

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

14/94

وزارة التربية الوطنية

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT

Genie Chimique

المدسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

*Optimisation des formulations
d'un detergent liquide.*

Proposé par :

M^r D^r S. E. CHITOUR

Etudié par :

M. MOUSSAOUI
L. SAGI

Dirigé par :

M^r D^r S. E. CHITOUR
M^r AHMED ZAID

PROMOTION

juillet 1994

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D' ETUDES

Sujet

Optimisation des formulations

d'un détergent liquide

Proposé par :
Mr Pr S.E. CHITOUR

Etudié par:
M.MOUSSAOUI
L.SACI

Dirigé par:
Mr Pr S.E. CHITOUR
Mr AHMED ZAID

PROMOTION JUILLET 94

E.N.P,10,Avenue Hacén Badi - El-Harrach -Alger

MINISTERE DE L' EDUCATION NATIONALE
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

Promoteur : Mr P^r S.E. CHITOUR

Copromoteur : Mr T.AHMED ZAID

Elèves ingénieurs: M.MOUSSAOUI

L.SACI



الموضوع : مثالية صيغ منظف سائل

ملخص : بتطبيق النموذج التجريبي لبلاكيت بورمان على خمس مركبات لمنظف سائل (لنفيل الاواني) نصل الى تحديد المركبات التي تؤثر على خصائص مختلفة لميعة المنظف ، الانحدار الخطي و البرمجة الخطية يتم تطبيقهما بعد ذلك على نتائج التحليل التجريبي بغية الحصول على صيغة مثلى ذات خصائص تعادل أو تفوق خصائص منظف تجارى .

Sujet : L'optimisation des formulations d' un détergent liquide

Résumé : Le modèle expérimental PLACKETT-BURMAN est appliqué à cinq composés d'une formulation de détergent liquide lave-vaisselle afin de déterminer les composés qui affectent différentes propriétés de la formulation.

L'analyse de régression et la programmation linéaire sont ensuite appliquées aux résultats de l'analyse en vue d'obtenir une formulation optimale dont les propriétés égalent ou dépassent celles d'un produit commercial disponible.

Subject : Optimization of liquid detergent formulations

Abstract : PLACKETT-BURMAN Design is applied to a five components dishwasher liquid detergent formulation to determine which components affect five different properties of the formulation.

Regression analysis and linear programming are then applied to the results of analysis in order to obtain an optimal formulation which matches or exceeds the properties of a commercially available product.

Dedicaces

*A mes parents, qu'ils voient en ce travail l'expression
de mon infinie gratitude*

A mes frères et soeurs

A mes amies

A mes amis

je dédie ce modeste travail

Mohamed

*A ma mère, pour ses grands sacrifices et sans
lesquelles ce travail n'aurait jamais aboutit.*

A mon oncle pour son dévouement

A mes grands parents

A Akilu, Amina, Rabah, Poudila, Djamila, Zouheir et

Amel.

A mes copines

A mes amis

je dédie ce modeste travail

Linda

Remerciements

Nous exprimons notre profonde gratitude à Mr le Pr. Chitour et Mr Ahmed zaid ,pour leurs conseils avisé et leurs bien veillant intérêt pour notre travail

Nous tenons aussi à exprimer nos vifs remerciements envers:

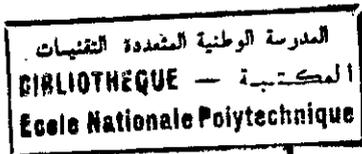
-Mr Nekache de L'ENAD.

-Mr Chebcheb de l'INTE

pour leurs précieuses orientations durant notre travail.

Nous tenons également à remercier les membres de jury qui nous ont honoré par leur présence.

SOMMAIRE



INTRODUCTION

PARTIE THEORIQUE

I-STRUCTURE ET PROPRIETES DES AGENTS DE SURFACE	2
II-PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES AGENTS DE SURFACE	9
III-CLASSIFICATION DES AGENTS DE SURFACE	14
IV-FORMULATION DES DETERGENTS LIQUIDES	20
V-APPLICATION DES AGENTS DE SURFACE	26
VI-MODELE EXPERIMENTAL PLACKETT-BURMAN	29

PARTIE EXPERIMENTALE

I-INTRODUCTION	34
II-LES COMPOSES CHOISIS	34
III-LES DIFFERENTES PROPRIETES ETUDIEES	35
IV-LE MODELE EXPERIMENTAL SELECTIONNE	37
V-PREPARATION DES FORMULATIONS	39
VI-RESULTATS EXPERIMENTAUX	39
VII-TABLEAU RECAPITULATIF	44
VIII-ANALYSE DE PRODUITS COMMERCIAUX	45
IX-MODELISATION DES PROPRIETES ETUDIEES	48
X-OPTIMISATION DES FORMULATIONS PAR PROGRAMMATION LINEAIRE	51
XI-PROPOSITION D'UNE NOUVELLE FORMULE	53
CONCLUSION GENERALE	57

PARTIE ANNEXE

ANNEXE A : FICHES TECHNIQUES DES INGREDIENTS CHOISIS	58
ANNEXE B : TABLEAUX DES MODELES PLACKETT-BURMAN A DEUX NIVEAUX	61
ANNEXE C : ANALYSE DE LA REGRESSION LINEAIRE MULTIPLE	62
ANNEXE D : LA PROGRAMMATION LINEAIRE	65
ANNEXE E : LA TABLE DE T DE STUDENT	66
ANNEXE F : REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	67

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les détergents liquides sont des systèmes multicomposants ,et leur propriétés dépendent d'une manière complexe des ingrédients utilisés dans la formulation ,tenter d'optimiser de tel système par approximations successives a très fort peu de chances d'aboutir à de bons résultats,l'alternative consiste avant tout à modéliser chacune des propriétés du détergent et d'appliquer par la suite des méthodes mathématiques pour l'optimisation du système global.

Le présent mémoire est une stratégie d'optimisation de formulations de tensio-actifs à usage de détergents,l'obtention de la formule correspondant au meilleur rapport qualité-prix nécessite l'élaboration d'un plan d'expériences(formule-composition)

Pour la préparation de nos formulations nous faisons appel au modèle expérimental de PLACKETT-BURMAN,bien que celui-ci est restreint aux modèles linéaires,il a le potentiel d'estimer les effets de N constituants dans $(N+1)$ expériences,ainsi il est évident que ces plans d'expériences ont l'avantage de limiter le travail expérimental requis pour aboutir à la formule la plus économique.

La modélisation de chacune des propriétés étudiées peut être entamée une fois les variables les plus importantes sélectionnées,pour ce faire il est nécessaire d'utiliser quelques notions de probabilité et de statistique.

L'étape ultime de notre travail est la résolution d'un programme à contraintes linéaires grâce à la technique d'optimisation;il sera donc possible d'avoir la composition de la formule la plus économique mais qui respecte au mieux les performances exigées.

PARTIE THEORIQUE

I-STRUCTURE ET PROPRIETES DES AGENTS DE SURFACE

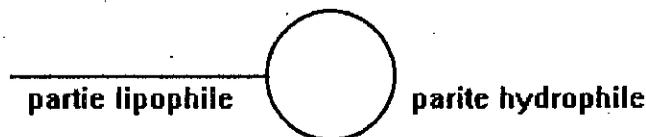
On considère généralement la détergence comme un effet de nettoyage extraordinairement intense obtenu dans un bain où se trouve un agent spécial ,le détergent.Ce dernier agit pour modifier les constantes interfaciales au contact des différentes phases présentes dans le système.

I-1 STRUCTURE AMPHIPHILE.

Certains produits ont une affinité naturelle pour l'eau : sucre ,glycérol,etc;ils sont dits hydrophiles.

D'autres produits ont une affinité naturelle pour les solvants apolaires : carbures , huiles , etc ; ils sont dits hydrophobes ou lipophiles.

Les produits dont la molécule est constituée par une partie hydrophile et une partie lipophile sont dits amphiphiles;ces produits sont représentés par le symbole ci-dessous:



Ces produits sont doués de propriétés particulieres,mise en solution dans l'eau,ils se rassemblent aux interfaces,pour une raison de minimisation de l'énergie,en s'orientant afin que la partie hydrophile de leur molécule soit dans l'eau et la partie hydrophobe à l'exterieur.[7]

Lorsque cette interface est la surface libre de la solution,en contact avec l'air ,ils forment un film superficiel de molécules orientées,qui diminue la tension superficielle,d'où les noms donnés à ces produits,agents de surface ou produits tensio-actifs.

I-2 TENSION SUPERFICIELLE

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

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

L'introduction dans la phase aqueuse d'un produit amphiphile ,qui diminue l'énergie superficielle,se traduit par la concentration de ce produit à la surface,par minimisation

de l'énergie. cette concentration à la surface provoque une diminution de la tension superficielle dès les très faibles concentrations.

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

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

avec:

Γ : excès superficiel de l'agent de surface.

γ : tension superficielle

c : concentration de la solution

R : constante molaire des gaz

T : température absolue.

Lorsque l'adsorption superficielle devient notable et jusqu'à la saturation de la surface, la tension superficielle est une fonction linéaire décroissante du logarithmique de la concentration, ce qui correspond à la partie BD de la courbe (fig1).

Lorsque la surface est saturée, la tension superficielle ne varie plus avec l'augmentation de concentration (partie DE de la courbe)

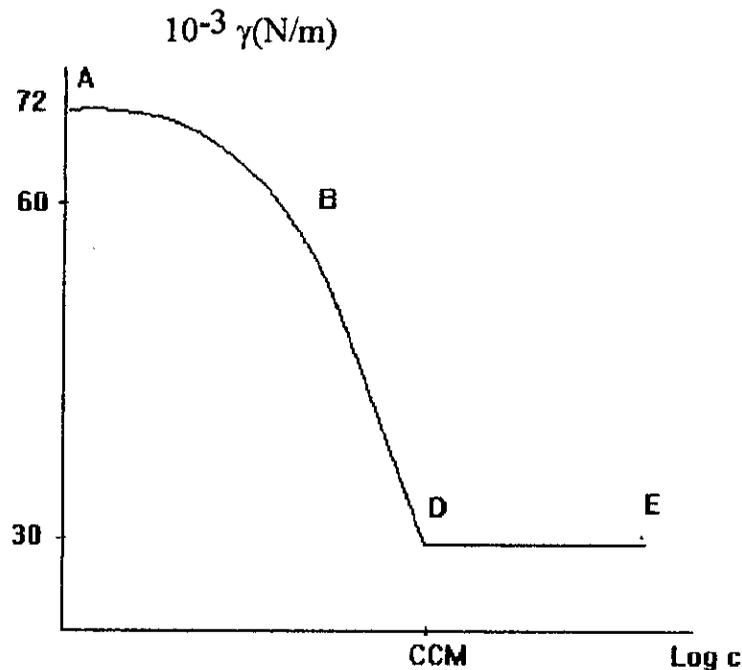


FIG 1 TENSION SUPERFICIELLE EN FONCTION DU LOGARITHME DE LA CONCENTRATION

I-3 CONCENTRATION CRITIQUE POUR LA FORMATION DES MICELLES:

Les molécules d'agents de surface sont associées d'une façon dynamique en solution aqueuse .

Au dessus d'une certaine concentration critique dite CCM; ces molécules forment de grands agrégats moléculaires de dimensions colloïdales appelées micelles ,à une concentration plus faible que la CMC, le surfactant existe généralement sous forme de monomères. Au dessous de la CCM, il existe un équilibre dynamique entre les monomères et les micelles.

