d'un détergent pour machine à laver.

La combinaison du plan expérimental de plackett-burman, la régression multiple et la programmation linéaire a permis d'atteindre les objectifs fixés.

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

Un certain nombre de conclusions a pu être tiré :

Le plan expérimental 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 de séparer les effets confondus. Une étude des aliases aurait facilitée la mise à jour des interactions éventuelles.

L'analyse statistique en elle-même ne suffit donc pas, car la discussion de la signification des valeurs des effets doit se faire non pas sur la base statistique mais sur la base des phénomènes physiques ou physico-chimiques.

- ◆ Néanmoins la formule obtenue après optimisation répond aux exigences préalablement fixées. Il est à noter qu'il n'a été tenu compte de contraintes telles que le respect de l'environnement ou encore la corrosion des matériaux des machines.



- ◆ La formule obtenue est peu sensible aux variations des coûts des matières premières, et reste optimal dans un large domaine; elle est donc intéressante de ce point de vue.

Il faut savoir que le succès d'un détergent en poudre pour linge ne dépend pas exclusivement de ses performances et de son coût mais également de sa qualité esthétique.

Les plus grosses firmes dans le Monde consentent des sommes colossales dont les sondages d'opinion des consommateurs et dans l'étude de la dénomination du produit, son emballage, son parfum, sa couleur etc....

**ANNEXE 1**

Tableau des modèle PLACKETT-BURMAN à deux niveaux :

|        |        |                                                                          |
|--------|--------|--------------------------------------------------------------------------|
| K = 7  | N = 8  | + + + - + - -                                                            |
| K = 11 | N = 12 | + + - + + + - - - + -                                                    |
| K = 15 | N = 16 | + + + + - + - + + - - + - - -                                            |
| K = 19 | N = 20 | + + - - + + + + - + - + - - - - + + -                                    |
| K = 23 | N = 24 | + + + + + - + - + + - - + + - - + - + - - - -                            |
| K = 35 | N = 36 | - + - + + + - - - + + + + + - + + + - - + -<br>- - - + - + - + + - - + - |

K = nombre de facteurs  
N = nombre d'expériences



## ANNEXE 2

### Régression linéaire multiple :

Dans l'analyse de régression multilinéaire, nous avons une série de  $n$  observations, chacune représentée par  $K$  variables indépendantes.

Le numéro de l'observation est donné par  $j$ , dont la  $j$  ème variable indépendante pour la  $j$  ème observation est notée  $x_{jj}$  et la  $j$  ème 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 :

$$Y_j = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_kx_k$$

où  $a_0, a_1, \dots, a_k$  sont des coefficients de régression et  $y_j$  la valeur prédite de la  $j$  ème observation.

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

$$e_j = (y_j)_m - Y_j$$

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

$$Q = \sum_{j=1}^n e_j^2$$

Nous pouvons écrire le modèle en terme de données :

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

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

Posons :  $y_j = a_0 + \overline{a_1 x_{1j}} + \overline{a_2 x_{2j}} + \dots + \overline{a_k x_{kj}} + \epsilon_j$

où:  $x_j = \begin{pmatrix} 1 \\ n \end{pmatrix} \sum_{i=1}^k x_{ij}$

Le modèle devient :

$$y_j = \overline{a_0} + \sum_{i=1}^k (a_i \overline{x_{ij}}) + \epsilon_j \quad j = 1, 2, \dots, n$$

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

$$a = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{bmatrix} \text{ et } \epsilon = \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \vdots \\ \epsilon_n \end{bmatrix}$$



Cette fonction doit satisfaire :

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

L'indice t indique la transposée.

$$\begin{aligned} L &= y^t y - a^t x^t y^t - y^t x_a + a x^t x^t a \\ (a^t x^t y) &= y^t x_a \quad \text{aura le même scalaire} \\ L &= y^t y - a^t x^t y - y^t x_a + a x^t x^t a \end{aligned}$$

Cette fonction doit satisfaire :

