



Département de Technologie Chimique Industrielle

Rapport de Soutenance

En vue de l'obtention du diplôme

De Licence Professionnelle en :

Génie de la Formulation

Thème

**Formulation d'une lessive en poudre par substitution des
matières polluantes avec des matières biodégradables**

Réalisé par :

- KERKAR Yacine

Encadré par :

- Mr BELKACEMI Samir Enseignant / M.A.A / Université de Bouira

Tuteur de l'entreprise :

- Mr BOUDJERIBA Sofiane Ingénieur de process/ Univers Détergents

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions Dieu, notre créateur de nous avoir donné la force, la volonté et le courage afin d'accomplir ce modeste travail.

*Je tiens à remercier sincèrement monsieur **BELKACEMI Samir**, en tant qu'encadreur professionnel, s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce travail, j'exprime mes plus profondes gratitude pour sa gentillesse et le temps précieux qu'il m'a accordé, sa patience et ses remarques ainsi que ses conseils enrichissants.*

*Je tiens également à remercier les membres de Jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'examiner mon rapport. Je les remercie pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail. Un énorme merci à Monsieur **BOUDJRIBA SOFIANE** ingénieur de process de l'entreprise Univers Détergents pour sa gentillesse légendaire et sa grande assistance. Sans oublier de remercier chaleureusement les ingénieurs de laboratoire pour leurs aides, soutient et encouragements tous le long de la formation.*

Mes vifs remerciements s'adressent également, à l'équipe pédagogique de l'Institut de Technologie de Bouira qui nous ont encadrés durant ces trois années, ainsi que tous les enseignants et intervenants qui nous ont transmis leurs connaissances et leurs expériences

A mes chers parents et conjoints pour leur aide, leur soutien durant mon travail et à mes chers frères et ma sœur, ma famille et mes amis. Enfin je remercie tous ceux qui ont de près ou de loin contribué à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

*C'est avec respect et gratitude que je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et ma
sympathie :A*

*Ma mère et Mon père ; pour
leur patienceleur amour et leur
confiance en moi.*

A

*Mes bien chers frères ; pour leur aide précieuse et leur persévérance toute au long de ce
travail.*

A

Mes proches amis Amine ; Mohamed ; Fadoua ; Ahmed...

A

*Monsieur BELKACEMI Samir
Qui m'a apporté son aide et qui a contribué à l'élaboration de ce
travail*

A

*Toute la promotion et tous les étudiants de l'Institut de Technologie de
Bouira.*

Que Dieu nous garde toujours unis

Sommaire

Liste des abréviations	i
Liste des figures	ii
Liste des tableaux	iii

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Détergents

I.1. Introduction.....	3
I.2. Définition	3
I.3. Pouvoirs de détergents	4
I.3.1. Pouvoir mouillant	4
I.3.2. Pouvoir émulsifiant.....	4
I.3.3. Pouvoir anti redéposition.....	5
I.3.4. Pouvoir dispersant	5
I.3.5. Pouvoir moussant	5
I.3.6. Pouvoir détergent.....	5
I.3.7. Pouvoir séquestrant.....	5
I.4. Principaux ingrédients d'un détergent	6
I.4.1. Tensioactifs.....	6
I.4.1.1. Structure chimique et classification	6
I.4.1.2. Caractéristiques des agents de surface	11
I.4.2. Co-builders	11
I.4.2.1. Zéolites (les silico aluminates).....	11
I.4.2.2. Carbonates de sodium	12
I.4.2.3. Silicate de sodium	12
I.4.3. Agents séquestrants	13
I.4.3.1. EDTA (L'acide éthylène diamine tétracétriq ue).....	13
I.4.3.2. NTA (Acide Nitrilotriacétique)	13
I.4.3.3. STTP (tripolyphosphate de sodium) (Na ₅ P ₃ O ₁₀).....	14
I.4.3.4. Phosponates.....	14
I.4.4. Agents anti redéposition	15

I.4.5.	Azurants optiques	15
I.4.6.	Parfums	15
I.4.7.	Inhibiteurs de corrosions	15
I.4.8.	Agents de blanchiments	16
I.4.8.1.	Mécanisme de blanchiment	17
I.4.8.2.	Nature de taches	17
I.4.9.	Régulateurs de mousse	18
I.4.10.	Enzymes.....	19
I.5.	Exemple de formule de poudre détergente	20
I.6.	Détergence	23
I.7.	Facteurs de la détergence	24
I.8.	Procédé de fabrication du détergent en poudre.....	24
I.8.1.	Dissolution du silicate de sodium	25
I.8.2.	Préparation de slurry.....	25
I.8.2.1.	Définition et rôle de slurry	25
I.8.2.2.	Description de l'installation de préparation de slurry	26
I.8.3.	Séchage de slurry (formulation de la poudre en vrac).....	26
I.8.3.1.	Définition de poudre en vrac	26
I.8.3.2.	Processus de pulvérisation et séchage	26
I.8.4.	Addition de produits sensibles à la chaleur	27

Chapitre II : Propriétés physico-chimiques des tensioactifs

II.1.	Introduction.....	28
II.2.	Tensions superficielles et interfaciales	28
II.2.1.	Tensions superficielles	28
II.2.2.	Tensions interfaciales	29
II.3.	Micelles - concentration micellaire critique (CMC).....	29
II.4.	Point de Kraft – point de trouble.....	31
II.5.	HLB (Hydrophile – Lipophile – Balance).....	31
II.6.	Propriétés physicochimiques des agents de surface.....	32
II.6.1.	Modification de tensions superficielles et interfaciales.....	32
II.6.2.	Micellisation	34

II.7. Influence de différents facteurs sur les propriétés physicochimiques des tensioactifs	35
II.7.1. Nature des molécules	35
II.7.1.3. Sur la CMC.....	36
II.7.2. Température.....	37
II.7.2.2. Sur l'adsorption.....	37
II.7.2.3. Sur la CMC.....	37
II.7.3. Mécanisme de Rolling-up.....	37
II.7.4. Solubilisation	39

Chapitre III : Impact des détergents sur l'environnement et la santé humaine

III.1. Introduction.....	40
III.2. L'eutrophisation.....	40
III.2.1. Cause de l'eutrophisation d'un milieu	41
III.2.2. Facteurs de l'eutrophisation.....	42
III.2.3. Effets de l'eutrophisation.....	42
III.3. Effets de la pollution sur l'environnement.....	42
III.3.1. Pollution des eaux	42
III.4. Toxicologie	44
III.5. Biodégradation.....	45

Chapitre IV : Partie pratique

IV.1. Problématique et objectifs du travail	47
IV.2. Matériels et méthodologie.....	48
IV.2.1. Présentation des formules témoins.....	48
IV.2.2. Substitution dans la préparation de slurry.....	49
IV.2.2.1. Formulations élaborées.....	49
IV.2.3. Préparation des formules.....	53
IV.2.3.1. Etape 01 : Préparation du slurry.....	53
IV.2.3.2. Etape 02 : Séchage du slurry	54
IV.2.3.3. Etape 03 : Broyage et tamisage.....	54
IV.2.4. Etape 04 : Adition des additifs sensibles à la chaleur.....	54
IV.3. Analyses physicochimiques	56

IV.3.1.	Détermination de peroxyde d'hydrogène.....	56
IV.3.2.	Détermination de l'alcalinité.....	56
IV.3.3.	Détermination de la matière active (MAA)	57
IV.3.4.	Détermination de STPP.....	58
IV.3.5.	Détermination de densité	59
IV.3.6.	Détermination d'humidité.....	59
IV.3.7.	Détermination de Carbonates.....	60
IV.3.8.	Détermination de pouvoir séquestrant	61
IV.3.9.	Détermination de pouvoir moussant	62
IV.3.10.	Détermination de solubilité.....	62
IV.3.11.	Détermination de pH.....	63
IV.4.	Résultats des analyses physicochimiques	63
IV.5.	Interprétation des analyses physicochimiques	65
IV.5.1.	Histogramme de solubilité	65
IV.5.2.	Histogramme de pouvoir séquestrant.....	65
IV.5.3.	Histogramme de la hauteur de la mousse	66
IV.5.4.	Commentaires sur les résultats obtenus	66
IV.6.	Tests de lavage	67
IV.6.1.	Conditions de lavage.....	67
IV.6.2.	Mode de lavage	67
IV.6.3.	Résultats et interprétations.....	68
	Conclusion générale.....	70
	Références bibliographiques	72

Liste des abréviations

AO	Les alcools gras éthoxylés.
APG	Les Alkylpolyglucoside.
CMC	La concentration micellaire critique.
EDTA	L'acide éthylène diamine tétracétriq.ue.
HM	Hauteur maximale de la mousse.
HLB	Hydrophile – Lipophile – Balance.
LAS	Linear Alkylbenzènesulfonate.
LES	Alkyléthersulfates.
LSL	Alkylsulfate.
MAA	Matière active anionique.
N	La normalité.
NTA	Acide Nitriлотriacétique.
P	La prise d'essai.
PM	Poids moléculaire.
SAS	Les paraffinesulfonates.
STPP	Tripolyphosphate de sodium.
TAED	Tétraacétyléthylènediamine.
TH	Titre hydrotimétrique.