Quand la concentration du surfactant est voisine de celle de la CCM, un phénomène d'agrégation se produit, il donne des micelles sphériques ou ellipsoïdes, où les groupements hydrophiliques sont dirigés pour être en contact avec la solution aqueuse et former une surface polaire, les chaînes hydrocarbonées étant dirigées vers l'intérieur pour former le coeur de la micelle et qui est apolaire.

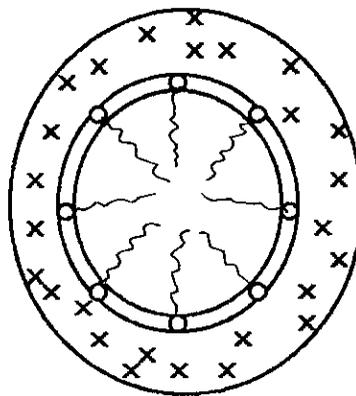


Fig 2 Représentation bidimensionnelle d'une micelle sphérique

Il convient de rappeler que lors d'une contamination le tensio-actif a tendance à s'adsorber sur cette contamination jusqu'à former une micelle, mais il faut retenir que même en l'absence de contaminant le détergent aura tendance en solution aqueuse, à s'agréger au delà de sa concentration micellaire critique, et qui correspond avec l'abaissement maximal de la tension superficielle, il n'est pas économiquement rentable de dépasser la C.C.M dans une opération de nettoyage.

La figure-3- met en relief graphiquement les diverses propriétés d'un agent tensio-actif, la variation brusque des différentes propriétés se fait quand la concentration micellaire critique est atteinte, on remarque par exemple que le pouvoir détersif se stabilise, les gains supplémentaires de propriétés importantes du point de vue industriel

(pouvoir détersif accru..) ne sont plus significatifs quand la C.C.M est dépassée, celle ci représente donc l'option à atteindre et à ne pas dépasser[1].

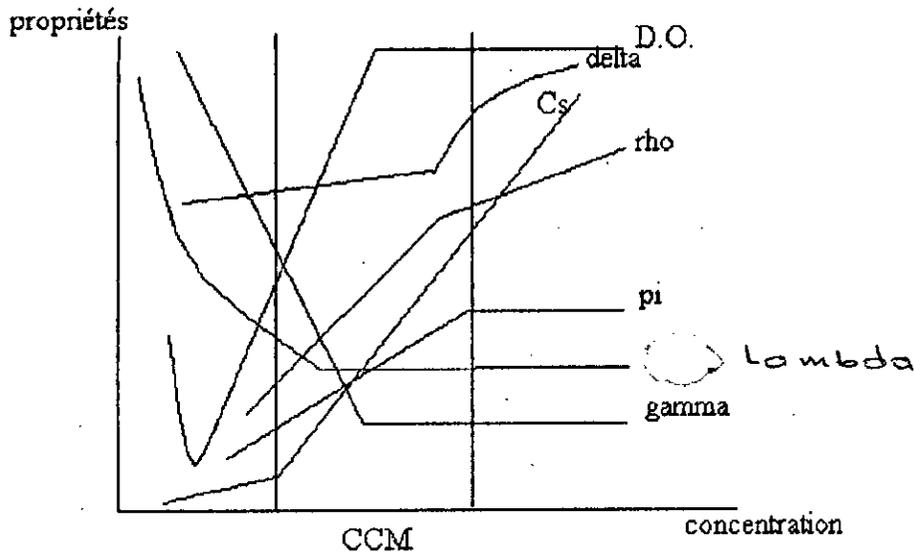


Fig 3 Variation des différentes propriétés en fonction de la concentration du surfactif

avec

cs : concentration d'une substance solubilisée

π : pression osmotique

λ : conductance equivalente

γ : tension interfaciale

ρ : masse volumique

DO:densité optique

D :coefficient de diffusion

δ : déplacement chimique

I-4 BALANCE LIPOPHILE-HYDROPHILE:

La balance hydrophile-lipophile(H.L.B) est une caractéristique des surfactifs. Elle est étroitement liée à la structure de la molécule. Elle est censée représenter l'équilibre entre les groupements hydrophiles et lipophiles et sa valeur est d'autant plus élevée que le surfactif est plus hydrophile. Cette notion a été proposée par GRIFFIN en 1949. [2]

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

La valeur H.L.B est fonction directe de la partie hydrophile dans la molécule de surfactif, elle est élevée lorsque la fraction hydrophile est prédominante; elle est faible si la molécule est plus lipophile qu'hydrophile.

Aux environs de la valeur 10 il y'a équilibre entre les caractères lipophiles et hydrophiles, les valeurs inférieures à 10 donnent des surfactifs à prédominance lipophile. L'intérêt de cette classification, fondée sur le HLB, est, qu'il est aisé de connaître, d'emblée, les principales propriétés des agents de surface.

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

$$HLB_m = \frac{HLB_A \cdot X + HLB_B \cdot (100 - X)}{100} \quad (2)$$

avec : HLB_m : valeur du HLB du mélange des tensio-actifs
 HLB_A : valeur du HLB du tensio-actif lipophile
 HLB_B : valeur du HLB du tensio-actif hydrophile
X : quantité exprimée en grammes du surfactif lipophile

Enfin, notons que la détermination de la valeur H.L.B peut être se faire à l'aide de deux types de méthodes:

- des méthodes par calcul,
- des méthodes expérimentales

I-5 PHENOMENE DE SOLUBILISATION

La solubilisation est décrite comme l'aptitude des solutions aqueuses amphiphiles à agir comme solvant de composés chimiques divers, tels que les hydrocarbures, les acides gras, les alcools supérieurs et les colorants qui sont très peu solubles dans l'eau pure.

Dans les solutions aqueuses de tensio-actifs, à partir d'une concentration donnée, les chaînes hydrophobes de ces derniers sont orientées vers l'intérieur, et les groupements hydrophiles s'arrangent pour être en contact de l'eau; une micelle se forme quand la C.M.C est atteinte. Il faut remarquer que la solubilisation n'a en fait lieu qu'au-dessus de la C.M.C.

Le composé solubilisé est dissous par les micelles. CORRIN montre que si on ajoute à un colorant cationique un détergent anionique, un changement de couleur se produit quand on atteint la C.M.C, ceci est dû à la solubilisation qui ne peut apparaître avant la formation de micelles.

HARLEY et McBAIN proposent une structure lamellaire consistant en couches alternées d'eau et de molécules doubles, c'est à dire des molécules amphiphiles, orientées de telle sorte que les groupements non polaires soient face à face, et placés côte à côte laissant ainsi à des molécules d'hydrocarbures, la possibilité d'être solubilisées entre les plans définis par les pentes non polaires

Dans une série homologue d'agent de surface, la quantité de substance organique dissoute augmente avec la chaîne hydrocarbonée, elle est aussi proportionnelle à la concentration du surfactif, enfin, la solubilité diminue lorsque la masse moléculaire de la substance dissoute augmente. [1]

I-6 MECANISME DE LA DETERSION

Dès l'origine des travaux modernes sur la détergence, on a reconnu que le pouvoir émulsifiant du bain et son effet colloïde protecteur pour les particules de crasse en suspension étaient très importants. De même on a reconnu explicitement que l'action peptisante ou dispersante étaient un facteur primordial de la détergence; on peut ajouter aussi la formation de films adsorbés aux surfaces et aux interfaces.

La détercion est définie comme le déplacement à l'aide d'une solution aqueuse de toutes sortes de contaminations grasses généralement rencontrées à la surface des tissus, des métaux de la peau, de la céramique et du verre.

Le détergent doit:

- 1-permettre à la solution de mouiller la surface solide.
- 2-déplacer la contamination.
- 3-permettre d'enlever facilement le contaminant sous forme de suspension sans redéposition sur le solide.

Les conditions ci-dessus sont remplies par la substance si elle est capable de diminuer les tensions interfaciales solide-eau et liquide-eau. C'est le cas généralement des agents mouillants ou des agents tensio-actifs.

Il n'y a pas de différence fondamentale entre un agent mouillant et un tensio-actif si ce n'est pas que ce dernier a un caractère lipophile très prononcé (longueur de la chaîne hydrocarbonnée plus longue). L'adhésion au solide de la solution détersive produit le déplacement du contaminant et sa conversion sous forme de globules, ce déplacement est favorisé par une agitation mécanique, ensuite, les groupements lipophile du détergent s'adsorbent sur la surface de la graisse en orientant les groupements polaires vers l'extérieur nous aurons une micelle hydrophile, ce qui facilite sa suspension dans la solution [1].

I-7 PHENOMENE DE SYNERGISME

Le concept de synergisme est des plus importants dans l'étude des effets pratiques des agents tensio-actifs.

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

Le synergisme doit être distingué de l'effet produit par l'adjuvant, parce que, dans ce cas, chaque constituant possède une tensio-activité propre. Pour mieux le comprendre considérons deux détergents X et Y; on mesure séparément leurs pouvoirs détergents dans des conditions bien déterminées sur un tissu souillé étalon et on exprime les résultats en pourcentage de souillure éliminée. Supposons que X à la concentration 0.1% donne un taux d'élimination de 20% et aussi Y, à la même concentration, si le mélange X+Y; 50/50; à la concentration de 0.1% (soit 0.05% de X et 0.05% de Y) donne un taux supérieur à 20%, alors X et Y sont synergiques.

Considérons maintenant un adjuvant B avec X; le taux pour X à 0.1% est 20%, et pour B à toute concentration 0%. Si l'on atteint un taux supérieur à 20% avec un mélange de X à 0.1% avec une certaine concentration B; alors B est un véritable adjuvant ou détergent additionnel. [4].

II-PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES AGENTS DE SURFACE

Grâce d'une part à leur adsorption aux interfaces,et d'autre part à la possibilité qu'ils ont de donner des micelles,les surfactifs présentent un certain nombre de propriétés intéressantes.Ces propriétés se traduisent par des différents pouvoirs,tous définis en 1972 par le comité international des dérivées tensio-actifs.

II-1 POUVOIR MOUSSANT

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

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

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

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

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

- Méthode par battage
- Méthode par secouage
- Méthode par agitation.
- Méthode par insufflation d'air.
- Méthode par chute de liquide(voir partie expérimentale).

II-2 LE POUVOIR MOUILLANT

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

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

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

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

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

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

II-3 POUVOIR EMULSIONNANT :

Une émulsion est une suspension de particules liquides au sein d'une autre phase liquide non miscible. La phase dispersée en suspension est à l'état de particules dont les dimensions peuvent varier entre des limites très écartées, dans quelques émulsions, les particules peuvent être assez grosses pour qu'elles soient visibles à l'œil nu, dans d'autres émulsions leur diamètre peut être inférieur à 0.5μ .

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

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

La valeur d'un agent de surface en tant qu'émulsionnant, son pouvoir émulsionnant exprimé en nombre de grammes pour 100 ml de l'émulsion nécessaire pour obtenir une stabilité définie, sont exprimés après étude des caractéristiques de l'émulsion obtenue et tout spécialement de sa stabilité. toutes les méthodes décrites font appel à l'examen de la stabilité de l'émulsion, qu'il s'agisse de méthodes d'usage général comme les méthodes

normalisées françaises (AFNOR T 73-409) ou des méthodes concernant des applications très particulières comme par exemple:

- Les méthodes de contrôle des émulsions de bitume par applications routières DIN 52042, 52043 et 52044
- Les méthodes de contrôle des émulsions de produits phytosanitaires: U.S 0-1-558
- Les méthodes de contrôle des huiles de coupe: A.S T.M D 157-271

II-4 POUVOIR DISPERSANT

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

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

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

L'industrie utilise de très nombreuses dispersions:

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

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

- les lignosulfonates.
- les polynaphtylsulfonates.