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

Coefficient de corrélation multiple

Le coefficient 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 valeur de R est proche de 1, cela veut dire que le modèle proposé est adéquat.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. E. CHITOUR  
"Physico-chimie des surfaces"  
Volume 1. Les interfaces liquide-liquide et gaz-liquide.  
Ed OPU . Alger (1992).
- [2] Harold A. Wittcoff, Bryan G. Reuben  
"Industriel Organic Chemicals in Perspective"  
Part II. Technology Formulation and Use.  
Ed. John Wiley and Sons. New york (1980)
- [3] Drew Myers  
"Surfactant Science and Technology"  
2<sup>nde</sup> édition. Ed VCH Publishers. News York (1992).
- [4] PUISIEUX & M. SEILER  
"Agent de surface et émulsion"  
Ed Technique et Documentation. Lavoisier - Paris (1983).
- [5] LUCIEN MARCOU  
"Agents de surface"  
Technique de l'Ingénieur. A7610 (1992).
- [6] J. GUASTALLA, H. GOULESQUE  
"Detergent"  
Encyclopædia Universalis (1980).



- [7] KARL WINNACKER & LEOPOLD KÜCHLER  
"Chimie Organique"  
Volume VII. Ed EYROLLES - Paris (1968)
- [8] GÜNTER JAKOBI & ALBERCHT LÔHR  
"Detergents and textiles washing"  
Edition VCH Publishers, Weinheim (1987).
- [9] P. DAUTRY  
"Les lessives vertes lavent-elles plus blanc"  
Science et Vie, n°980, Paris, (1993).
- [10] LUCIEN MARCOU  
"La détergence"  
Technique de l'Ingénieur A7620, (1994).
- [11] PHILIP. J. SHENIER  
"Survey of Industrial Chemistry"  
Edition Wiley ans Sons, New York, (1986).
- [12] MARSHALL SITTIG  
"Detergent Manufacture Including Zeolite Builders ans Other  
New Materiels"  
Edition NDC. New Jersey, (1979)
- [13] A. DAVIDSON & B. M. MILDWIDSKY  
"Synthetic detergent"  
Edition Leonard Hill. London (1972).

[14] AM BENAZOU & LOUZRI

"Application du modèle expérimental de PLACKETT-BURMAN et de la programmation linéaire à l'optimisation d'une poudre à laver ménagère"

P.F.E dirigé par Monsieur le Professeur C. E. CHITOUR et Monsieur AHMED ZAID - ENP - (1993).

[15] D. BENOIST

"Notions sur les plans d'expériences"

Edition : Technique. Paris, (1974).

[16] R.L PLACKETT & J. P. BURMAN

"The design of optimum multifactorial experiments"

Biometrika. (1946).

[17] STONE. MAYER

"Efficient screening of process variable"

Industrial and Engineering Chemistry 8:36. (1986).

[18] K. JONES

"Optimisation procedure for the salinisation of Silicas for reversed-phase high performance liquid chromatography".

Journal of Chromatography. Volume 392, (1987).

[19] KAVANAGH. KV CHAN

"Application of Plackett-Burman design and linear programming to light-duty liquid detergent formulation"

Journal of the American Oil Chemists. Volume 69, Victoria, (1992).



- [20] V. SIMEONOV, S.A VOULGAROPOULO, M. SOFONIOU  
"Fast screening of the working condition effects in potentiometry with ion-selective electrodes".  
Fresenius Zeitschrift für analytische chemie. Volume 329.  
N°4 - Sofia (1987).
- [21] J.J. PEIRCE, G. SALLFORS; E. PETERSON  
"Parameter sensitivity of hydraulic conductivity testing procedure"  
Geotechnical testing journal, Volume 10. Durham (1987).
- [22] M. BOLTE, M. TROQUET  
"Optimisation de la caractérisation de polymère hydrosoluble par chromatographie à perméation de gel"  
European polymer, journal, volume 26, n°2 - London (1990).
- [23] B. A. STAPLES  
"Statistical evaluation of process parameters affecting properties of I.C.P.P ceramic Waste forms"  
National Meeting of the American Chemical Society. Dallas (1987)
- [24] D. A. BERMAN  
"Removal of hydrogen from plated high strength steel by Backing- A statistically design study"  
Naval air Development Center - U.S.A (1982)
- [25] R. P. ANANTATMULA  
"Effect of grande ronde Basalt Ground Water Composition and temperature ont the corrosion of Low-Cardon Steel in the presence of Basalt- Bentonite Packing"  
Material Research Society Annual Meeting, Boston, (1984).