Liste des figures

Figure I.1 : Pouvoir émulsifiant et Pouvoir dispersant.	4
Figure I.2 : Pouvoir anti redéposition et dispersant.	5
Figure I.3 : Tensioactifs.....	6
Figure I.4 : Représentation schématique d'un tensioactif.....	6
Figure I.5 : Représentation schématique des différents tensioactifs.	10
Figure I.6 : Rupture d'une bulle de mousse par une particule hydrophobe.....	19
Figure I.7 : Mécanisme de la détergence.....	23
Figure I.8 : Représentation des quatre facteurs de lavage.....	24
Figure I.9 : Schéma de procédé de fabrication.....	27
Figure II.1 : Formation des micelles.	30
Figure II.2 : Détermination de la CMC.	30
Figure II.3 : Comportement des tensioactifs à l'interface air-eau.....	32
Figure II.4 : Adsorption des tensioactifs à l'interface solide/eau.	33
Figure II.5 : Solubilisation dans les micelles.	34
Figure II.6 : Emulsion.	34
Figure II.7 : Peptisation.	35
Figure II.8 : Mécanisme du rolling-up	37
Figure III.1 : Etapes de l'eutrophisation.....	41
Figure III.2 : Exemple de l'eutrophisation.....	43
Figure IV.1 : Agitation du slurry.....	54
Figure IV.2 : Photo de l'étuve utilisée pour le séchage du slurry.	54
Figure IV.3 : La poudre obtenue.	55
Figure IV.4 : Mesure du pH.....	63
Figure IV.5 : Histogramme de la solubilité.....	65
Figure IV.6 : Histogramme du pouvoir séquestrant.	65
Figure IV.7 : Histogramme de la hauteur de la mousse.	66
Figure IV.8 : Résultats des tests du lavage de tâches.	68

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les avantages du STPP.....	14
Tableau I.2 : Formule simple d'une poudre détergente.....	20
Tableau I.3 : La nouvelle formule de poudre détergente.	21
Tableau III.1 : Les effets liés aux produits détergents.	46
Tableau IV.1 : Formules références de la poudre détergente.	48
Tableau IV.2 : Avantages et inconvénients des formules de références.	49
Tableau IV.3 : Formulations élaborées.	50
Tableau IV.4 : Résultats des analyses physicochimiques de la première substitution.	64

Introduction générale

Introduction générale

Un détergent est une substance qui permet d'éliminer les graisses et autres salissures à la surface de matériaux. Généralement issu du pétrole, doté de propriétés tensioactives, ce qui le rend capable d'enlever les salissures. La détergence est un élément d'hygiène fondamentale, puisqu'il permet d'éliminer une grande partie des bactéries présentes en particulier sur la peau, et sur les ustensiles servant à la préparation et à la consommation des repas.

Aujourd'hui, les détergents en poudre représentent environ 50% de la production mondiale en lessives multiforme. L'usage principal d'un détergent est le nettoyage du linge ou tout autre textile, autrement dit, l'élimination de tous les types de salissures et les odeurs corporelles adsorbées sur les fibres textiles.

D'autres fonctions de deuxième ordre pour un détergent correspondent à des performances techniques moins essentielles mais que le consommateur attend de la part d'un produit évolué. Telle que la conservation, la souplesse et la vivacité des couleurs en les empêchant de virer sur les autres vêtements lavés en même temps (une machine avec des couleurs).

Les fonctions tertiaires sont qualifiées d'hédoniques car elles sont associées au plaisir que le consommateur peut éprouver au moment où après l'utilisation du produit, par exemple l'odeur « de propre » subsistant sur le linge lavé et séché.

D'autre part, un bon détergent est celui qui satisfait le consommateur, mais aussi qui contribue au respect de l'environnement, formulé à partir d'ingrédients complètement biodégradables et élaborés à partir de ressources naturelles renouvelables.

Tous ces critères techniques réglementaires, environnementaux et économiques constituent le cahier des charges que le formulateur doit respecter lors de la conception du produit.

L'étude que nous avons menée a consisté à élaborer une formulation d'un détergent en poudre pour machine en substituant les matières polluantes par des matières moins polluantes.

Cette nouvelle formulation a été obtenue en substituant le tripolyphosphate de sodium STPP par un mélange de matières premières biodégradables et le perborate de sodium par le percarbonate de sodium. Les tests effectués sur cette formulation synthétisée ont été très concluants.

Ce manuscrit est constitué de deux parties ; la première partie théorique relative au sujet abordé et la seconde partie s'intéresse à l'aspect expérimental.

La partie théorique présente quelques généralités sur les détergents, leurs compositions, leurs procédés de fabrication ainsi qu'un aperçu sur leur impact sur l'environnement et sur la santé humaine.

Dans la partie expérimentale, nous avons décrit successivement la préparation des formules de référence, la préparation de la formule que nous avons proposée, la préparation des taches à laver. Puis, des analyses sur les produits élaborés ont été réalisées, et en fin, des tests de lavage comparatifs et des tests d'efficacité de lavage ont été menés.

Chapitre I

Détergents

I.1. Introduction

Ce chapitre expose les notions générales des détergents qui sont nécessaires de connaître pour mieux comprendre leur monde et leur évolution.

La première partie traite de manière complète la définition des ingrédients entrant dans la composition d'un détergent leur pouvoir et le rôle de chaque matière première dans la composition de la lessive en poudre. Le procédé de fabrication de la lessive en poudre à l'échelle industrielle est décrit en fin de chapitre.

I.2. Définition

Les détergents sont des solutions composées de plusieurs produits. Rajoutés dans de l'eau, ils permettent de décoller puis d'éliminer facilement, en les émulsionnant, les graisses et autres salissures fixées à la surface des matériaux divers. Elles sont enlevées et mises en suspension ou en solution pour éviter leur re-déposition (pouvoir de détergence). Suivant un processus impliquant une action physico-chimique autre que la simple dissolution.

Les détergents ont uniquement des propriétés nettoyantes :

- Elimination des salissures.
- Réduction de la flore présente : abaissement du nombre de microorganismes de l'ordre de 10^{-3} .
- Optimisation de l'efficacité des étapes suivantes (préparation à la désinfection).

Le rôle d'un détergent, composé d'agents de surface aussi appelés tensio-actifs est de décoller le substrat de la surface sur laquelle il est fixé. Les détergents sont des produits dotés de plusieurs propriétés tensioactives ou pouvoirs détergents qui sont les suivants:

- Mouillant
- Émulsifiant
- Dispersant

- Moussant
- Détergent
- Anti redéposition
- Séquestrant

Les détergents se présentent en quatre grandes catégories selon le type de la surface à nettoyer et la nature des salissures à enlever : lessive, vaisselle, hygiène personnelle et ménage et ils sont disponibles sous plusieurs formes à des fins domestiques ou industrielles (liquide, concentré, poudre, capsule, gels, crème, pâte granulé...). [1]

I.3. Pouvoirs de détergents

I.3.1. Pouvoir mouillant

Le pouvoir mouillant d'un détergent est sa capacité à pénétrer entre les fibres d'un tissu et à s'étaler sur une surface. Mélangés à l'eau, les tensio-actifs ont la particularité de réduire la tension superficielle de l'eau et ainsi la surface d'étalement se trouve considérablement augmentée.

I.3.2. Pouvoir émulsifiant

Aussi appelé pouvoir pénétrant, la partie Hydrophobe (queue) des tensio-actifs pénètre dans les salissures et forme des micelles (molécules plus petites).

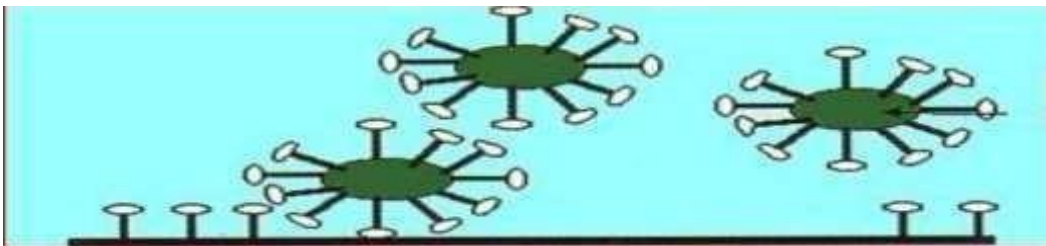


Figure I.1 : Pouvoir émulsifiant et Pouvoir dispersant. [1]

I.3.3. Pouvoir anti redéposition

Les tensio-actifs englobent des molécules de graisses morcelées. Les pôles hydrophobes se repoussent et maintiennent les graisses en suspension dans l'eau. Ainsi, les souillures ne se redéposent pas.

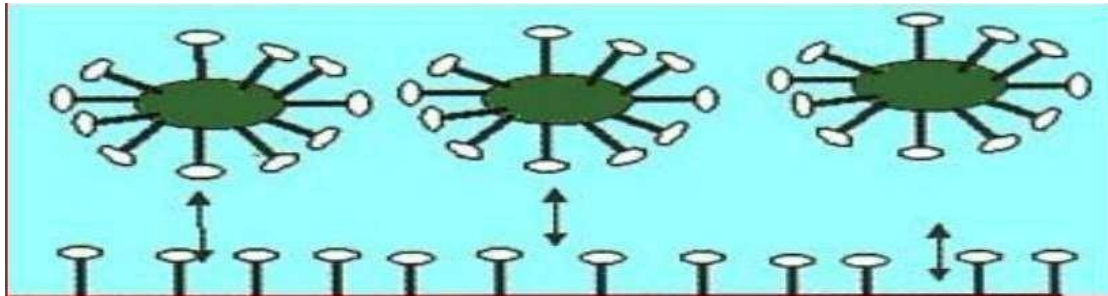


Figure I.2 : Pouvoir anti redéposition et dispersant. [1]

I.3.4. Pouvoir dispersant

Les tensio-actifs fragmentent les souillures et restent en suspension dans l'eau (Figure I.2).

I.3.5. Pouvoir moussant

Accroître l'efficacité du produit en augmentant sa surface de contact avec la zone à nettoyer. Les solutions de tensio-actifs produisent de la mousse c'est-à-dire une émulsion d'air dans un liquide et les tensio-actifs présents diminuent la tension de surface du liquide, donc stabilisent la formation des bulles.

I.3.6. Pouvoir détergent

Il s'agit du degré d'aptitude d'un agent de surface à promouvoir la détergence, processus selon lequel des salissures sont enlevées et mises en suspension.

I.3.7. Pouvoir séquestrant

C'est la capacité d'un détergent à diminuer la dureté d'eau par complexation des cations.