II-5 POUVOIR DETERGENT

Il s'agit du degré d'aptitude d'un agent de surface à promouvoir la détergence : processus selon lequel des salissures (ou souillures) sont enlevées et mises en solution ou en dispersion.

Au sens ordinaire, la détergence a pour effet le nettoyage ou lavage des surfaces solides. Considéré du point de vue physico-chimique, le phénomène de lavage est très complexe et comprend au moins trois phases principales:

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

-Dispersion de la salissure et maintien en suspension,

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

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

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

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

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

- le pouvoir détergent vis à vis des articles textiles,
- le pouvoir détergent vis à vis des surfaces lisses. (le mode opératoire sera décrit dans la partie expérimentale).

A côté de ces différentes propriétés le C.I..D a défini d'autres pouvoirs qui sont:

- pouvoir antiredéposition : "il s'agit de la propriété que possèdent certains détergents, d'éviter que les salissures de l'article souillé, dispersés dans le bain de lavage, salissent de façon uniforme l'objet lavé par redéposition."
- pouvoir séquestrant: "aptitude de certain corps à retenir (en solution) d'une manière plus ou moins labile, des cations dont les réactions sont alors généralement dissimulées."
- pouvoir suspensif: "degré d'aptitude d'un agent de surface à maintenir en suspension des particules insolubles dans la solution."

II-6 POINT DE TROUBLE

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

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

La connaissance de ce point de trouble a une importance capitale car les diverses propriétés tensio-actives des solutions d'agents de surface non-ioniques varient très rapidement au voisinage de cette température.

La détermination de cette température de trouble est de plus le moyen de contrôle le plus rapide et le plus précis permettant, en cours de fabrication, d'apprécier la quantité d'oxyde d'éthylène fixée sur un radical donné. A noter toutefois que la courbe de variation du point de trouble en fonction du taux d'éthoxylation tend vers une asymptote et que ce moyen de contrôle perd sa précision pour les produits fortement ethoxylés.

La température de trouble est influencée par la concentration de la solution en agent de surface, par le pH, par la présence de sels, ou d'agents de surface anioniques.

Ce phénomène ne se produit plus dans une solution ne contenant pas d'électrolytes, un produit tensio-actif très pur, en solution dans l'eau parfaitement déminéralisée, n'a plus de point de trouble, la mesure de cette caractéristique ne redevient possible qu'après addition d'une trace de sel minéral de l'ordre de 4 meq par litre.

Les normes internationales ou nationales: ISO 1065-1975; AFNOR T 73.403; DIN 53-917 et

ASTM D 2024-65, définissent trois méthodes de mesure du point de trouble des agents de surface non-ioniques, selon la température à laquelle se produit ce phénomène.

Il existe une autre méthode permettant de caractériser les dérivés non-ioniques insolubles dans l'eau, elle consiste à déterminer leur indice de trouble [2].

III-CLASIFICATION DES AGENTS DE SURFACE

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

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

III-1 AGENTS DE SURFACE ANIONIQUES

Ils sont classés selon leur groupe hydrophile.

III-1-1 SULFONATES

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

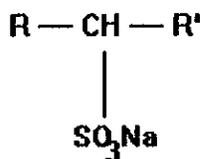
Exemple:

Le dodécylbenzènesulfonate de sodium, principal agent de surface utilisé dans la formulation des détergents ménagers en poudre:

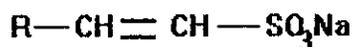


Les autres sulfonates sont représentés par:

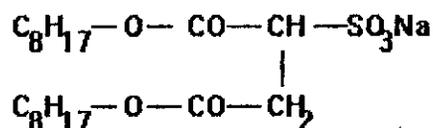
-Les *alcane sulfonates* : obtenues par sulfonation avec un mélange de dioxyde de soufre et d'air, d'alcane linéaires activées par les radiations ultraviolettes:



-Les *α alcène sulfonates* : obtenues par sulfonation en continu au trioxyde de soufre gazeux des α-oléfines:



-Les *sulfosuccinates* : comme par exemple le di(éthylhexyle)sulfocinate de sodium:

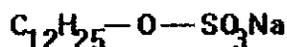


obtenu par sulfonation au bisulfite de sodium de maléate de di(ethyl-hexyle)

III-1-2 SULFATES

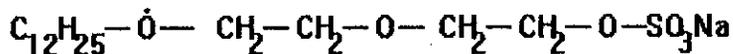
-les *sulfates d'alcools gras* : sont obtenus par sulfatation en continu au trioxyde de soufre des alcools gras naturels ou synthétiques

Exemple:le laurylsulfate de sodium.



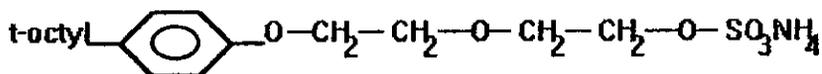
-Les *sulfates d'alcools gras ethoxylés* : sont préparés par condensation d'oxyde d'éthylène sur un alcool gras, puis sulfatation au trioxyde de soufre gazeux de l'ethoxylat

Exemple:le lauryléthoxyéthersulfate de sodium



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

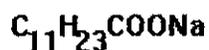
Exemple:le sel d'ammonium de tertioctylphénoléthoxyéther-sulfate.



III-1-3 CARBOXYLATES ET SAVONS

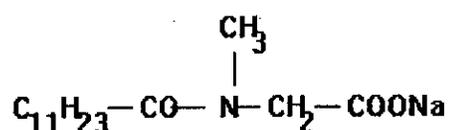
Les savons sont obtenus par saponification à l'aide d'agents alcalins des huiles ou graisses naturelles.

Exemple: le laureate de sodium



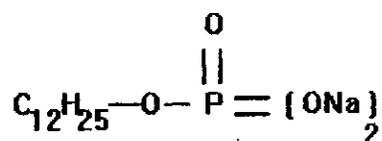
Les dérivés des aminoacides résultant de la réaction d'un chlorure d'acide gras sur un aminoacide

Exemple: le sel de sodium du sarcoside laurique.



III-1-4 PHOSPHATES ET PHOSPHONATES

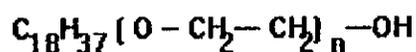
Exemple: le monolaurylphosphate disodique



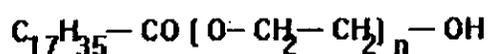
III-2 AGENTS DE SURFACE NON IONIQUES

Les deux tiers des agents de surface non ioniques sont obtenus par condensation d'oxyde d'éthylène sur des corps hydrophobes comportant un ou plusieurs hydrogènes actifs : alcools gras, acides gras, alkylphénols, amines grasses, propylène glycols, etc.

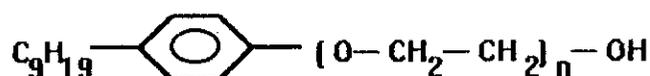
Exemple: -alcool stearique éthoxylé:



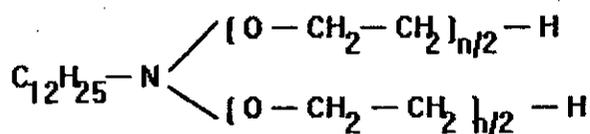
-acide stearique éthoxylé:



-nonylphénoléthoxylé:



-amine laurique éthoxylée:



Les autres produits tensio-actifs non ioniques sont:

-des esters de polyols (par exemple les esters de sorbitanne, de glycérol, de polyglycérol, de sucres, etc.) obtenus par réaction d'un acide gras sur le polyol correspondant;

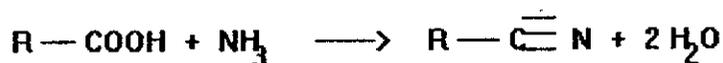
-des éthers du polyols (par exemple les éthers du glucose) synthétisés par réaction entre un alcool gras et le glucose.

-des alcanolamides, par exemple les alkylmonoalkylolamides ou les alkylodialkylolamides résultant de la condensation d'un ester Métylique d'acide gras avec une alcanolamine (monoethanolamine, diethanolamine, etc.)

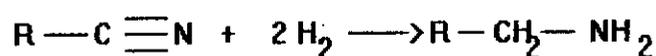
III-3 AGENTS DE SURFACE CATIONIQUES

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

Les amines grasses sont préparées à partir d'acides gras naturels qui sont d'abord transformés en nitriles:



Ces nitriles sont ensuite hydrogénés catalytiquement sous pression:

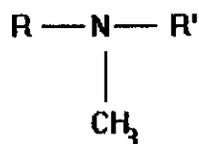


à partir de ces amines primaires, il est possible de synthétiser:

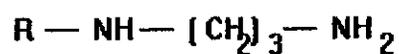
-les amines secondaires:



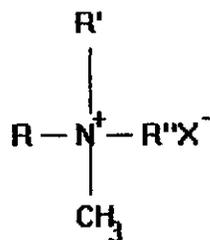
-les amines tertiaires:



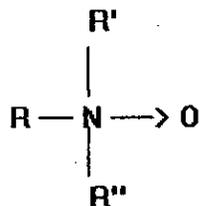
-les diamines, par exemple:



-les sels d'ammonium quaternaires:



-les oxydes d'amines:



-les imidazolines sont fabriquées par condensation d'acides gras avec les polyamines légères comme par exemple une diéthylènetriamine:

IV-FORMULATION DES DETERGENTS LIQUIDES

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

- les tensio-actifs dans le rôle est d'emulsionner les salissures.
- les adjuvants qui sont des produits ajoutés à ces tensio-actifs et dont le rôle ^{est} de parfaire, de compléter l'action de ces produits ou bien d'avoir une toute autre action que ne peuvent effectuer les tensio-actifs.

IV-1 GENERALITES

L'efficacité des détergents en poudre est liée à la présence dans leur formulation d'adjuvants actifs (builders) et en particulier à la teneur en tripolyphosphate. Le développement des détergents liquides a été freiné par la difficulté d'introduire dans ces produits une quantité suffisante d'adjuvants sans provoquer un trouble ou une décantation.

Ce handicap s'est trouvé diminué par les restrictions d'emploi du tripolyphosphate dans les détergents en poudre: c'est ainsi que le développement des détergents liquides aux Etats-Unis est plus important dans les Etats où le tripolyphosphate est interdit.

Un second frein est dû à une efficacité un peu moindre des détergents liquides, aux températures de lavage élevées (70 à 90°) la tendance actuelle à une diminution des températures de lavage est favorable à un développement des formes liquides.

il y'a actuellement sur le marché deux types de détergents liquides:

- des détergents liquides sans builders, dits non structurés.
- les détergents liquides avec builders, dits structurés.

Les détergents liquides présentent vis à vis des détergents en poudre, des avantages et des inconvénients, tant du point de vue du consommateur que du point de vue du producteur (Tableau I).

	Avantages	Inconvénients
Pour le consommateur	<ul style="list-style-type: none"> -facile à doser -sans poussière -ne motte pas -facile à stocker -facile à dissoudre -actif sur toutes les salissures grasses 	<ul style="list-style-type: none"> -ne contient pas d'agent de blanchiment -moins actif sur le coton
Pour le producteur	-investissement peu élevée	<ul style="list-style-type: none"> -emballage plus coûteux -concurrence plus ouverte

TABLEAU 1

Avantages et inconvénients des détergents liquides

IV-2 DETEGENTS LIQUIDES NON-STRUCTURES

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

leur formule générale est:

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

Cette formule est caractérisée par une teneur élevée en agents de surface de synthèse qui, avec le savon, dépasse 30%. Dans ces formules, les alkylbénzènesulfonates de sodium et les alcools gras éthoxylés sont en concurrence ; l'alcool gras éthoxylé apporte un bon pouvoir détergent à basse température et son pouvoir émulsionnant (il s'agit le plus souvent d'un alcool oxo en C14 et C15 condensé avec 7 molécules d'oxyde d'éthylène).

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

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

ce savon:

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

La composition de ces détergents liquides non structurés est facile à adapter pour qu'ils soient également assouplissants ,il suffit de supprimer de la formule les produits anioniques et les remplacer par les alcools gras éthoxylés.

Une telle formulation est donnée ci-dessous:

-alcool gras oxo en C14 et C15 condensé avec 7 molécules d'oxyde d'éthylène	5 à 18 %
-alcool gras oxo en C10 et C12 condensé avec 6 molécules d'oxyde d'éthylène	5 à 18 %
-chlorure de distearyldiméthylammonium	3 à 7 %
-ethanol	2 à 6 %
- 1-2 propylèneglycol	2 à 6 %
-stéarate d'éthylèneglycol	0.1 à 0.5%
-colorant,conservateur,enzyme,parfum,etc	q.s

IV-3 DETERGENTS LIQUIDES STRUCTURES

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

Devant la difficulté de realiser des formulations limpides ou seulement très liquides,les producteurs

s'orientent de plus en plus vers des suspensions stables plus ou moins visqueuses.une formule type de détergent liquide structuré,est la suivante:

Produits tensio-actifs	6 à 10 %
Oléate de potassium	1.25 à 2 %
Monoéthanolamide d'acides gras de coprah	1 à 1.25 %
Tripolyphosphate de sodium	20 à 30 %
Complexant et hydrotrope	0 à 5 %
Carboxymethylcellulose	0.05 à 0.1%
Azurants optique	0.1 %
Enzyme ,colorant,parfum,etc	q.s pour 100%

IV-4 LES ADJUVANTS

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

V-4-1 LES SEQUESTRANTS

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

IV-4-2 LES ANTIREDEPOSITIONS

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

IV-4.3-LES AGENTS DE BLANCHIMENT

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

IV-4-4 LES AZURANTS OPTIQUES

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

IV-4-5 LES REGULATEURS DE MOUSSE

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

IV-4-6 LES INHIBITEURS DE CORROSION

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

IV-4-7 LES ENZYMES:

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

IV-4-8 LES PARFUMS

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

IV-4-9 LES COLORANTS

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

V-APPLICATIONS DES AGENTS DE SURFACE

Les agents de surface sont utilisés dans de nombreuses activités industrielles et domestiques où ils sont:

- soit des matières premières de base pour la formulation de spécialités à usage ménager: détergents, shampooings, produits d'entretien, etc.;
- soit des produits auxiliaires industriels facilitant certaines opérations de fabrication: auxiliaires textiles, produits d'usinage et de nettoyage des métaux, agents de flottation des minerais, etc.

V-1 ESTIMATION DE LA PRODUCTION MONDIALE EN AGENTS DE SURFACE

Le marché mondial des agents de surface (hors savon), en 1989, étant de 5 millions de tonnes par an dont 1.7 en Europe de l'ouest.

En Europe, dans la période 1986 à 1990, les produits de lavage et de nettoyage à usage ménager ou industriel représentaient environ 50% du tonnage global (870000 tonnes/an). Les produits cosmétiques et d'hygiène corporelle environ 10% (164000 tonnes/an), le reste, soit environ 40%, correspondait aux utilisations industrielles.

Les tonnages d'agent de surface utilisés dans l'industrie sont très variables selon les marchés (TABLEAU 2).

Chimie et polymérisation	19
Textile	16
Metallurgie	9
Engrais et phytosanitaire	7
cuirs et forrures	7
Agro-alimentaire	6
Batiment et travaux publics	5.5
Mines et pétrole	4
papiers	3.5
peintures, pigments, vernis	3
autres	20

TABLEAU 2
Repartition (en %) des principales utilisations
des agents de surface dans les industries
européennes en 1989

V-2 APPLICATIONS SPECIALES DES SURFACTANTS

V-2-2 INDUSTRIE DU PETROLE

La plupart des étapes conduisant aux produits pétroliers tels que l'exploitation, le forage, la production et le raffinage nécessitent l'emploi des produits tensio-actifs. Ces produits permettent d'éliminer l'eau indésirable en suspension ou mélangée au pétrole lors de l'extraction, et permettent aussi de régler le problème de corrosion qui provient des sels minéraux solubilisés dans l'eau, du trioxyde de carbone et de l'hydrogène sulfureux dissous dans le pétrole[20].

V-2-2 INDUSTRIE MINIERE

-flottation des minerais: L'enrichissement des minerais se pratique de plus en plus par flottation:

-La partie noble du minerai à extraire est concentrée dans les mousses en surface provoquées par le bullage d'air en présence de produits tensio-actifs; c'est la flottation directe.

-les impuretés du minerai peuvent également être flottées, la partie noble à extraire étant alors récupérée dans la partie inférieure de la cellule: c'est la flottation inverse.

-Abattage des poussières: L'émission de poussières cristallines à l'extraction du charbon provoque des lésions pulmonaires très dangereuses (silicose). Les poussières les plus fines sont très difficiles à abattre.

L'utilisation de produits tensio-actifs mouillants permet de résoudre ce problème par pulvérisation sur les déblais par injection dans la veine de charbon avant l'extraction.

Les agents de surface sont également utilisés dans les carrières et le forage de tunnels.

V-2-3 INDUSTRIE PHARMACEUTIQUE

La pharmacie fait un appel important aux agents de surface, tant pour la préparation de formes galéniques classiques, émulsions, solutions... que pour la mise au point de formes galéniques de pointe, comme les liposomes et la préparation des substituts du sang.

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

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

V-2-4 INDUSTRIE METALLURGIQUE ET MECANIQUE

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

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

-par dégraissage pour éliminer les huiles et graisses

-par décapage pour éliminer les oxydes.

Les produits tensio-actifs sont utilisés à tous les stades de ces traitements de surface.

V-2-5 INDUSTRIE DU BATIMENT ET DES TRAVAUX PUBLICS

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

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

-Bitumes: les agents de surface, anioniques et surtout cationiques, sont utilisés pour la réalisation d'émulsions de bitumes employées dans la confection et la réparation des routes.

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

V-2-6 INDUSTRIE DES ALIMENTS DU BETAIL

Pour obtenir un aliment de bonne qualité, parfaitement toléré par les animaux (veaux, agneaux, chevreux...), des agents de surface performants sont incorporés directement dans la matière grasse, ou finement divisés et répartis de manière homogène sur un support pulvérulent, poudre de lait par exemple.

Le choix de ces agents de surface se fait en fonction de leurs performances techniques (pouvoir émulsionnant, dispersant, antimousse...), de l'effet zootechnique et de la législation.

V-2-7 INDUSTRIE DES ENGRAIS

Presentés sous forme de granulés, rarement de poudre, ces engrais fortement hygroscopiques ont une fâcheuse tendance à s'agglomérer sous l'effet de l'humidité, de la pression, de la température.

Les agents de surface, anioniques et cationiques, sont abondamment utilisés dans le monde pour combattre ce phénomène. Les engrais peuvent ainsi être stockés et distribués en culture par les moyens mécaniques, indispensables de nos jours.

VI-MODELE EXPERIMENTAL PLACKETT-BURMAN

Supposons que nous soyons confronté à l'étude d'un système chimique et /ou physique qui est soumis à l'action de plusieurs variables. Le problème qui se pose toujours est de savoir si l'action de ces variables est effective ou non et de connaître la loi reliant la performance ou la propriété physique de ce système aux variables considérées.

Pour répondre à ce problème, nous sommes obligés d'établir un plan d'expérience, c'est à dire donner différentes valeurs (ou niveaux) aux différentes variables (ou différents facteurs);

De ce fait, nous utilisons les plans multifactoriels qui se distinguent par un nombre très réduit d'expériences.

Les plans multifactoriels sont les plans greco-latins et les plans de Plackett-Burman introduit en 1946 par Plackett et Burman.

Toutefois, il faut signaler que ces deux plans présentent deux inconvénients, à savoir:

- Tous les facteurs (variables indépendantes) doivent avoir le même nombre de niveaux

- Toutes les interactions doivent être négligeables (ce qui n'est pas toujours le cas).

On s'intéresse ici seulement au modèle expérimental de Plackett-Burman à cause de ses caractéristiques exceptionnelles [20].

VI- CONSTRUCTION DU MODELE EXPERIMENTAL DE PLACKETT-BURMAN

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

La première ligne de la matrice de ce modèle est donnée par la table des modèles expérimentaux

de PLACKETT-BURMAN (voir annexe B)

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

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

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

On obtient alors la matrice du modèle (P.B.) à huit expériences.

Expériences	Variables indépendantes						
	A	B	C	D	E	F	G
1	+	+	+	-	+	-	-
2	+	+	-	+	-	-	+
3	+	-	+	-	-	+	+
4	-	+	-	-	+	+	+
5	+	-	-	+	+	+	-
6	-	-	+	+	+	-	+
7	-	+	+	+	-	+	-
8	-	-	-	-	-	-	-

TABLEAU 3
Matrice du modèle P.B. à huit expériences

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

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

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

VI-2-CALCUL DE L'EFFET D'UN FACTEUR

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

exemple: pour n = 8 (TAB 3) l'effet de la variable A sur la propriété y est égale à:

$$E_E = (y_1 + y_2 + y_3 + y_5) / 4 - (y_4 + y_6 + y_7 + y_8) / 4 \quad (3)$$

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

L'effet de la variable muette doit être nul.

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

-les interactions entre les variables réelles sont très importantes.

- certaines variables importantes qui ont été ignorées ou qui n'ont pas été gardées constantes ont variées d'une manière significative lors de l'expérience.
- une erreur considérable existe dans la technique de mesure utilisée.

VI-3 CALCUL DE LA VARIANCE DES EFFETS

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

$$V_{\text{effets}} = \frac{\sum (E_{\text{variables muettes}})^2}{\text{nombre de variables muettes}} \quad (4)$$

VI-4 CALCUL DE L'ERREUR STANDARD D'UN EFFET

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

$$\text{ERREUR STANDARD (ES)} = \sqrt{V_{\text{effets}}} \quad (5)$$

VI-5 SIGNIFICANCE D'UN EFFET:

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

$$t = \text{Effet} / (E.S.) \quad (6)$$

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

soit $t(\alpha/2, n)$ la valeur de la loi de student à n degrés de liberté. Si la valeur de t d'une variable donnée calculée à partir de l'équation (6) ne vérifie pas l'hypothèse suivante:

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

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

VI-6 DIFFERENTS TRAVAUX D'OPTIMISATION DES FORMULATIONS D'UN DETERGENT

Produire une formulation pour un système multicomposants n'est pas une tâche facile pour un formateur, ce dernier, guidé par son expérience et ses connaissances antérieures du système devra sélectionner un certain nombre d'ingrédients qui seront mélangés en vue d'obtenir une formulation qui satisfasse ou excède une ou plusieurs spécifications requises, le coût minimal est très recherché.

Les détergents liquides sont des systèmes complexes et leur spécifications dépendent de tous les composés entrant dans la formulation ou de quelques uns d'entre eux.

Ainsi, l'optimisation de tel système par tâtonnement ou par approximations successives a très fort peu de chances d'aboutir aux résultats souhaités.

L'alternative consiste avant tout à trouver des modèles pour chacune des propriétés du détergent liquide et d'utiliser par la suite des méthodes mathématiques pour l'optimisation du système global.

Steinle et al ont utilisé le modèle expérimental dit "central composite", la régression linéaire, et la méthode modifiée du simplexe pour optimiser un détergent liquide à six constituants (dont 2 fixé) en étudiant 3 propriétés, 30 expériences sont nécessaires pour aboutir à la solution optimale.