I.4. Principaux ingrédients d'un détergent

I.4.1. Tensioactifs

Les tensioactifs (que l'on appelle aussi agents de surface, le terme anglais étant surfactants) sont des substances solubles dans l'eau et ayant la propriété de se concentrer, de s'agréger aux interfaces entre l'eau et d'autres substances peu solubles dans l'eau. [2]

Les tensioactifs sont généralement classés en fonction de la nature de leur partie hydrophile en quatre grandes classes: les anioniques, les non ioniques, les amphotères et les cationiques. [1]

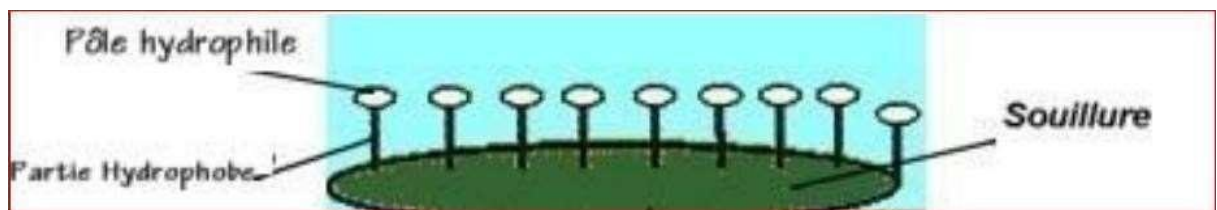


Figure I.3 : Tensioactifs. [1]

I.4.1.1. Structure chimique et classification

Comme présenté ci-dessous en figure I.4, les surfactants sont formés de deux parties d'affinité opposées ; une partie hydrophile présentant une affinité pour l'eau, et l'autre partie hydrophobe, présentant une affinité pour les huiles.

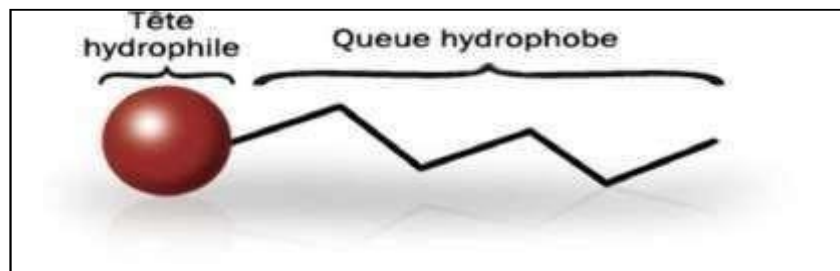


Figure I.4 : Représentation schématique d'un tensioactif. [3]

La partie hydrophobe des tensioactifs est en général constituée d'une longue chaîne carbonée aliphatique, ramifiée ou linéaire. La partie hydrophile de la molécule du tensioactif est désignée comme « tête polaire », et est constituée par un ou plusieurs groupements polaires, ioniques ou non ioniques. Selon la nature de cette partie hydrophile on distingue :

a. Tensioactifs anioniques

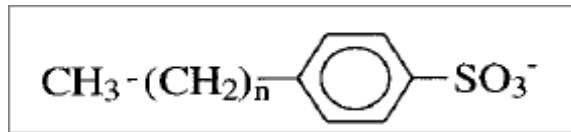
Les tensioactifs anioniques partie hydrophile chargée négativement. [4]

Les tensioactifs anioniques possèdent un pouvoir détersif important et sont particulièrement efficaces contre les particules (les substrats rencontrés étant souvent chargés négativement, les terminaisons anioniques favorisent la dispersion des particules par répulsion électrostatique). Ils sont également utilisés comme agents hydro-tropes pour favoriser la solubilisation dans la solution détergente d'autres agents peu solubles dans l'eau (notamment certains tensioactifs non ioniques). Les tensioactifs anioniques présentent une faible activité bactériostatique réversible. Ils sont sensibles à la dureté de l'eau et certains sont susceptibles de subir une hydrolyse partielle dans le sol. [5]

Quelques exemples des tensioactifs anioniques utilisés :

- LAS (Linear Alkylbenzènesulfonate) :

Possèdent la structure chimique suivante :



Alkylbenzènesulfonate linéaire (LAS) [1]

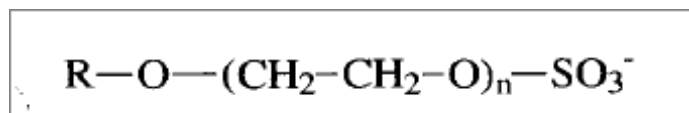
LAS ont un point de kraft très bas par exemple : le LAS C₁₂ a un point de kraft < 0 °C.

Avantage :

Ce qui concerne la fabrication de lessive en poudre par atomisation LAS ne présente aucun problème particulier, ils sont très stables. [3]

- LES (les Alkyléthersulfates ou Laury léther sulfate) :

Leur formule chimique est la suivante :

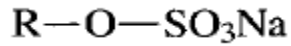


Alkyléthersulfates [1]

Cette classe des tensioactifs est surtout utilisée dans les formules de liquide vaisselle, shampooings, ect...

Le LES a un point de kraft inférieur à son homologue PAS en C₁₂ – C₁₄, c'est pourquoi le LES est utilisé pour les produits destinés aux lavages à basse température (lessives pour lavage à la main). [3]

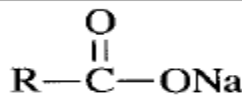
- LSL (alkylsulfate ou Lauryl sulfate de sodium) Leur formule générale est la suivante :



Alkylsulfate [1]

- Savon :

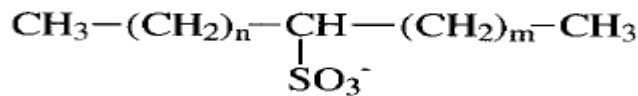
Leur formule chimique générale est la suivante :



Savon [1]

- SAS (les paraffinesulfonates ou secondaryalkylsulfonâtes) :

Leur formule chimique est la suivante :



Les Paraffinesulfonates [1]

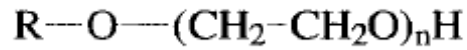
b. Tensioactifs non ioniques

Pour les tensioactifs non ioniques, la molécule ne comporte aucune charge [4]. Les tensioactifs non ioniques sont caractérisés par une faible sensibilité à la dureté de l'eau et au pH, ainsi que de faibles CMC (CMC: La concentration micellaire critique), permettant une efficacité satisfaisante à basse température et en milieu neutre ou faiblement alcalin. La valeur de ce paramètre peut être modifiée par la présence dans la solution nettoiyante d'électrolytes ou d'autres agents tensioactifs, notamment anioniques. [5]

Quelques exemples de tensioactifs non ioniques utilisés :

- Les alcools gras éthoxylés (AO) :

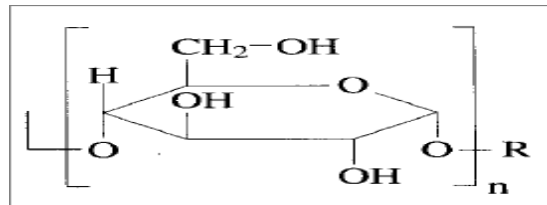
Leur formule chimique est la suivante :



Alcool gras éthoxylé [1]

Pour un non-anionique normal avec en moyenne 7 molécules d'oxyde d'éthylène. Le nombre varie entre 1 et 15. [3]

- APG (Les Alkylpolyglucoside) : Leur formule chimique est la suivante :



Alkylpolyglucoside [1]

Ou $n = [1.3- 2]$ et $R = C_9 - C_{13}$

Ces produits sont obtenus par deux méthodes :

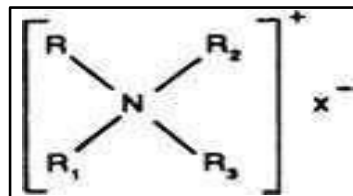
- Transglucosidation avec des alcools en C_3 et C_4
- Glucosidation direct avec des alcools gras



Ils sont doux pour la peau, ils possèdent en outre la propriété d'être facilement biodégradables. Leur synthèse peut être réalisée par des produits renouvelables (les alcools naturels et glucose). [1]

c. Tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques possèdent une charge positive sur leur partie hydrophile, en général dérivée de sels d'ammonium quaternaire. Leur formule générale est:



Où :

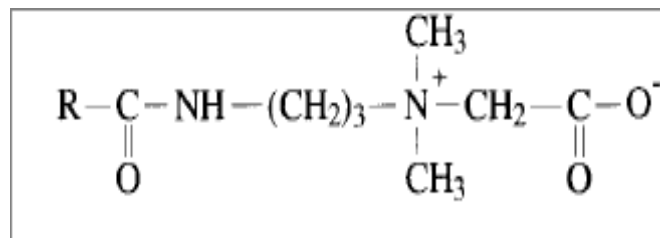
- R = longue chaîne hydrocarbonée.
- R₁; R₂; R₃: groupes à faible poids moléculaire.
- X est un anion tel que Cl⁻ ou Br⁻.

Les tensioactifs cationiques sont principalement utilisés pour leurs propriétés fongicides et bactéricides irréversibles que leur confère leur caractère nitré, ainsi que dans certaines préparations nettoyantes acides. [3]

d. Tensioactifs amphotères

Les tensioactifs amphotères sont principalement dérivés des acides aminés et se comportent comme des cationiques à bas pH et comme des anioniques à pH élevé. A pH intermédiaire, ils portent à la fois des charges positives et négatives :

La structure d'un ion bipolaire est la suivante :



Alkylamidopropylbétaine [1]

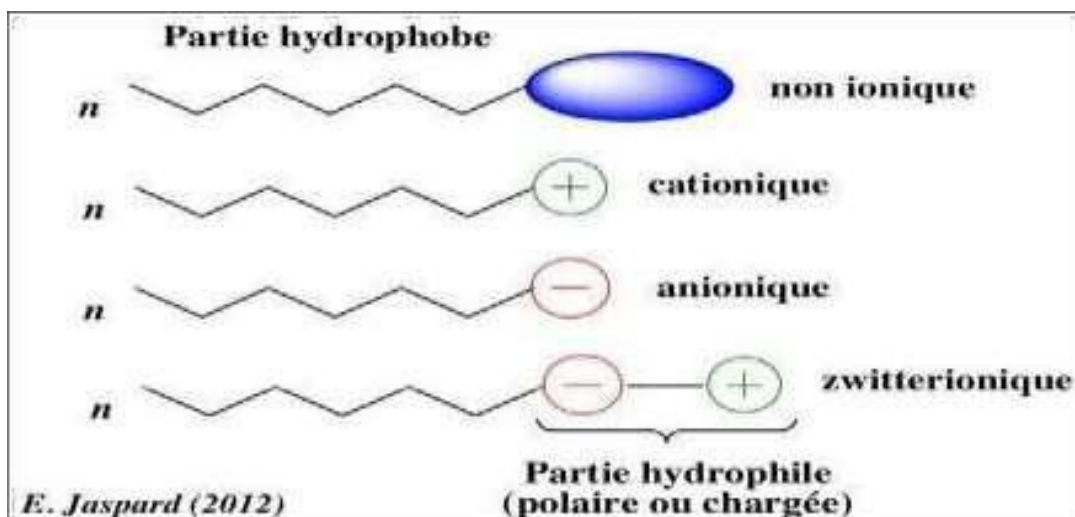


Figure I.5 : Représentation schématique des différents tensioactifs. [1]

I.4.1.2. Caractéristiques des agents de surface

a. Adsorption aux interfaces :

Les tensioactifs ont tendance à s'adsorber aux interfaces de façon à accroître les interactions attractives. Cette adsorption du tensioactif provoque une diminution de la tension interfaciale entre deux phases considérées (liquide/liquide, liquide/solide et liquide/gaz). La diminution de la tension interfaciale est responsable de deux phénomènes, la dispersion et la mouillabilité. [6]

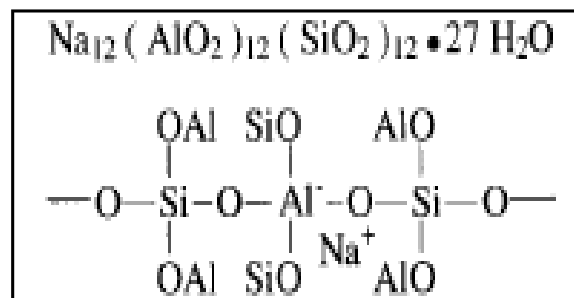
b. Tension de surface :

La tension superficielle ou énergie de surface est la tension qui existe à l'interface de deux milieux. Les tensioactifs sont des composés qui permettent de diminuer cette tension de surface. Lorsqu'un tensioactif est en solution, il vient s'adsorber à l'interface. Ce n'est qu'une fois celle-ci saturée que les molécules de tensioactifs vont former des micelles, pour laquelle la tension de surface n'évolue pratiquement plus, malgré l'ajout de tensioactifs [6].

I.4.2. Co-builders

I.4.2.1. Zéolites (les silico aluminates)

Depuis plusieurs années, l'utilisation des échangeurs d'ions dans certains produits détergents (en particulier les lessives pour le linge) s'est considérablement accrue pour des raisons environnementales. La zéolite amorphe est produite par réaction du silicate de sodium avec l'aluminite de sodium de formule :



I.4.2.2. Carbonates de sodium

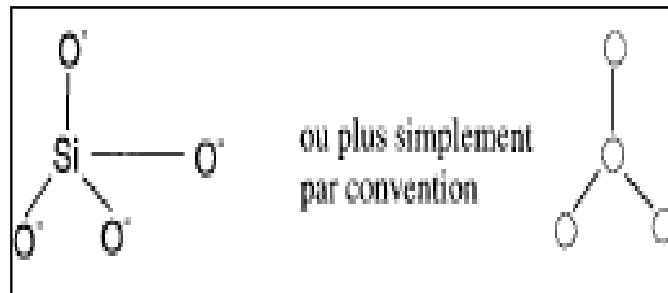
Il est très communément employé dans les produits nettoyants, notamment dans le domaine du lavage du linge, car il permet une réserve d'alcalinité, il a un bon pouvoir tampon et peut aussi jouer le rôle d'anticalcaire en conditions difficiles par précipitation de CaCO_3 .

Le carbonate de sodium ne peut être qu'une matière première « annexe » et ne peut remplacer d'autres agents anti calcaires. [1].

I.4.2.3. Silicate de sodium

Les deux principaux silicates de sodium utilisés dans les produits détergents sont le di-silicate de Na et le méta silicate de Na. Tous deux sont dérivés de l'ortho silicate par polymérisation. [1].

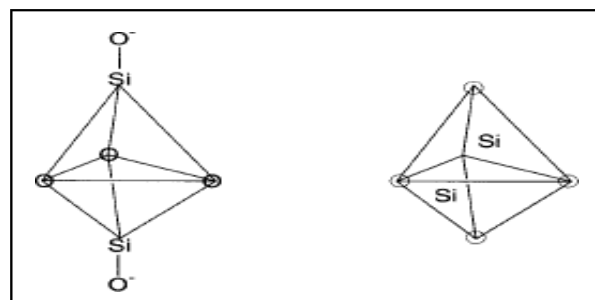
- **Ortho silicate :**



Na_4SiO_4 (ou $2 \text{Na}_2\text{SiO}_2$) dont la structure est représentée de la manière suivante (tétraèdre avec Si au centre). Ratio $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{1}{2}$

- **Di- silicate :**

$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (ou $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$). Ratio $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 2$ Il se présente sous la forme de deux tétraèdres Na_2O reliés par leur base :

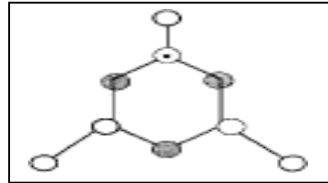


- **Méta silicate :**

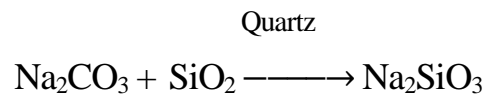
Sa formule générale est : $(\text{Si}_n\text{O}_{3n}) \text{Na}_{2n}$

⇒ Si $n = 1 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3$ (ou Na_2O , SiO_2) Ratio $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 1$

⇒ Si $n = 5$ par exemple, on obtient la structure suivante :



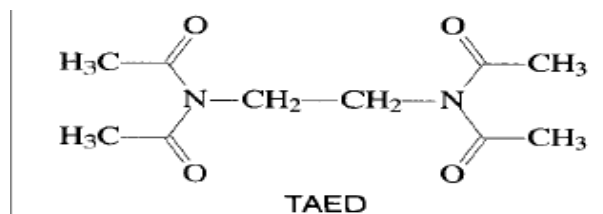
Le méta-silicate par exemple est généralement fabriqué par fusion à haute température ($\approx 1300^\circ\text{C}$) de silice et de carbonate de Na (avec un ratio $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1$). [1]



I.4.3. Agents séquestrants

I.4.3.1. EDTA (L'acide éthylène diamine tétracétique)

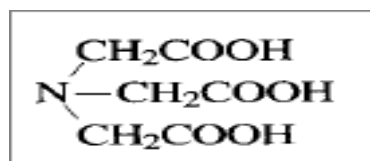
Leur structure chimique est la suivante :



I.4.3.2. NTA (Acide Nitriolotriacétique)

Ils complexent fortement les métaux lourds et sont souvent cités comme produits de remplacement des phosphates.

Leur structure chimique est la suivante :



I.4.3.3. STTP (tripolyphosphate de sodium) ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)

Leur formule générale est la suivante :

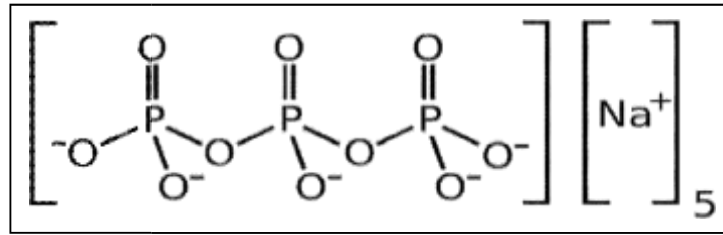


Tableau I.1 : Les avantages du STPP. [7]

STPP (tripolyphosphate de sodium)	
Dissolution pour hydrolyse de la matière organique	0
Mouillance	+++
	Augmente la vitesse d'adsorption des tensioactifs
Emulsion	+++
Saponification de la matière grasse	0
Dispersant (peptisant)	+++
Antiredéposition	+++
Antitartre	+++
	Même en quantité sous stœchiométrique
Anticorrosion	0
Effet tampon	+++

I.4.3.4. Phosphonates

Ils sont souvent utilisés dans les lessives comme anticalcaires. Ils jouent le même rôle que les phosphates, qui sont interdits en Algérie et France dans les lessives depuis le 1er juillet 2007, parce qu'ils sont à l'origine d'un phénomène d'eutrophisation (asphyxie) des sols et des points d'eau... Le problème étant que ces phosphonates contribuent - eux aussi - à l'enrichissement en phosphore des eaux usées, et posent donc des problèmes semblables à ceux que posent les phosphates. Dans les lessives

écologiques, ils sont remplacés par des zéolites ou des citrates qui posent moins de problèmes environnementaux. [8].

I.4.4. Agents anti redéposition

CMC (carboxyl-methyl cellulose) : est un additif utilisé dans différentes industries comme épaississant, stabilisant la garniture entre autre applications.

Le CMC est un sel soluble dans eau, il appartient à la famille de polymères produits par éthérification de la cellulose naturelle en substituant le groupe hydroxyl des groupes carboxyméthyle dans la chaîne de cellulose, [1].

I.4.5. Azurants optiques

Les azurants optiques absorbent les rayons ultraviolets et réémettent de la lumière bleue, laissant apparaître un linge plus blanc que blanc. Ils sont présents à la fois dans les liquides et dans les poudres. [1]

I.4.6. Parfums

Ils ont été ajoutés pour la première fois aux détergents dans les années cinquante, leur présence est plus simplement une mode, leur rôle est de fournir aux détergents une odeur agréable et de masquer certaines odeurs provenant de la liqueur de lavage ceci est particulièrement important car la plupart des machines à laver sont installées dans les espaces de vie (maison). Les parfums sont également destinés à conférer une odeur fraîche et agréable au linge. Les parfums ne sont généralement présents qu'à de très faibles concentrations généralement inférieures à 1% dans les lessives en poudre. [7]

I.4.7. Inhibiteurs de corrosions

Les machines à laver actuellement sur le marché sont construites presque exclusivement avec de plastique inerte néanmoins diverses compositions de machine cuves à linge en acier inoxydable résistant à la corrosion ou avec des gains, d'émaillage sont constituer de métaux ou d'alliage moins résistant aux détergents. Pour éviter la corrosion des pièces en T les détergents modernes contiennent des inhibiteurs sous forme de silicate de sodium, le silicate colloïdal qui est présent se dépose sous forme d'une couche mince et inerte sur les surfaces métalliques. [7]

I.4.8. Agents de blanchiments

Un agent de blanchiment est un composé capable de décolorer un substrat par l'intermédiaire d'une réaction chimique.