En général, pour les détergents liquides contenant plus que 4 composés, le nombre d'essais et/ou le temps alloué à l'utilisation des méthodes ci-dessus dans un faible volume de production s'accroîtront de façon dramatique, ainsi, la formulation reviendra chère.

Dans de telles situations, la moindre méthode rigoureuse sera recherchée, en effet, d'autres méthodes moins ambitieuses ont été décrites par NARCY et RENAUD; GALANTE et DILLON enfin CHAN et KAVANAGH. [15]

NARCY et RENAUD ont montré comment optimiser un détergent à quatre constituants en utilisant le modèle expérimental du simplexe pour deux propriétés.

GALANTE et DILLON ont travaillé sur l'optimisation d'une formulation à 3 constituants au moyen des diagrammes ternaires.

Quant à CHAN et KAVANAGH, ils optimisent une formulation de détergents liquides avec sept constituants variables dans neuf étapes moyennant une stratégie séquentielle impliquant la régression linéaire et la programmation linéaire, cette procédure était décrite en premier par KAVANAGH. [15]

Pour l'utilisation du modèle expérimental PLACKETT-BURMAN dans l'optimisation des détergents , CHAN et KAVANAGH étaient les premiers à travailler dans ce domaine, ils ont utilisé 7 composés en 12 expériences. [14]

Des travaux précédents au département génie chimique, ont porté sur l'optimisation d'une poudre à laver ménagère , les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 4. [20]

Solutions	1	2	3	4
NaLAS	0.2488	0.2488	0.2545	0.3000
STPP	0.2758	0.3147	0.3500	0.3500
Na ₂ SO ₄	0.1554	0.1665	0.1766	0.1766
NaCMC	0.0300	0.0300	0.0289	0.0234
Na ₂ SiO ₃	0.0900	0.0900	0.0900	0.0900
Σxi	0.8000	0.8500	0.9000	0.9400
pouvoir moussant	13.66	13.66	13.71	14.16
stabilité de mousse	1.03	1.03	1.03	1.03
C.MC	0.10	0.10	0.10	0.10
PDVSL	30	30	30	30
PDVAT	30	34	38	38
Alc	0.51	0.51	0.49	0.34
% humidité	20	15	10	6
coût(DA/kg)	14.1	14.9	15.7	16.7

TABLEAU 4

Résultats de l'optimisation d'une poudre à laver ménagère

PARTIE EXPERIMENTALE

INTRODUCTION

Ce travail a pour objectif l'optimisation des formulations d'un détergent liquide lave-vaisselle. Dans un premier temps, nous avons cherché à établir des relations propriétés-composition. Pour cela un plan d'expérience factoriel réduit dit de PLACKETT-BURMAN à 2 niveaux a été élaboré. Les propriétés étudiées sont:

- 1/Le pouvoir moussant (HM)
- 2/La stabilité de la mousse (S.M)
- 3/L'alcalinité (Alc)
- 4/ Le pouvoir détergent vis à vis des surfaces lisses (PDVSL)
- 5/L'indice de trouble (I.T)
- 6/La viscosité (μ)

Dans une seconde étape, nous avons recherché la formule la plus économique (meilleur rapport: qualité/prix) en utilisant un logiciel de programmation linéaire.

II-LES COMPOSES CHOISIS

Les fiches techniques de ces composés seront donnés en annexe.

II-1 DODECYLBENZENE SULFONATE DE SODIUM (LABSNa)

C'est la matière active principale pour la formulation des détergents, en effet le LABSNa se distingue par son pouvoir mouillant et moussant élevé ainsi que par son pouvoir détergent pour les textiles.

II-2 LAURYLETHERSULFATE DE SODIUM (LESNa)

Le LESNa fait partie des agents de surface anioniques, c'est une excellente matière de base pour la fabrication des produits de nettoyage et de rinçage, ils sont insensibles aux agents durcissants de l'eau et développent une mousse fine et volumineuse, même à des températures basses. Leurs bonnes propriétés mouillantes et émulsifiantes ainsi que leur grande compatibilité avec la peau en font de précieuses matières de base pour les détergents.

II-3 DIETHANOLAMIDE D'ACIDE GRAS DE COCO (CDEA)

L'amide est un additif et un agent de conditionnement, solvant et émulsificateur, un produit destiné à régler la viscosité du produit, de part ses propriétés consistant à faire étaler les préparations actives détergentes sur la peau, il protège cette dernière, il est également miscible avec la plupart des substances actives.

II-4 L'UREE

Son rôle est de remédier à l'abaissement de la solubilité des détergents en présence de sels inorganiques, son effet permet ainsi de maintenir tous les ingrédients en solution.

II-5 TOLUENE SULFONATE DE SODIUM (TSS)

Fait partie de la famille des xylènes, cumènes sulfonates de sodium, il améliore la solubilité des tensio-actifs, et ne possède pas des propriétés tensio-actives très prononcées.

II-6 CHLORURE DE SODIUM (NaCl)

C'est un excellent régulateur de viscosité, il favorise également le pouvoir moussant.

III-LES DIFFERENTES PROPRIETES ETUDIEES

III-1 LA HAUTEUR DE LA MOUSSE (HM)

Elle est mesurée selon la norme internationale ISO 269-1968 (Méthode du ROSS-MILES modifiée) qui consiste à noter la hauteur de la mousse 30 s, après la chute d'une hauteur de 450 mm de 500 ml d'une solution détergente (2.5 g/l), sur 50 ml de la même solution.

La stabilité de la mousse est obtenue en notant la chute de la hauteur de la mousse 5 mn après l'écoulement de la solution détergente. [2]

III-2 ALCALINITE (Alc)

Elle est déterminée par titrage volumétrique selon la norme d'entreprise que nous avons utilisé (NE.3.01.1987) qui consiste à titrer une solution de tensio-actifs (5g dans 50 ml d'eau distillé,) au moyen d'une solution d'acide chlorhydrique (0.1 N), en présence de Methyl-orange (1g/l). [17]

L'alcalinité est donnée en pourcentage massique d'oxyde de sodium (Na₂O) par la relation:

$$Alc = \frac{VT \cdot 3.1}{m} \quad (7)$$

où V : est le volume d'acide chlorhydrique

T : normalité de l'acide

m : masse de la prise d'essai en gramme.

III-3 POUVOIR DETERGENT VIS A VIS DES SURFACES LISSES (PDVSL)

Ce test consiste à déterminer le nombre d'assiettes de 25 cm de diamètre préalablement souillées avec 1.5 ml d'huile d'olive qu'il est possible de laver à l'aide d'une solution détergente à 47±1 °c contenant 2g/l du produit à tester.

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

Le test comprend deux mesures:

-soit le nombre d'assiettes qu'il est possible de laver avant qu'une assiette reste nettement souillée.

-soit le nombre d'assiettes qu'il est possible de nettoyer avant disparition de la mousse à la surface du bac de lavage.[2]

III-4 INDICE DE TROUBLE(I.T)

Appelée parfois hydrophile ou encore indice de titration,il est mesuré selon la norme DIN 53989 qui consiste à déterminer le nombre de millilitres d'eau distillée qui peuvent être ajoutés sans trouble à 30°C,dans une solution contenant un gramme de l'agent de surface étudiée dans dix millilitres de n-propanol[2].

III-5 VISCOSITE(μ)

Elle est mesurée dans notre cas selon la norme française NF T 60-100 grâce au viscosimètre UBBELOHDE à 20 °c.

Le test consiste à noter la durée d'écoulement du détergent à travers un capillaire calibré. La viscosité est donnée par la relation:

$$\mu = c.t \quad (8)$$

où c : est la constante du viscosimètre (égale à 0.5 csk / s)

et t: la durée d'écoulement du détergent en s.

III-6 DOSAGE DE LA MATIERE ACTIVE ANIONIQUE (MA):

Ce test consiste à déterminer la teneur en matière active anioniques par la méthode de titrage direct dans deux phases.

Nous avons utilisé la norme d'entreprise (NE 3.01.011/1987) en suivant le protocole opératoire suivant:

-peser à 1mg près 2.5g de la matière active anionique.

-Dissoudre la prise d'essai dans de l'eau douce, transvaser dans une fiole jaugée de 500 ml, bien agiter et prélever 10 ml à l'aide d'une pipette, les introduire dans une éprouvette, ajouter 15 ml de chloroforme et 25 ml de solution de bleu de Métylène, titer avec la solution de C.B.C (cétyl diméthylbenzyl ammonium chlorure) jusqu'à l'uniformisation des couleurs dans les deux phases [18].

La teneur en (%masse) de matière active anionique est égale à:

$$\frac{4V_3 TM}{m_0} \quad (9)$$

La teneur en méq/g de matière active anioniques est égale à:

$$\frac{40V_3 T}{m_0} \quad (10)$$

m_0 : masse en grammes de la prise d'essai

T: molarité de la solution de C.B.C.

V_3 : volume en ml de la solution de C.B.C utilisé.

IV-LE MODELE EXPERIMENTAL SELECTIONNE

Nous avons opté pour le modèle expérimental à 8 expériences à 2 niveaux qui est à même d'analyser l'effet de 7 variables dont deux sont muettes A et B (tableau 5).

formulations	Variables						
	LABSNa	LESNa	CDEA	UREE	TSS	A	B
1	+	+	+	-	+	-	-
2	+	+	-	+	-	-	+
3	+	-	+	-	-	+	+
4	-	+	-	-	+	+	+
5	+	-	-	+	+	+	-
6	-	-	+	+	+	-	+
7	-	+	+	+	-	+	-
8	-	-	-	-	-	-	-

TABLEAU 5

Modèle expérimental de PLACKETT-BURMAN

les niveaux, inférieur et supérieur (désignés respectivement par - et + dans la matrice ci-dessus) requis pour chaque composé sont rapportés dans le tableau 6 avec leur coût de revient en DA/Kg.

Composé	Niveaux		coût(DA/kg)
	inférieur(-)	supérieur(+)	
LASNa	15	25	21.85
LESNa	1	5	40.84
CDEA	1	2	28.41
Urée	2	5	8.78
TSS	0.1	0.3	28.00
NaCl	0.1	0.1	2.02
A	-	-	-
B	-	-	-

TABLEAU 6

Niveaux et coût des ingrédients du modèle de Plackett-Burman

V-PRÉPARATION DES FORMULATIONS

Au LABSNa, on ajoute, à froid, les autres ingrédients dans l'ordre suivant: LESNa, CDEA, Urée, TSS et NaCl, nous complétons avec la quantité d'eau nécessaire pour avoir 100 g de formulation. La composition de chaque formule est donnée par la matrice de PLACKETT-BURMAN.

Nous procédons ensuite à une agitation à la température ambiante pour chaque formule, au début la solution est trouble, une fois le mélange bien agité une couleur jaunâtre apparaît au fond de la solution et diffuse vers la surface.

Lorsque la solution devient jaune limpide, on arrête l'agitation. Au dessus de la solution, il s'est formé une couche de mousse d'environ 1 cm d'épaisseur, celle-ci disparaît après moins de trois heures.

Dès que les solutions deviennent homogènes nous procédons à un contrôle de pH selon les normes en vigueur. Vu la basicité élevée de certaines formules on a ajouté 0.1% d'acide citrique pour chaque formulation, en effet, nous obtenons un pH variable entre 6 et 7 pour toutes nos formulations (celui-ci est mesuré pour des solutions à 10%).