La réaction chimique correspond à une réduction qui dégrade irréversiblement les systèmes colorés. Le procédé implique aussi bien la destruction ou la modification des groupements chromophores, qui sont responsables de l'absorption dans le visible, que la décomposition des corps colorés en des particules plus petites ou plus solubles qui seront alors plus faciles à éliminer. [1]

Les agents de blanchiment sont répertoriés en trois catégories :

- Agents réducteurs (par exemple les sulfites et bisulfites).
- Composés du chlore.
- Composés capables de libérer de l'oxygène.

Les réducteurs ont une certaine efficacité, mais présentent un gros inconvénient par l'odeur dégagée, difficilement maîtrisée par les parfums. Il ya peu d'applications de ces composés dans l'industrie des détergents.

Les produits chlorés, en particulier l'eau de javel, ont été les premiers agents de blanchiment utilisés par les ménagères. L'introduction de ces agents chlorés dans les familles remonte aux années trente. Ils sont encore utilisés aux USA pour les lavages du linge qui sont faits à une température où le perborate n'a pratiquement pas d'action (perborate sensible à la température élevée). En Europe, son utilisation pendant le cycle de rinçage est possible en machines à laver qui possèdent un bac distributeur d'eau de javel.

Si les produits chlorés possèdent certains avantages (efficacité à basse température et à faible concentration, coût peu élevé) les problèmes posés par leur utilisation sont importants : attaque des couleurs et des azurants optiques, agressivité vis-à-vis de certaines fibres naturelles (laine, soie et synthétiques), jaunissement des apprêts textiles, leur utilisation devient moins fréquente aujourd'hui. [1]

Dans ce qui suit, nous nous limiterons à la 3eme catégorie et traiterons successivement :

- Le mécanisme du blanchiment.
- Les précurseurs de l'eau oxygénée.
- Les activateurs de l'eau oxygénée.
- Les peracides.
- Les catalyseurs de blanchiment.

I.4.8.1. Mécanisme de blanchiment

Avant de traiter le mécanisme de blanchiment proprement dit, examinons d'abord le problème des taches. [1]

I.4.8.2. Nature de taches

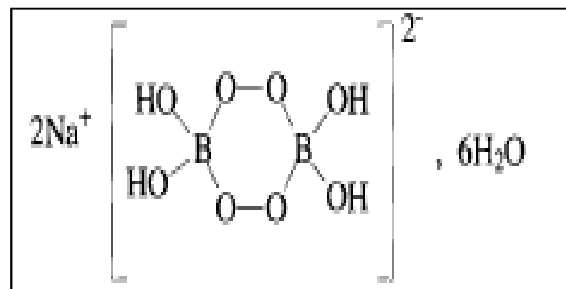
Comme nous l'avons dit, on distingue trois familles de salissures sur le linge :

- Les salissures grasses (huile, graisses.....).
- Les taches protéiniques (sang, œuf) et les taches maigres (fruit, thé, café).
- Les salissures particulières.

Par exemple on trouve comme agent de blanchiment :

- **Perborate :**

Le perborate est utilisé comme agent de blanchiment depuis très longtemps, son incorporation dans lessives en poudre n'a cessé de croître, surtout avec le développement des machines à laver dont la température des cycles de lavage pour le linge en coton peut atteindre 80-90°C. Sa formule chimique est la suivante :



- **Le percarbonate de sodium :**

Le peroxyhydraté du percarbonate de sodium a pour formule chimique : $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$.

I.4.9. Régulateurs de mousse

Pour les détergents à base de savon qui sont très populaires dans les régions à faible revenu par habitant dans le monde, la mousse est considérée comme une mesure importante des performances de lavage avec les détergents à base de tensioactif synthétique. Néanmoins, la plupart des consommateurs à l'exception de ceux qui utilisent des machines à laver à tambour (axe horizontal s'attendent toujours à ce que leur détergent produise une mousse volumineuse et dense. La raison est en grande partie d'ordre psychologique (c'est-à-dire que la mousse fournit la preuve de l'activité du détergent) par conséquent les détergents conçus pour être utilisés dans des machines à laver à axe vertical reçoivent assez fréquemment les caractéristiques de mousse souhaitées en incorporant de petites quantités de boosters de mousse. Les agents anti mousse réduisent ou éliminent la mousse d'un produit. Ils agissent soit en empêchant la formation de la mousse, soit en accélérant la vitesse de sa destruction.

Dans le premier cas, ce sont des ions inorganiques, tels que le calcium, qui affectent la stabilisation électrostatique ou réduisent la concentration anionique (par précipitation). [7] Dans le deuxième cas, ce sont des composés inorganiques ou organiques qui viennent remplacer les molécules de tensioactifs du film de la bille, rendant ainsi la mousse moins stable. Il est bien connu que l'addition des non-ioniques à des anioniques diminue considérablement la mousse. Cependant, ce système (appelé binaire) a un pouvoir moussant encore trop élevé pour être utilisé dans les machines, pour obtenir un produit non moussant, on ajoute à la formule quelques pourcentages de savon.

En présence du calcaire présent dans l'eau de lavage, forment des particules qui vont se loger dans le film de la mousse qui devient hétérogène. La partie du film en contact avec une particule hydrophobe devient de plus en plus mince; il se crée un trou à cet endroit et la bulle est détruite par éclatement [1].

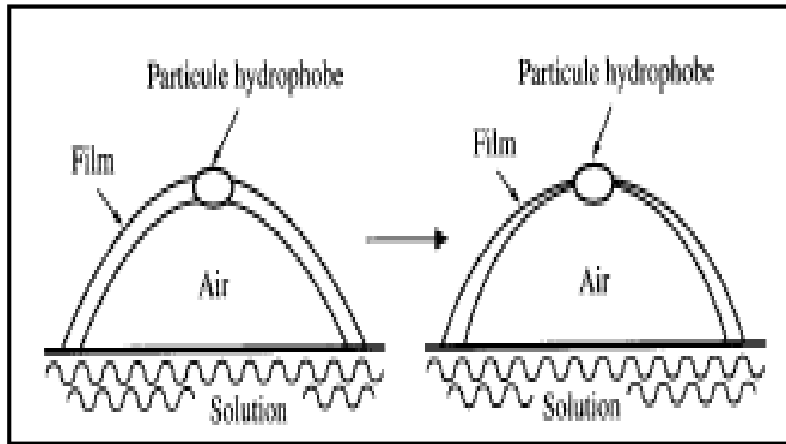


Figure I.6 : Rupture d'une bulle de mousse par une particule hydrophobe. [1]

A l'heure actuelle, certaines formules contiennent encore du savon, ces formules présentent quelques inconvénients :

- Manque d'efficacité en eau douce (il n'y a pas de formulation de savon de calcaire).
- Problème de prise en masse (gélification) dans les distributeurs de poudre des machines, surtout lorsque l'eau est froide ou quand sa pression est faible.

Certains fabricants ont produit des anti mousses à base de particules hydrophobes pour remplacer les savons.

I.4.10. Enzymes

Les enzymes sont efficaces à des taux extrêmement faibles et à température modérée (20-40°C) vis-à-vis de certaines taches particulièrement difficiles à éliminer par d'autres mécanismes. De plus, elles possèdent intrinsèquement une excellente biodégradabilité et les problèmes d'irritation cutanée qu'elles occasionnent parfois peuvent désormais être évités par microencapsulation. Par ailleurs, les progrès du génie génétique permettent de produire des enzymes « sur mesure » possédant les caractéristiques désirées: les oxydases et peroxydases, capables de décolorer les taches oxydables, aujourd'hui éliminées par des agents de blanchiment chimiques, et des enzymes fonctionnant dans des conditions difficiles: basses températures, pH élevé, durée d'action réduite, taux de tensioactifs faibles. [9]

I.5. Exemple de formule de poudre détergente

Le tableau I.2 résume la composition et le rôle des matières qui composent la formule simple d'une poudre détergente.

Tableau I.2 : Formule simple d'une poudre détergente.

Ingrédients	Rôle	%
Préparation de slurry		
Alkylbenzène sulfonique linéaire LAS (tensioactif)	Abaissent la tension interfaciale et facilitent le mouillage du linge. Décollent les salissures et les maintiennent en suspension dans le bain lessiviel.	10-12
NaOH	Augmentation de pH de solution de 1 jusqu'à 7-8	
Eau	Matière de charge	0-50
Silicate	Alcalinisant ; anticalcaire; inhibiteur de corrosion	05-12
Savon	Comme tensioactif	1-3
Azurant optique	Confère au linge un blanc éclatant en fluoresçant dans le bleu	0.1
STPP	Anticalcaire.	15– 30
Carbonate de sodium	Alcalinisant (anticalcaire).	10 – 20
Sulfate de sodium	Matière de charge	-
Zéolithe	Anticalcaire.	5
Carboxyméthylcellulose CMC	Empêche la redéposition sur le linge des salissures du bain lessiviel.	0.3

Poste addition		
Perboratede sodium	Décolore les taches colorées paroxydation.	10-20
TAED (tétra acétyléthylène diamine)	Activateur du perborate desodium	2-5
Enzymes	Dégradent les salissures d'origine biologiques	0.3-0.5
Parfum	Confère au linge une odeur agréable après lavage.	0.5
Non ionique (TA) Alcool gras éthoxylé	Utilisé comme épaississant, stabilisant ou garniture	1
Régulateur de la mousse	Anti-mousses.	0.5

Tableau I.3 : La nouvelle formule de poudre détergente.

Ingrédients	Rôle	%
Préparation de slurry		
Alkylbenzène sulfonique linéaire LAS (tensioactif)	Abaissent la tension interfaciale et facilitent le mouillage du linge. Décollent les salissures et les maintiennent en suspension dans le bain lessiviel.	4 – 6
NaOH	Augmentation de pH de solution de 1 jusqu'à 7-8	
Eau	Matière de charge	0-50
Silicate	Alcalinisant ; anticalcaire; inhibiteur de corrosion	10 – 12
Savon	Comme tensioactif	3 – 5

Azurant optique	Confère au linge un blanc éclatant fluoresçant dans le bleu	0.1
Polymère	Anticalcaire.	2.5 - 4
Carbonate de sodium	Alcalinisant (anticalcaire).	10 – 20
Sulfate de sodium	Matière de charge	-
Carboxyméthylcellulose CMC	Empêche la redéposition sur le linge des salissures du bain lessiviel.	0.83
Poste addition		
Perborate de sodium	Décolore les taches colorées par oxydation.	10-20
TAED (tétra acétyléthylène diamine)	Activateur du perborate de sodium	2
Enzymes	Dégradent les salissures d'origine biologiques	0.8 - 1.2
Parfum	Confère au linge une odeur agréable après lavage.	0.5
Non ionique (TA) Alcool gras éthoxylé	Utilisé comme épaississant, stabilisant ou garniture	4
Régulateur de la mousse	Anti-mousses.	0.5

I.6. Détergence

On désigne par détergence, l'ensemble des processus qui visent à éliminer des salissures présentes sur un substrat. Ces processus sont au nombre de trois essentiels: le mouillage, le déplacement de la souillure et son anti-redéposition.

Le mouillage consiste à séparer la salissure du substrat sur lequel elle adhère. Pour cela, on applique une solution détergente dont les agents de surface vont abaisser suffisamment la tension superficielle du bain de nettoyage. Cela doit permettre au détergent d'entrer en contact avec la salissure, d'y pénétrer et d'y adhérer plus fortement que le substrat ne le faisait précédemment.

Une fois que la salissure est " mouillée ", il faut l'écarter du substrat, c'est-à-dire faire en sorte qu'elle ne puisse plus revenir se recoller sur le substrat. Pour cela, ce sont encore les agents tensioactifs qui agissent en faisant en sorte que la tension interfaciale entre la salissure et le substrat soit plus élevée que la somme des tensions interfaciales solution de lavage / substrat et solution de lavage / salissure. Dans ces conditions, la solution détergente mouille bien le substrat et empêche l'attraction qu'il forme pour la salissure qui n'y adhère plus et qui s'en détache.

Une fois que la salissure est écartée du substrat, il faut l'éloigner définitivement du substrat. C'est ce que l'on appelle l'antiredéposition. Il existe un nombre important de mécanismes qui vont aider à l'antiredéposition. [1]

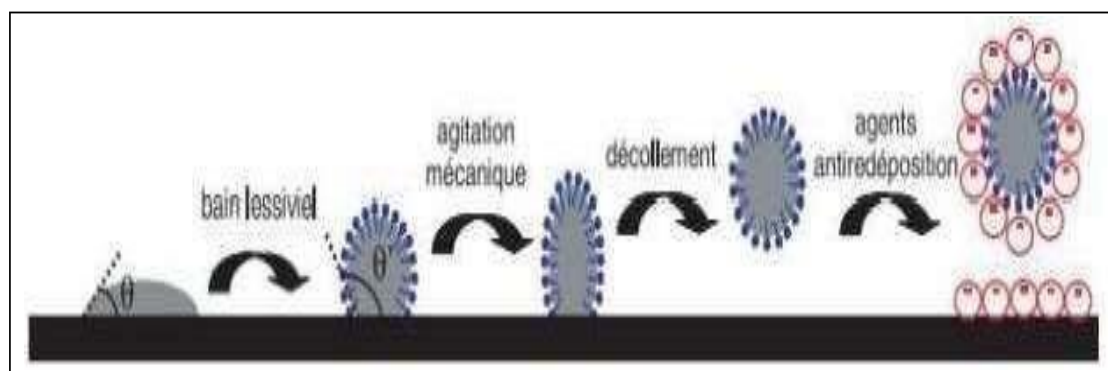


Figure I.7 : Mécanisme de la détergence. [1]

I.7. Facteurs de la détergence

Le lavage est un processus particulièrement complexe. De nombreux facteurs physiques et chimiques influents et agissent de façon combinée. Il ya quatre facteurs qui sont toujours impliqués tels que le temps, le travail mécanique, la chimie et la température. La combinaison des quatre facteurs intervient par l'intermédiaire de l'eau et garantit le résultat de lavage souhaité. Si un facteur est modifié, ceci doit être compensé par un autre facteur pour atteindre le même résultat. On représente ces relations dans le cercle dit logique. [5]

Si par exemple la température de lavage est réduite, le pouvoir de lavage est de ce fait diminué et peut être compensé par un apport chimique, un travail mécanique plus élevé ou un temps de lavage prolongé.

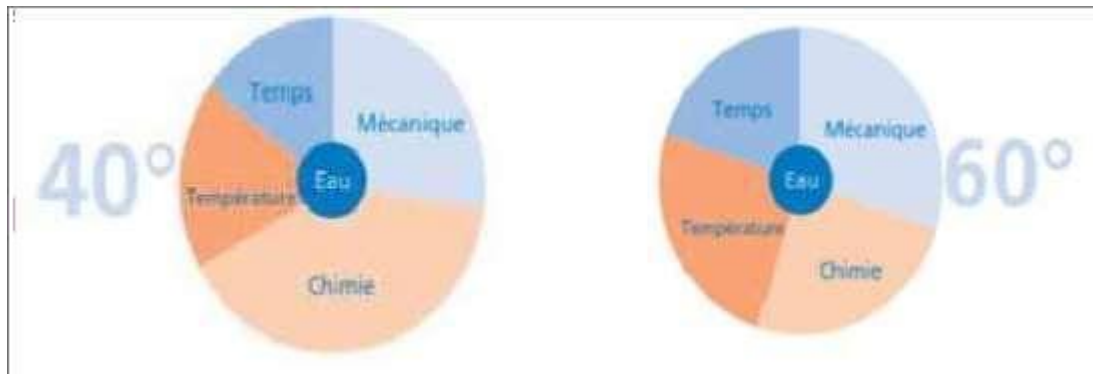


Figure I.8 : Représentation des quatre facteurs de lavage. [5]

I.8. Procédé de fabrication du détergent en poudre

Le procédé de fabrication comporte principalement quatre étapes :

- La dissolution du silicate de sodium.
- La préparation du slurry.
- Le séchage du slurry.
- Et l'addition des produits sensibles à la chaleur.

I.8.1. Dissolution du silicate de sodium

Dans cette étape on fait la dissolution du silicate de sodium solide à 85% par l'addition de l'eau à l'aide d'un malaxeur à pression et vapeur pour rendre liquide à 35% puis il est envoyé vers une cuve de stockage.

I.8.2. Préparation de slurry

I.8.2.1. Définition et rôle de slurry

Le slurry ou pâte détergente est une suspension de sels minéraux et organiques dans l'eau maintenue constamment chaud et sous agitation. Il est composé des matières suivantes :

- Tripolyphosphate de sodium (STPP).
- Silicate de sodium (Na_2SiO_3).
- Alkyl sulfonique linéaire (LAS).
- La soude caustique (NaOH).
- Sulfate de sodium (Na_2SO_4).
- Carbonate de sodium (Na_2CO_3).
- Savon.
- Azurant optique.
- Eau.

Le Slurry doit être maintenu à une température suffisamment chaude pour éviter les variations importantes de ses propriétés rhéologiques (élévation prompte et importante de la viscosité en particulier). Cette bouillie constitue l'ultime étape avant la formation du produit à l'état sec. Elle ne renferme pas les produits qui sont sensibles à la chaleur (parfum, enzymes, TAED, tensioactif non ionique, perborate de sodium). Ces derniers étant ajoutés à la fin de la fabrication.

I.8.2.2. Description de l'installation de préparation de slurry

L'installation comporte :

a. Deux cuves (malaxeurs)

A double enveloppe munies de dispositifs d'agitation à pales et d'introduction de matières élémentaires à l'état solide ou en solutions avec une source de chaleur à base de vapeur.

b. Deux cuves de pesage intermédiaire

Elles sont situées au-dessus et à la verticale des cuves de préparation dont le cadran d'indication de pesage est situé au niveau du poste de travail. La formation de la bouillie nécessite l'addition dans un ordre bien déterminé : l'eau en premier et les additifs préalablement pesés ensuite. L'agitation doit être maintenue tout au long de l'addition. Le chauffage préalable du bain liquide initial (eau et solution de silicate de sodium) est nécessaire avant le début d'introduction des matières.

Le malaxage de l'intégralité des matières est indispensable (après la fin de l'addition). Le transfert vers le malaxeur de mûrissement, après un temps suffisant d'agitation du slurry, se fait au moyen d'une pompe commune aux deux malaxeurs.

Entre le bec pressurisé récepteur de slurry et les malaxeurs sont disposés des dispositifs d'homogénéisations et de filtrations.

I.8.3. Séchage de slurry (formulation de la poudre en vrac)

I.8.3.1. Définition de poudre en vrac

C'est une poudre " fraîchement " séchée, formée de microsphères creuses, peu poussiéreuse, d'une certaine granulométrie non parfumée et à une température encore élevée. Elle renferme des grumeaux grossiers, en petite quantité, formés par des sphérules soudées les unes aux autres.

I.8.3.2. Processus de pulvérisation et séchage

Le procédé utilisé à l'unité de Rouïba (Univers détergent) est le procédé de pulvérisation à chaud donnant une poudre formée de microsphères creuses appelées "beads".

Ce procédé consiste à projeter, sous haute pression et dans un courant d'air chaud ascendant, la préparation du produit en phase liquide "slurry" dans une tour de vaporisation à travers des gicleurs fixes (8 gicleurs) disposés uniformément sur toute la paroi circulaire interne de la tour. Ceci provoque la vaporisation instantanée de l'eau et forme une poudre peu poussiéreuse avec l'humidité souhaitée, qui se dépose sur le fond de la tour d'où elle est continuellement extraite et acheminée vers les autres étapes de finition.

I.8.4. Addition de produits sensibles à la chaleur

Au niveau de cette étape on ajoute les produits sensibles à la chaleur (80°C) tels que :

- Perborate de sodium.
- Enzymes.
- Ethylène diamine tétra acétique (EDTA).
- Tensio-actifs non ioniques.
- Parfum.



Figure I.9 : Schéma de procédé de fabrication.

Chapitre II

Propriétés physico- chimiques des tensioactifs

II.1. Introduction

Afin de définir quelques critères de choix des tensioactifs pour une utilisation donnée, il est nécessaire de rappeler quelques concepts de base concernant les propriétés des composés tensioactifs.

II.2. Tensions superficielles et interfaciales

II.2.1. Tensions superficielles

Des forces attractives, appelées de Van der Waals, s'exercent entre molécules. Dans un liquide donné, une molécule particulière se trouve à chaque instant au centre d'un champ de forces attractives de symétrie sphérique créé par les molécules voisines. La résultante des forces de van der Waals est nulle.