VI-RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

VI-1 HAUTEUR DE LA MOUSSE (HM)

pour les huit formulations, nous avons obtenu les résultats suivants:

formulation	1	2	3	4	5	6	7	8
HM(cm)	11.0	10.1	10.3	9.4	9.8	9.3	9.5	8.2

TABLEAU 7

Mesures expérimentales des hauteurs de mousse

Exemple de calcul:

La variance des effets est:

$$V_{\text{effets}} = \frac{[\text{effet}_A]^2 + [\text{effet}_B]^2}{2} = 0.0128$$

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

$$ES = \sqrt{V_{\text{effets}}} = 0.1132$$

Le calcul de l'effet de LABSNa par exemple se fait ainsi:

Le calcul de l'effet de LABSNa par exemple se fait ainsi:

$$E_{LABSNa} = \frac{(11.0 + 10.1 + 10.3 + 9.8)}{4} - \frac{(9.4 + 9.3 + 9.5 + 8.2)}{4} = 1.875$$

Nous faisons de même pour les autres ingrédients:

Nous fixons l'intervalle de confiance à 80%, c'est à dire que la probabilité qu'un effet est dû au hasard ou à des erreurs expérimentales est à =20%. La table du t de student (voir annexe E) nous donne $t(\alpha/2, n) = 1.886$ ou n est le nombre de variables muettes.

Les variables qui affectent d'une manière significative la propriété en question sont celles dont le test-t ne vérifie pas la relation: $|\text{test-t}| < 1.886$

Par conséquent les composés qui affectent le plus la hauteur de la mousse sont: LABSNa, CDEA, LESNa, TSS (voir tableau 8).

composé	effet	test-t	rang
LABSNa	1.175	10.381	1
LESNa	0.575	5.079	3
CDEA	0.650	5.742	2
Urée	-0.025	-0.221	5
TSS	0.400	3.534	4
A	0.100	-	
B	0.125	-	

TABLEAU 8

Effets des composés sur le pouvoir moussant

Commentaire:

Nous constatons que le pouvoir moussant augmente avec la composition centésimale du LABSNa, CDEA, LESNa et TSS, en effet, tous ces produits possèdent une structure amphiphile.

VI-2 STABILITE DE LA MOUSSE (SM)

pour toute nos formulations, nous avons obtenu des mousses stables, du fait que nous n'avons pas introduit dans notre modèle des produits tel que les sulfates, le savon, etc....

VI-3 ALCALINITE (Alc)

Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 9:

composé	1	2	3	4	5	6	7	8
V(HCl) en ml	4.15	3.65	3.43	3.88	3.30	3.35	3.95	3.07
Alc(%Na ₂ O)	0.257	0.226	0.213	0.241	0.205	0.208	0.245	0.190

TABLEAU 9

Mesure d'alcalinité pour les différentes formules

Nous procédons ensuite à une analyse des résultats : les effets ainsi que le test-t pour chaque composé sont évalués comme précédemment.

composé	effet	test-t	rang
LABSNa	0.0174	4.214	2
LESNa	0.0384	9.313	1
CDEA	0.0152	3.682	3
Urée	-0.0044	-1.054	5
TSS	0.0090	2.179	4
A	0.0053	-	
B	0.0025	-	

TABLEAU 10

Effets des composés sur l'alcalinité

Commentaire:

Nous fixons l'intervalle de confiance à 80% et nous constatons que les composés qui affectent l'alcalinité d'une manière significative sont les suivants : LESNa , LABSNa , CDEA et TSS.

L'alcalinité augmente avec la composition centésimale des ingrédients ci-dessus.

VI-4 POUVOIR DETERGENT VIS A VIS DES SURFACES LISSES (PDVSL)

Nous rapportons ci dessous le nombre d'assiettes lavées à l'aide de chaque formulation:

formulation	1	2	3	4	5	6	7	8
PDVSL	100	102	103	57	98	54	52	50

TABLEAU 11

Pouvoir détergent vis à vis des surfaces lisses

Les effets ainsi que le test-t des différents ingrédients sont les suivants

composé	effet	test-t	rang
LABSNa	47.5	16.292	1
LESNa	1.5	0.514	2
CDEA	0.5	0.171	3
Urée	-1	-0.343	5
TSS	0.5	0.171	3
A	1	-	
B	4	-	

TABLEAU 12
Effets des composés sur le PDVSL

Commentaire:

Pour un intervalle de confiance de 80% ,seul le LABSNa affecte le PDVSL,ce dernier augmente avec le pourcentage massique du LABSNa.

VI-6 INDICE DE TROUBLE (I.T.):

Pour les différentes formules ,nous obtenons les résultats suivants:

formulation	1	2	3	4	5	6	7	8
I.T.(ml)	22.0	21.1	22.1	20.7	20.8	21.8	21.5	19.9

TABLEAU 13
Mesure de l'indice de trouble des différentes formulations

composé	effet	test-t	rang
LABSNa	0.5125	1.9095	2
LESNa	0.1625	0.6055	3
CDEA	1.2625	4.7040	1
Urée	0.1625	0.6055	3
TSS	0.2125	0.7917	5
A	0.1125	-	
B	0.3625	-	

TABLEAU 14
Effets des composés sur l'indice de trouble

Commentaire:

Si on fixe l'intervalle de confiance à 80%, nous constatons que seuls le CDEA et le LABSNa affectent l'indice de trouble, ce dernier augmentant avec le pourcentage massique des composés évoqués ci-dessus.

VI-6 VISCOSITE (μ)

Les résultats obtenus sont résumés dans les deux tableaux ci-dessous:

formulation	1	2	3	4	5	6	7	8
μ (csk)	380.8	20.4	106.8	3.7	32.8	31.3	32.8	4.6

TABLEAU 15

Mesure de l'indice de la viscosité à 20°C de chaque formule

composé	effet	test-t	rang
LABSNa	117.061	1.7013	2
LESNa	65.529	0.9523	5
CDEA	122.598	1.7817	1
Urée	-94.674	-1.3759	3
TSS	71.043	1.0325	4
A	-65.239	-	
B	-72.200	-	

TABLEAU 16

Effets des composés sur la viscosité

Commentaire

Pour un intervalle de confiance de 60%, les composés qui affectent le plus la viscosité sont : CDEA, LABSNa, Urée et TSS.

Nous constatons que la viscosité augmente avec la composition centésimale de CDEA, LABSNa et TSS, par contre l'augmentation de la composition centésimale de l'urée réduit la viscosité.

VI-7 DETERMINATION DE LA TENEUR EN MATIERE ACTIVE (MA)

Dans les tableaux 17 et 18, nous rapportons les résultats de cette analyse:

formulation	1	2	3	4	5	6	7	8
MA(méq/g)	0.398	0.398	0.367	0.197	0.272	0.228	0.249	0.218

TABLEAU 17

Mesure de la teneur en matière active anionique

composé	effet	test-t	rang
LABSNa	0.1358	4.632	1
LESNa	0.0394	1.344	2
CDEA	0.0394	1.344	2
Urée	-0.0082	-0.279	5
TSS	-0.0346	-1.180	4
A	-0.0394	-	
B	0.0129	-	

TABLEAU 18

Effets des ingrédients sur la teneur en matière active.

Commentaire

Pour un intervalle de confiance de 80%, seul le LABSNa affecte la teneur en matière active anionique, du fait que le LESNa n'intervient que pour 1.5% lorsqu'il est à son niveau supérieur dans le modèle Plackett-Burman.

VII-TABLEAU RECAPITULATIF

Nous rapportons ci-dessous les composés qui affectent le plus les propriétés étudiées par ordre d'influence décroissante, nous donnons également le pourcentage d'affection de chaque composé sur la propriété en question entre parenthèses.

propriété	composé			
HM	LABSNa (42%)	CDEA (23%)	LESNa (20%)	TSS (14%)
Alc	LESNa (23%)	LABSNa (23%)	CDEA (20%)	TSS (12%)
PDVSL	LABSNa (96%)			
I.T.	CDEA (54%)	LABSNa (22%)		
μ	CDEA (43%)	LABSNa (41%)	Urée (-33%)	TSS (25%)
MA	LABSNa (79%)			

TABLEAU 19

Les composés affectant les propriétés étudiées

Commentaire

Nous constatons que la matière active intervient dans toutes les propriétés étudiées, c'est ainsi qu'on l'incorpore en forte proportion par rapport aux autres ingrédients dans la formulation d'un détergent.

Le deuxième ingrédient très important au vu de son effet considérable sur la viscosité et le pouvoir moussant est le CDEA, celui-ci favorise le pouvoir moussant et régule la viscosité.

Le LESNa quant à lui, agit comme moussant et est producteur d'alcalinité (en effet ce composé possède un pH variant entre 7 et 9 pour une solution à 3%)

Le T.S.S affecte le pouvoir moussant, l'alcalinité et la viscosité mais pas autant que les autres composés, son rôle réside dans la solubilisation du LABSNa.

Enfin, l'urée a pour effet la réduction de la viscosité, cependant il faut l'introduire dans une formulation d'un détergent, car elle le permet le maintien de tous les ingrédients en solution du fait que la solubilité des détergents diminue en présence des sels alcalins.

Seul le NaCl a été introduit à raison de 0.1% dans chaque formule. Il est connu que ce composé possède un effet booster considérable pour la viscosité, en effet l'addition d'environ 0.8-1.0% de NaCl permet d'augmenter la viscosité de 280-300 mPas [8].

VIII-ANALYSE DE PRODUITS COMMERCIAUX

Pour aboutir à une formulation correspondant au meilleur rapport qualité-prix, il est nécessaire de situer nos formules par rapport au produit commercialisé par l'ENAD. L'étude des différentes propriétés a donné les résultats suivants:

propriété	valeur
HM(cm)	5.5
chute de la hauteur de la mousse 5 mn après (cm)	0
Alc(% Na ₂ O)	0.186
PDVSL	40
I.T.(ml)	22.3
Visc(csk)	49.1
% MA	11.36
MA (méq/g)	0.326

TABLEAU 20
propriétés de l'ISIS liquide lave-vaisselle

Nous remarquons que le pouvoir moussant de ce produit est 2 fois moins élevée que celui obtenu par nos formules, le PDVSL est trop faible pour un détergent lave-vaisselle (voir tableau 21).

L'alcalinité est légèrement inférieure à notre formule la moins concentrée, en quoi nous pensons que la composition centésimale des ingrédients les plus significatifs (LABSNa, CDEA, LESNa) est beaucoup plus faible que celle donnée par le modèle.

Ainsi, on s'est tourné vers les produits importés pour mieux comparer les performances de nos formules, l'analyse d'un échantillon de "PAIC CITRON" a fourni les résultats suivants:

propriété	valeur
HM(cm)	13.4
chute de la hauteur de la mousse 5 mn après (cm)	0
Alc(% Na ₂ O)	0.248
PDVSL	236
I.T.(ml)	-
Visc(csk)	267
MA (méq/g)	0.826

TABLEAU 21
propriétés d'un détergent lave-vaisselle importé "PAIC CITRON "

Notons que ce produit contient au moins 30% de tensio-actifs anioniques et au moins 5% de tensio-actifs non ioniques d'après les indications portés sur le flacon.

Ainsi il est tout à fait normal de trouver de telles performances surtout lorsque l'on sait que les non-ioniques possèdent un pouvoir détergent remarquable même à froid. nous avons voulu également comparé les propriétés de nos formules à celles d'un détergent australien rapportées par CHAN et KAVANAGH[14] et [15].

propriété	valeur
HM(cm)	10.3
chute de la hauteur de la mousse 5 mn après (cm)	1.0
viscosité (csk)	214.3
point trouble (°c)	0
% Matière active	12.3
pH	6.6

TABLEAU 22
propriétés d'un détergent commercial australien

Nous remarquons que ce produit est très proche de nos formulations, en effet, on obtient pratiquement le même pouvoir moussant et la même viscosité pour une teneur en matière active très voisine, en revanche les valeurs concernant le PDVSL et l'I.T. ne sont pas rapportées.