Mais, à la surface du liquide, tout se passe autrement : les molécules sont soumises à un champ de forces asymétriques. Du côté de la phase gazeuse, la force attractive, due aux molécules fortement dispersées, est presque négligeable. Du côté liquide, la force attractive, émanant des autres molécules similaires, est aussi intense qu'au sein même du liquide.

Ainsi, les molécules de la surface sont soumises à une force résultante tendant à les déplacer vers l'intérieur. A l'échelle macroscopique, cette force agit de façon à minimiser la surface libre en contact avec l'air. Elle sera par exemple sphérique pour une goutte d'eau tombant en chute libre dans le vide. Le champ des forces non équilibrées à la surface peut être représenté par une quantité d'énergie libre superficielle. Celle-ci conduit, comme nous l'avons vu, à une tendance à la contraction de la surface. Réciproquement, un travail équivalent à cette énergie libre doit être fourni si l'on veut augmenter l'aire de la surface. L'énergie libre superficielle est exprimée en joules. [1]

L'énergie libre superficielle par unité de surface est appelée tension superficielle. En effet, du point de vue mathématique et dimensionnel, l'énergie libre exprimée en joules par mètre carré équivaut à une tension exprimée en newtons par mètre (travail : $F \times d$; surface : d^2), d'où la tension superficielle : $F \times d / d^2 = F/d$ en (N/m).

Dans la pratique, on utilise comme unité de tension superficielle le mN/m. Pour résumer, on peut représenter ces différentes notions par le schéma suivant :

- Champs de forces attractives de Van der Waals → énergie libre=travail (joules).
- Énergie libre /unité de surface (joules/m²)=newton/m=tension superficielle.

II.2.2. Tensions interfaciales

Considérons maintenant les cas de deux liquides non miscibles ou d'un solide et un liquide. La frontière qui les sépare, appelée interface, a des points communs avec la surface de séparation entre un liquide et un gaz. A chaque unité d'aire est associée une énergie libre. Cette énergie libre exprimée en joules par unité de surface est appelée tension interfaciale. Elle correspond en effet, du point de vue mathématique, à une force (tension) par unité de longueur et sera donc exprimée en newtons/mètre. Il est à noter que la tension superficielle est un cas particulier de la tension interfaciale. On réserve en effet le terme tension superficielle à la tension interfaciale entre un liquide et un gaz (air). Ces notions, appelées thermodynamiques, seront largement utilisées dans la suite de cet exposé, en particulier lors de l'explication du mécanisme de la détergence [1].

II.3. Micelles - concentration micellaire critique (CMC)

Les agents tensioactifs se distinguent des autres corps dissous par certaines particularités dans leur comportement en solution aqueuse. En effet, à partir d'une certaine concentration, les molécules de tensioactifs s'associent pour donner des micelles (figure II.1). L'explication suivante peut être donnée sur la formation des micelles. Les molécules des tensioactifs, comportant une partie hydrophile et une partie hydrophobe, sont fortement adsorbées aux interfaces. Ceci est dû au fait qu'à l'interface, la partie hydrophobe se trouve dans un environnement plus favorable que dans la solution où elle est entourée de molécules d'eau. Pour la même raison, dans l'eau, ces

molécules s'associent pour former des micelles car dans l'état aggloméré, les parties hydrophobes sont dans une situation énergétique plus favorable et le système est plus stable (force attractive hydrocarbure/eau < force attractive eau/eau et force attractive hydrocarbure/hydrocarbure). La formation des micelles entraîne des « anomalies » dans les propriétés physiques et électriques des solutions détergentes.

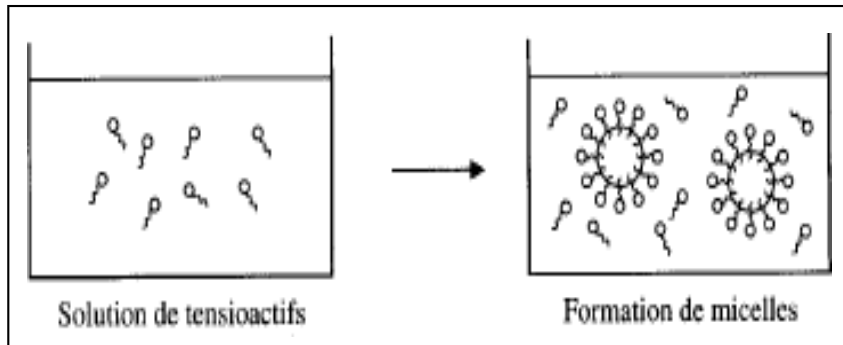


Figure II.1 : Formation des micelles. [1]

Ainsi, lorsqu'on augmente la concentration des tensioactifs, certaines propriétés changent brusquement. On obtient par exemple les tendances de la figure II.2 [3].

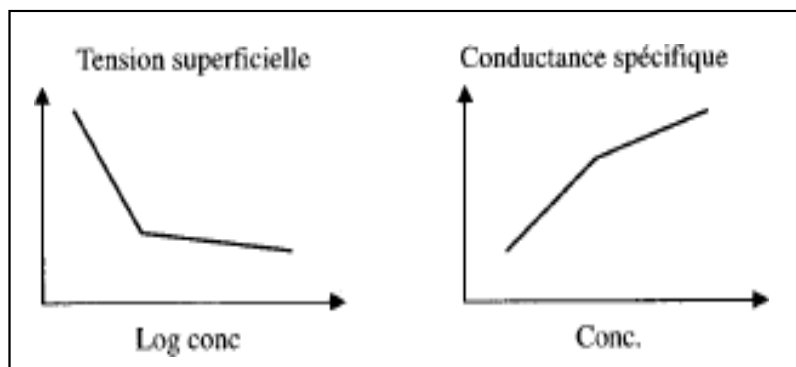


Figure II.2 : Détermination de la CMC. [1]

Ces changements sont attribués à la formation soudaine des micelles. La concentration correspondant à cette micellisation s'appelle concentration micellaire critique (CMC).

Il est à noter que ces concentrations sont déterminées en traçant la variation d'une propriété physique donnée en fonction de la concentration du tensioactif. Le point d'intersection des deux phases linéaires du graphique donne la CMC. Les solutions des tensioactifs contenant des micelles peuvent être considérées comme des solutions colloïdales.

II.4. Point de Kraft – point de trouble

Une des propriétés caractéristiques des tensioactifs anioniques est que leur solubilité augmente avec la température. Cette solubilité croît brusquement quand l'agent de surface devient suffisamment soluble pour former des micelles.

On n'appelle point de kraft la température à laquelle la solubilité est égale à la CMC ou la température à laquelle les micelles deviennent solubles.

Ce point de kraft peut être estimé en mesurant la température à laquelle on obtient une solution claire avec une quantité donnée de tensioactifs dans l'eau. Ceci n'est qu'une estimation car la température obtenue dépend quelque peu de la quantité des tensioactifs mis en œuvre.

En ce qui concerne les non-ioniques, nous avons vu que la solubilité est due aux liaisons hydrogène de l'eau avec les oxygènes de la chaîne polyoxyéthylène. Cependant, l'énergie du pont hydrogène est telle qu'en chauffant il y a déshydratation, ce qui a pour effet de diminuer la solubilité.

Ce comportement est à l'opposé de celui des anioniques dont la solubilité, comme nous l'avons signalé plus haut, augmente avec la température ; on appelle point de trouble la température à laquelle le non-ionique en question devient insoluble (ceci se traduit par un trouble). [1]

II.5. HLB (Hydrophile – Lipophile – Balance)

Certaines propriétés physico-chimiques des molécules tensioactives, notamment leur pouvoir émulsionnant, sont étroitement liées à la polarité de leurs molécules. Vers 1950, Griffin pensa qu'il était possible de définir cette polarité par une valeur empirique qu'il appela HLB (Hydrophile- Lipophile-Balance). C'est une valeur représentant une échelle arbitraire : un composé faiblement hydrophile (c'est-à-dire peu soluble dans l'eau) a une HLB faible. Une augmentation de la valeur HLB correspond à un accroissement du caractère hydrophile de la molécule. La HLB n'est donc qu'une mesure de la polarité de la molécule.

Il existe plusieurs équations permettant de calculer la valeur HLB. Nous donnons ci-dessous à titre d'exemple, les relations entre la solubilité des tensio-actifs et leurs valeurs HLB.

- Non dispersible dans l'eau \Rightarrow 1 - 4
- Faible dispersion \Rightarrow 3 - 6
- Dispersion trouble mais stable \Rightarrow 8 - 10
- Solution claire \Rightarrow 13

Il est à noter qu'avec les non-ioniques, on peut ajuster la valeur HLB à volonté ; il suffit de faire varier le nombre de moles d'oxyde d'éthylène. En ce qui concerne les anioniques, on est plus limité étant donné que la partie hydrophile (groupement ionique) ne varie pas énormément (groupement sulfonâ, sulfate). [1]

II.6. Propriétés physicochimiques des agents de surface

II.6.1. Modification de tensions superficielles et interfaciales

Une des caractéristiques importantes des agents de surface est leur pouvoir d'adsorption aux interfaces. Cette adsorption a pour effet de modifier profondément les tensions interfaciales. L'adsorption des agents tensioactifs à l'interface eau/air abaisse la tension superficielle de l'eau. Schématiquement, les molécules des agents de surface ont leur groupement polaire tourné vers la phase eau à l'interface eau/air, comme le montre la figure II.3.

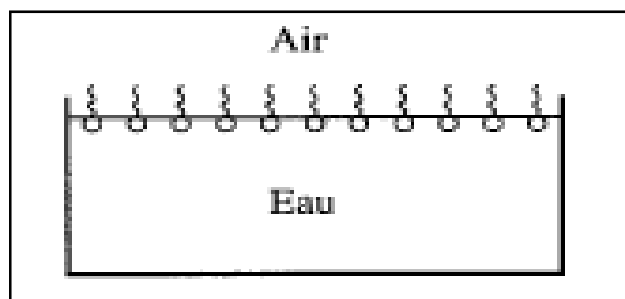


Figure II.3 : Comportement des tensioactifs à l'interface air-eau. [1]

Aux interfaces solide/liquide et liquide/liquide (par exemple dans les cas de fibre/eau, salissure particulaire/eau, huile/eau), l'adsorption des agents de surface a pour effet de diminuer les tensions interfaciales de la fibre ou de la salissure par rapport à l'eau. Par contre la tension interfaciale fibre/salissure est augmentée. L'adsorption peut être représentée par le schéma de la figure II.4 (le groupement polaire étant toujours orienté vers la phase aqueuse).