**MODELISATION
DES PROPRIETES ETUDIEES**

IX-MODELISATION DES PROPRIETES ETUDIEES

Le but de cette partie est de trouver un modèle pour chaque propriété étudiée en tenant compte des variables les plus significatives grâce au logiciel de régression linéaire multivariée (il s'agit d'un logiciel exécutable personnel), les résultats sont donnés ci-dessous.

1- HAUTEUR DE LA MOUSSE

-coefficient de régression multiple: $R^2 = 0.98$

-modèle : $HM=5.54+0.11LABSNa+0.65CDEA+0.14LESNa+1.99TSS$

2- ALCALINITE

-coefficient de régression multiple: $R^2 = 0.97$

-Modèle : $Alc=0.1537+0.0096LESNa+0.0004LABSNa+0.0152CDEA+0.0449TSS$

3- POUVOIR DETERGENT VIS A VIS DES SURFACES LISSES

-coefficient de régression multiple: $R^2 = 0.99$

-modèle : $PDVSL=-18+4.75LABSNa$

4- INDICE DE TROUBLE

-coefficient de régression multiple: $R^2 = 0.89$

-modèle: $I.T.=18.33+1.26CDEA+0.05LABSNa$

5- VISCOSITE

-coefficient de régression multiple : $R^2 = 0.76$

modèle : $visc=-302.09+122.59CDEA+11.71LASBSNa-31.66Uree +355.22TSS$

Dans le tableau ci-dessous, sont rassemblées toutes les propriétés étudiées corrélées avec les compositions ainsi que le coefficient de régression multiple (R^2) et l'erreur standard sur chaque propriété.

propriété	R ²	E.S.
HM= 5.54+0.11LABSNa+0.65CDEA+0.14LESNa+1.99TSS	0.98	0.1
Alc= 0.1537+0.0096LESNa+0.0004LABSNa+0.0152CDEA +0.0449TSS	0.97	0.004
PDVSL= -18+4.75LABSNa	0.99	3
I.T.= 18.33+1.26CDEA+0.05LABSNa	0.89	0.3
VISC= -302.09+122.59CDEA+11.71LASBSNa-31.66Urée +355.22TSS	0.76	68.8

TABLEAU 23
Modélisation des différentes propriétés

commentaire:

Mis à part la viscosité($R^2 = 0.76$),les autres propriétés présentent une très bonne linéarité dans le domaine de variation considérée,ainsi le choix du modèle linéaire paraît justifié.

**OPTIMISATION DES FORMULATIONS
PAR
PROGRAMMATION LINEAIRE**

X- OPTIMISATION DES FORMULATIONS PAR PROGRAMMATION LINEAIRE:

Le but de cette partie est l'obtention de la formule correspondant au meilleur rapport qualité/prix, la procédure consiste tout d'abord à minimiser le coût matière, et d'évaluer par la suite les propriétés de la formule optimale, grâce à un certain nombre de contraintes linéaires.

La fonction objective à minimiser est:

$$y = (21.85 \text{LABSNa} + 40.84 \text{LESNa} + 28.42 \text{CDEA} + 8.78 \text{Urée} + 28.00 \text{TSS} + 2.02 \text{NaCl}) * 10^{-2}$$

avec les contraintes linéaires:

$$\text{(HM): } 4.46 \leq 0.11 \text{LABSNa} + 0.65 \text{CDEA} + 0.14 \text{LESNa} + 1.99 \text{TSS} \leq 5.46$$

$$\text{(Alc): } 0.0004 \text{LABSNa} + 0.0096 \text{LESNa} + 0.0152 \text{CDEA} + 0.0449 \text{TSS} \leq 0.0943$$

$$\text{(PDVSL): } 4.75 \text{LABSNa} \geq 118$$

$$\text{(IT): } 3.17 \leq 1.26 \text{CDEA} + 0.05 \text{LABSNa} \leq 3.77$$

$$\text{(Visc): } 502.09 \leq 122.59 \text{CDEA} + 11.71 \text{LABSNa} - 31.66 \text{UREE} + 355.22 \text{TSS} \leq 572.09$$

$$15 \leq \text{LABSNa} \leq 25$$

$$1 \leq \text{LESNa} \leq 5$$

$$1 \leq \text{CDEA} \leq 2$$

$$2 \leq \text{UREE} \leq 5$$

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

$$\text{NaCl} = 0.1$$

Le premier type de contraintes porte sur les modèles de propriétés, quant au deuxième groupe de contraintes, elles sont relatives aux compositions massiques. La résolution de ce problème d'optimisation avec contraintes linéaires a été faite par ordinateur.

Nous avons utilisé le logiciel EUREKA: The solver.

nous rapportons ci-dessus quelques solutions du problème avec les propriétés correspondantes:

formule	A	B	C	D
LABSNa	24.85	24.85	25.00	25.00
LESNa	1.90	1.00	1.50	2.00
CDEA	1.61	1.91	1.70	1.80
Urée	2.00	2.00	2.00	2.00
TSS	0.29	0.29	0.29	0.29
NaCl	0.10	0.10	0.10	0.10
HM (cm)	10.3	10.2	10.2	10.3
PDVSL	100	100	100	100
Alc (%Na ₂ O)	0.218	0.215	0.217	0.223
I.T.(ml)	21.5	21.9	21.7	21.8
μ (csk)	265	263	239	251
%MA	13.67	13.67	13.75	13.75
coût matière (DA/kg)	6.9	6.6	6.8	7.0

TABLEAU 24
Quelques solutions du problème d'optimisation

il est clair que la formule B est celle qui correspond au meilleur rapport qualité/prix.

La solution optimale du point de vue de la performance et du coût de revient est donc la suivante:

LABSNa: 24.85%

LESNa : 1.00%

CDEA : 1.91%

UREE : 2.00%

TSS : 0.29%

NaCl : 0.1 %

%MA : 13.67%

Si on tient compte des autres additifs qui sont:

-Azurants optiques(0.05%)

-parfum(0.2%)

-conservateur(0.2%)

ainsi que l'emballage(bouteille en PEHD),le coût de revient devient:10.2 DA/Kg

Commentaire:

Si on tient compte du rapport qualité/prix obtenu,nous constatons que la formulation optimale est rentable,car le coût matière intervient d'une façon générale s'agissant de formulation du détergent pour 80% du prix de revient du produit.

En effet,l'ISIS liquide commercialisé par l'ENAD revient à 31.9 DA/kg (source l'ENAD).

Nous avons constaté également que cette formule a ses limites et qu'il est pratiquement impossible d'avoir des spécifications qui égalent ou dépassent celles des produits importés ("PAIC-CITRON").

Exemple:

Pour avoir un PDVSL=236,il faut introduire 61.27% de LABSNa dans la formule,ce qui engendre une difficulté remarquable pour la mise en solution de tous les ingrédients,il est donc plus probable d'avoir un produit pâteux plutôt qu'un liquide.

**PROPOSITION
D'UNE
NOUVELLE FORMULE**

XI-PROPOSITION D'UNE NOUVELLE FORMULE

La partie qui suit est une contribution à la réalisation d'une nouvelle formulation de détergent liquide lave-vaisselle dans le but d'avoir des performances voisines de ceux de PAIC-CITRON.

nous basons notre approche sur le modèle précédent tout en apportant les modifications suivantes:

-La neutralisation de l'acide sulfonique (LABSH) sera faite au cours de la préparation de la formulation grâce à une base organique, nous avons utilisé la monoéthanolamine (MEA).

-nous utilisons un laurylétersulfate desodium (LESNa) à 70% de matière active.

-L'incorporation d'agent anti-redéposition est également indispensable pour tout les types de détergents à usage ménager, c'est pourquoi nous introduisons l'hydroxyéthylcellulose (HEC), ce dernier joue le même rôle que celui du carboxyméthylcellulose (CMC) pour les poudres.

-le rôle anticalcaire sera assuré par l'acide citrique, ce dernier permet également l'ajustement du pH.

-l'hypochlorite de sodium (eau de javel) a pour effet la décoloration du LABSH.

-Enfin, nous maintenons dans nos formulations tout les autres additifs du modèle précédent à savoir: CDEA, Urée, TSS et NaCl.

La composition de chaque formule est donnée par le tableau 25, seule l'acide sulfonique et la quantité de monoéthanolamine (MEA) nécessaire à la neutralisation sont variables.

Pour le choix des compositions relatives aux autres ingrédients nous nous sommes inspirés de la littérature et du modèle précédent [8] et [9].

formulation	1	2	3	4	5	6	7	8
LABSH	6	8	10	12	14	16	18	20
MEA	1.2	1.6	2.0	2.4	2.8	3.2	3.6	4.0
LESNa	6	6	6	6	6	6	6	6
CDEA	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Urée	2	2	2	2	2	2	2	2
TSS	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
NaCL	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Acide citrique	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
eau de javel	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
HEC	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
parfum	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
eau	81.75	79.35	76.95	74.55	72.15	69.75	67.35	64.95

TABLEAU 25
compositions des huit formulations

La préparation des formules ci-dessus s'est faite à température ambiante en mélangeant les ingrédients dans l'ordre indiqué (tableau 25).

Une fois les solutions devenues homogènes nous devons nous assurer que le pH varie entre 6 et 7,nous procédons ensuite à la mesure expérimentale du pouvoir moussant (HM) et du pouvoir détergent vis à vis des surfaces lisses (PDVSL).

I-1 ANALYSE DES FORMULATIONS

I-1 HAUTEUR DE LA MOUSSE

Les resultats obtenus sont les suivants:

formulation	1	2	3	4	5	6	7	8
HM(cm)	10.4	10.8	11.1	11.6	11.9	12.1	13.0	13.2

TABLEAU 26

Mesure des hauteur de mousse

I-2 Pouvoir détergent vis à vis des surfaces lisses:

le nombre d'assiettes lavées à l'aide de chaque formulation est rapporté ci-dessous:

formulation	1	2	3	4	5	6	7	8
PDVSL	41	65	81	108	125	142	161	177

TABLEAU 27

Mesure du PDVSL

I-3 TENEUR EN MATIERE ACTIVE ANIONIQUE

Le tableau qui suit,nous donne la teneur en matière active anionique pour chaque formule.

formulation	1	2	3	4	5	6	7	8
%MA	11.00	13.26	15.53	17.80	20.07	22.33	24.60	26.67

TABLEAU 28

Mesure de la teneur en matière active anionique.

II RECHERCHE DE CORRELATION DETERMINANT LA HAUTEUR DE MOUSSE

II-1 HAUTEUR DE MOUSSE EN FONCTION DU %LABSH

coefficient de régression linéaire; $R^2=0.98$

$$HM=9.14+0.2LABSH$$

II-2 HAUTEUR DE MOUSSE EN FONCTION DU %MA

coefficient de régression linéaire : $R^2=0.98$

$$HM = 8.37+0.18MA$$

III RECHERCHE DE CORRELATION DETERMINANT LE PDVSL

III-1 PDVSL EN FONCTION DU % LABSH

coefficient de régression linéaire: $R^2=0.99$
PDVSL = $-13.78 + 9.71 \text{LABSH}$

III-2 PDVSL EN FONCTION DU %MA

coefficient de régression linéaire : $R^2=0.99$
PDVSL = $-50 + 8.63 \text{MA}$

IV- COMPARAISON AVEC LA FORMULE ENAD

Le but de cette partie est de comparer le PDVSL obtenu grâce à la formule ENAD et notre formule pour une même teneur en matière active et ceci par calcul:

% Matière active	10	15	20	25	27	30	32	33
PDVSL (formule ENAD)	80	130	179	229	249	278	298	308
PDVSL (nouvelle formule)	36	79	123	165	183	209	226	234
% eau (formule ENAD)	73.52	63.10	52.68	42.26	38.10	31.85	27.68	25.60
% eau (nouvelle formule)	84.95	79.95	74.95	69.95	67.95	64.95	62.95	61.95
possibilité de réalisation (formule ENAD)	+	+	+	-	-	-	-	-
possibilité de réalisation (nouvelle formule)	+	+	+	+	+	+	+	+

TABLEAU 29

Tableau comparatif de la formule ENAD avec la nouvelle formule

Commentaire:

il est évident que d'après les résultats ci-dessus, la formule ENAD est plus performante que celle que nous avons proposée, cependant celle-ci présente une limite au-delà de laquelle l'obtention d'un liquide limpide sera impossible, car la quantité d'eau nécessaire à la mise en solution de tous les ingrédients s'avère insuffisante.

Quant à la nouvelle formule, elle nous a permis d'avoir un PDVSL voisin de celui de PAIC-CITRON avec une teneur en matière active anionique du même ordre de grandeur, cependant elle revient chère, en effet, pour avoir un PDVSL=234, le coût matière est supérieur à 14.4 DA/kg (compte non tenu du MEA, HEC et l'acide citrique).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Notre travail a consisté en l'optimisation des formulations d'un détergent liquide lave-vaisselle par l'application du modèle expérimental de PLACKETT-BURMAN ,de la régression linéaire multiple et de la programmation linéaire.

Le choix du modèle linéaire paraît justifié vu les résultats obtenus ,notamment pour le PDVSL, la HM et l'alcalinité, en ce qui concerne la viscosité malgré les résultats reproductibles ,la linéarité n'est pas assez bonne comparée aux autres propriétés, ainsi nous pensons qu'il y'a eu des interactions entre le chlorure de sodium et les autres variables du modèle du fait que ce dernier connu par son effet remarquable sur la viscosité a été ignoré par notre modèle.

Les résultats obtenus sont jugés satisfaisants vu que la formulation optimale revient moins chère que celle commercialisée (ISIS-liquide) avec des performances nettement meilleures. Cependant celle-ci présente des limites sur le plan performance comparée aux produits importés, c'est pourquoi nous avons proposé une nouvelle formule qui nous a permis d'avoir un PDVSL et une HM très proches de ceux trouvés pour "PAIC-CITRON".

En revanche, cette formule ne donne pas de bonnes performances pour une teneur en matière active inférieure à 25%, auquel cas nous aurons recours à la formule ENAD.

Ainsi ,l'obtention d'un détergent de haute qualité ,est conditionné dans notre cas par un coût matière élevé, de ce fait nous souhaitons que la formule proposée fera l'objet d'une optimisation en suivant la même méthodologie que celle qui est suivie dans la première partie.

Il est également plus intéressant de faire l'optimisation des détergents liquides structurés qui donnent des performances voisines de celles des poudres à laver ménagère.

Enfin ,nous dirons que le modèle expérimental de PLACKETT-BURMAN est un moyen rapide et efficace pour l'obtention d'une formulation optimale correspondant au meilleur rapport qualité/coût de revient.

Par ailleurs il y'a lieu de noter que l'optimisation des formulations du détergent liquide nous a permis d'aboutir à une composition assez différente de celle du produit commercialisé.

ANNEXE

ANNEXE A

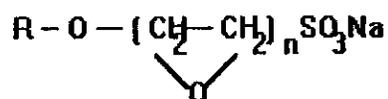
Fiches techniques des ingrédients choisis*

1) LABSNa

%moyen de la matière active	48±2
pH (sur solution telle quelle)	7 à 8
% moyen d'eau	52±2
couleur	jaunâtre
Aspect	pâte consistante, aérée

2) LESNa (utilisé dans la formule ENAD)

Ils sont à la base d'alcool gras, avec un nombre d'atome de carbone C12-C14 et 2 molécules d'oxyde d'éthylène leur formule chimique est:

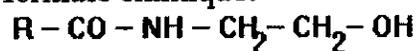


avec n=2-4

teneur en matière active	28-30%
chlorures	0.1 max
pH en solution à 3%	7 à 9
Densité à 25°C	0.889

3) CDEA

formule chimique:



couleur	jaune clair
pH en solution à 1%	9 à 10
viscosité à 70 °c	45 cps
point de fusion	62 à 64°C
teneur en amide	92 à 98 %
teneur en eau	0.5 % max
teneur en ester	6 % max

*source ENAD

4)Urée

Aspect	perles
couleur	blanche
azote	46%
eau	0.25% à 0.40%
NH libre	0.015% à 0.02%
Fer	0.3 à 0.8 ppm

5)TSS

poids spécifique apparent à l'état non tassé	0.35 à 0.45 kg/l
humidité	2 % minimum
pureté en TSS	90 % minimum
sulfate de sodium	8 % maximum
pH (solution acqueuse 1%)	8 à 10

6)NaCl

Aspect	poudre cristalline blanche
point de fusion	800°c
Densité	2.164
humidité	4%
teneur en NaCl	9.5% minimum

7)LESNa (70% MA,utilisé dans la nouvelle formule)

matière active	70 ±2%
huile libre	3% max
sulfate de sodium	0.6% max
chlorure de sodium	100 ppm max
masse moléculaire	432 g
densité	1.05 g/ml
pH (en solution acqueuse à 10%)	7.5 - 9.0

8) LABSH

Aspect	liquide marron plus ou moins homogène et visqueux
teneur en acide sulfonique	96% minimum
teneur en acide sulfurique	2% maximum
huile neutre	2% maximum
densité (50°C)	1.03
viscosité (50°C)	300 cps

9)Parfum

Aspect	liquide clair visqueux
couleur	le selon le type de parfum
stabilité	bonne en milieu détersif
densité (20°C)	très voisine de 1
point d'inflammation	supérieur à 90°C

ANNEXE B

Tableaux des modèles PLACKETT-BURMAN à deux niveaux [11]

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

avec K= nombre de facteurs.
 et N= nombre d'expériences.

ANNEXE C

Analyse de la 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 donnée par l'indice j , donc la $j^{\text{ème}}$ variable indépendante pour la $j^{\text{ème}}$ variable observation est notée par x_{jj} , et la $j^{\text{ème}}$ variable dépendante par y_j .

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

$$y_j = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_kx_k \quad (1)$$

où a_0, a_1, \dots, a_k sont des coefficients de régression et y_j est la valeur prédite de la $j^{\text{ème}}$ 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 termes de données:

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

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

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

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

Le modèle devient:

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

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

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

La fonction des moindres carrées est : $L = \sum_{j=1}^n \varepsilon_j^2 = \varepsilon^t \varepsilon = (y - xa)^t (y - xa)$

L'indice t indique la transposée

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

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

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

Cette fonction doit satisfaire:

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

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

d'où nous déduisons le vecteur des coefficients de régression

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

Coefficient de corrélation multiple

Le coefficient de corrélation multiple R^2 est défini par :

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

Il prend des valeurs entre 0 et 1

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

ANNEXE D

La programmation linéaire

Rechercher l'extremum du critère d'optimalité dans les problèmes dont les équations sont linéaires, telle est la mission de la méthode de programmation linéaire. La fonction économique s'exprime alors sous la forme:

$$F = c_1x_1 + c_2x_2 + \dots + c_nx_n$$

Les contraintes sont alors données par les inégalités linéaires:

$$a_{i1}x_1 + a_{i2}x_2 + \dots + a_{im}x_m \geq b_i$$

$$x_1, x_2, \dots, x_n \geq 0$$

Où les x_i sont les paramètres à optimiser, les c_i représentent les coûts des variables x_i enfin les a_{ij} sont des constantes reliant les variables x_i aux contraintes b_j .

Les problèmes de programmation linéaire les plus typiques sont les suivants:

1-le problème de la fabrication avec gain maximal de différents produits pour différents types de matières premières.

2-le problème d'emploi optimal de l'équipement. Par exemple, on doit en un temps τ sortir N_1 unités du produit P_1 et N_2 unités du produit P_2 ; pour cela, on utilise deux installations A et B dont la puissance et le coût différent. Il s'agit d'organiser le processus de telle façon que les dépenses dues à l'exploitation de l'équipement soient minimales.

3-le problème du transport: Il faut transporter un produit des points A_1, A_2 au points de consommation B_1, B_2 et B_3 de la façon la plus économique. Le plan doit être réalisé avec un coût de transport minimal.

La résolution s'effectue par une méthode itérative ou par la méthode du simplexe. Pour les problèmes à deux dimensions, la méthode du simplexe consiste à déplacer une droite parallèlement à elle-même.

Pour un problème à n dimensions, le système d'inégalités définit les frontières d'un polyèdre convexe, et ce n'est plus une droite, mais un hyperplan qui se déplace parallèlement à soi-même. La solution, si elle est unique, se trouve toujours sur un sommet; sinon, elle recouvre une arête du polyèdre. L'algorithme des approximations successives est placé dans le programme destiné au calculateur.

ANNEXE E

La table du t de student

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

v: degré de liberté

 α : le risque (%)

ANNEXE F

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

a) Ouvrages

- 1-S.E CHITOUR,*physico-chimie des surfaces*,Vol 1,OPU,Alger,1992
- 2-PUISIEUX et M.SEILER,*Agents de surfaces et emulsions*,techniques et documentation,Lavoisier,1983.
- 3-A.DAVIDSON et B.M MILWIDSKY,*synthetic détergents*,6^{eme} edition,Leonard Hill,London. 1972
- 4-A.N SCHWARTZ et A.W PERRY,*chimie et technologie des agents tensio-actifs* , DUNOD 1955.
- 5-G.JAKOBI et A. LÖHR,*Détergents and textile washing*,WCH,Weinhein,1987.
- 6-Lucien MARCOU,*La détergence*,technique de l'ingénieur,A 7620.
- 7-Lucien MARCOU,*Agents de surface*,technique de l'ingénieur,A 7610.
- 8-Henkel,*Matières de base pour l'industrie chimico-technique*,Düsseldorf,1981.
- 9-Henkel,*Matières premières et produits spéciaux pour détergents*,Düsseldorf,1983.

B) Articles

- 10-Information chimie,N° 293,les tensio-actifs,avril 1988.
- 11-R.L. PLACKETT et BURMAN,*the design of optimum multifactoriel experiments* , Biometrika 30:305 (1946).
- 12-W.B.ISSACON,*statical analyses for multivariable systems*,Chemical Engineering 77:69 (1976).
- 13-J.P.NARCY et J.RENAUD,*Use of simplex experimental designs in détergent formulation* , 49 : 598 (1972).

JACOCS

14-K. Y. CHAN et P.E. KAVANAGH;*application of Plackett-Burman design and linear programming to light duty liquid détergent formulation*, JAOCS 5, Vol 69, N°7, July (1992).

15-K. Y. CHAN et P.E. KAVANAGH;*the application of linear programming and regression analysis to light duty liquid détergent formulation*, JAOCS, 65 (12), (1988).

16-R.A. STONE et P.R. MAYER, *efficient screening of process variable*, Indus and Eng Chem 58 : 36 (1966).

17-Normes d'entreprise, ENAD, 1989.

18-Manuel de contrôle de qualité, ENAD, (1985).

c) Mémoires.

19-HAKEM.K et TERRICHE.F,*contribution à l'étude de l'influence des différents constituants caractérisant un agent tensio-actif*, dirigé par M^r P^r S.E. CHITOUR, ENP, 1992.

20-A.M. BENAZOU et L.LOUZRI;*application du modèle expérimental de Plackett-Burman et de la programmation linéaire à l'optimisation d'une poudre à laver ménagère*, dirigé par M^r P^r S.E. CHITOUR, ENP, 1993.