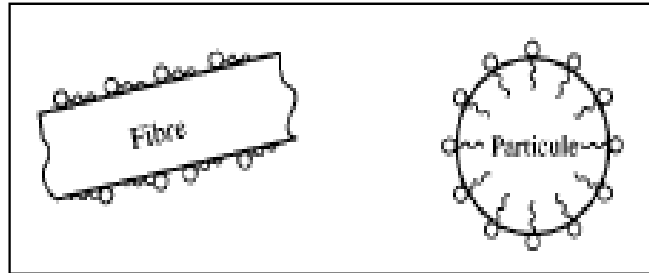


Figure II.4 : Adsorption des tensioactifs à l'interface solide/eau. [1]

Il est à noter que si le groupement polaire possède une charge (cas des anioniques) l'adsorption aux interfaces liquide/solide modifie aussi leurs propriétés électroniques, par exemple leur répulsion électrostatique. [1]

En résumé, l'adsorption des agents de surface aux interfaces a pour effet :

De diminuer la tension interfaciale air/eau appelée tension superficielle :

$$\gamma_{A/E} \downarrow \quad (A/E = \text{air/eau})$$

De diminuer la tension interfaciale fibre/eau, salissures/eau :

$$\gamma_{F/E}, \gamma_{H/E}, \gamma_{P/E} \downarrow \quad (H=\text{huile}, P=\text{particule}, F=\text{fibre})$$

D'augmenter la tension interfaciale fibre/salissures :

$$\gamma_{F/H} \text{ ou } \gamma_{F/P} \uparrow$$

L'abaissement des tensions interfaciales se traduit concrètement par la propriété mouillant.

Ainsi, si l'on dépose de l'eau pure sur une fibre, cette eau a tendance à se contracter parce que la tension superficielle est grande. Mais si l'on ajoute un tensioactif, on diminue la tension interfaciale de l'eau, elle s'étend alors sur la fibre ; on dit qu'elle la mouille. [1]

II.6.2. Micellisation

Une autre propriété intéressante des solutions de tensioactifs est leur pouvoir d'augmenter la solubilité de certaines matières organiques qui sont pratiquement insolubles dans l'eau (telles que les hydrocarbures). Ce phénomène appelé solubilisation est dû à l'incorporation de ces matières organiques dans les micelles de tensioactifs.

Les molécules solubilisées sont incorporées dans les micelles de 3 façons différentes, comme le montre le schéma de la figure II.5:

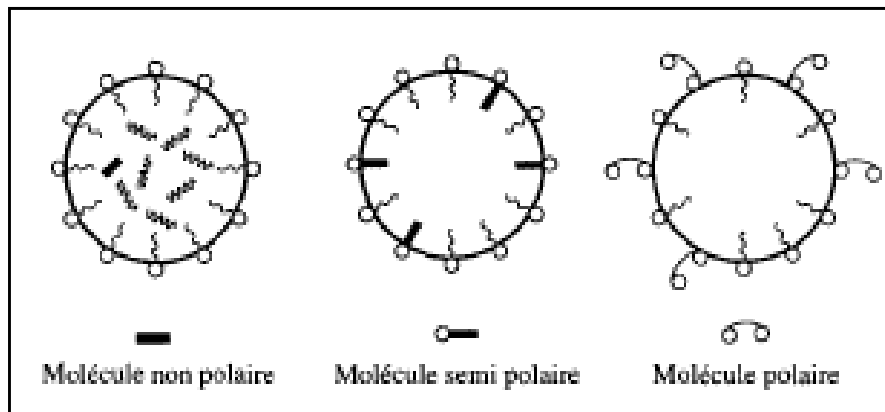


Figure II.5 : Solubilisation dans les micelles. [1]

Il y a lieu de distinguer aussi la notion de solubilisation avec celle d'émulsification et de peptisation. Une émulsion est la dispersion de particules liquides (diamètre inférieur à 0.5 micromètre) dans une autre phase liquide non miscible. La peptisation est la dispersion de particules colloïdales. En d'autres termes, La solubilisation intervient à l'échelle moléculaire alors que l'émulsion et la peptisation se situent à l'échelle microscopique inférieure à 1 micromètre. On peut représenter ces deux derniers phénomènes par les schémas des figures II.6 et II.7. [3]

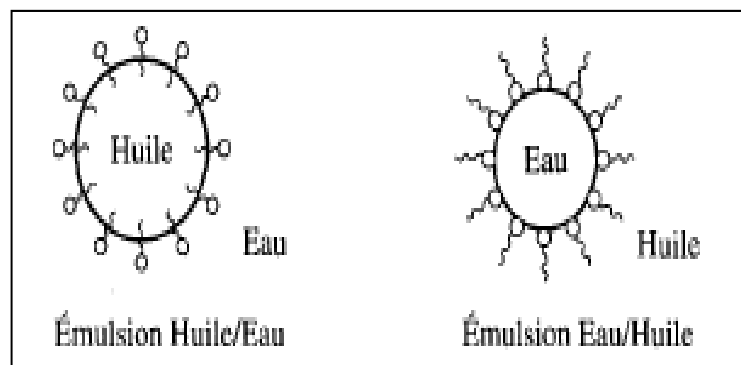


Figure II.6 : Emulsion. [1]

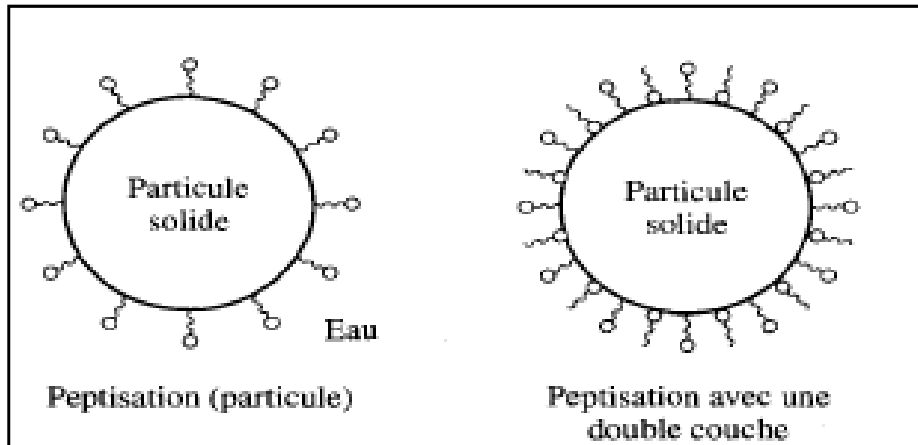


Figure II.7 : Peptisation. [1]

La solubilisation dépend du nombre et de la tailles des micelles, plus il y a de micelles dans la solution, plus la solubilisation devient importante, d'autre part, on suppose que les micelles de grandes dimensions ont une capacité plus grande pour dissoudre des matières organiques. Il est à noter aussi que le point de trouble des non-ioniques peut être considéré comme une manifestation de la formation de micelles <<super grande>>.

Ceci pourrait expliquer pourquoi la solubilisation (Qui est l'un des mécanismes de la détergence) est très importante aux alentours du point de trouble pour les non-ioniques. [1]

II.7. Influence de différents facteurs sur les propriétés physicochimiques des tensioactifs

II.7.1. Nature des molécules

II.7.1.1. Sur les tensions interfaciales ou superficielles

De nombreuses études ont été réalisées en vue de relier les propriétés physiques, notamment les tensions superficielles et interfaciales, à la constitution chimique des composés tensioactifs. Pour les anioniques, dans une série homologue, chaque radical CH_2 ajouté à la chaîne réduit au tiers la concentration nécessaire pour obtenir une tension superficielle donnée. En d'autres termes, pour une concentration déterminée, la tension superficielle diminue quand on augmente la longueur de la chaîne carbonée.

Si l'on empêche les micelles de se former, on continuant abaisser fortement la tension superficielle avec des concentrations supérieures à la CMC initiale.

Ils ont peut s'opposer à la formation de micelles. En diminuant la symétrie de la molécule. Pour cela, il faut ramifier la chaîne hydrophobe ou bien substituer 2 chaînes plus courtes en longue chaîne unique (par exemple en déplaçant le groupement ionique vers l'intérieur, mais non au milieu de la chaîne grasse).

En ce qui concerne les non ioniques pour une chaîne hydrophobe donnée des mesures ont montré que l'abaissement de la tension superficielle croît avec l'éthoxylation, passe par un maximum, puis décroît. D'autre part, pour un degré d'éthoxylation donnée, l'augmentation de la chaîne carbonée produit le même effet. [1]

II.7.1.2. Sur l'adsorption aux différentes interfaces

En général, l'adsorption augmente avec la chaîne hydrophobe. Pour les non ioniques, l'adsorption diminue quand le nombre d'oxydes d'éthylène (Partie hydrophile) augmente.

II.7.1.3. Sur la CMC

Tout d'abord, il faut noter que la CMC des non-ioniques est beaucoup plus faible que celle des anioniques (1/100). D'autre part, le nombre de micelles des N.I. (Nombre d'agrégation) est plus important que celui des anioniques.

Pour les anioniques, la CMC :

- Augmente avec la chaîne carbonée.
- Varie peu avec la nature du groupement polaire. Pour les non-ioniques, la CMC.
- Diminue quand la chaîne hydrophobe augmente.
- Augmente avec le nombre d'oxyde d'éthylène, mais léger et moins importante qu'avec celui de la longueur de la chaîne hydrophobe.

II.7.2. Température

II.7.2.1. Sur les fonctions superficielles et interfaciales

La température a une faible influence sur les tensions superficielles et interfaciales. En général l'augmentation de la température diminue légèrement les tensions superficielles et interfaciales. Pour les non-ioniques, Elles ne varient pas beaucoup au-delà du point de trouble.

II.7.2.2. Sur l'adsorption

L'adsorption des non-ioniques augmente avec la température. Elle devient très importante aux alentours du point de trouble.

II.7.2.3. Sur la CMC

L'effet de la température sur la CMC des non ioniques est faible et assez complexe. Certains travaux ont montré que la courbe de la CMC En fonction de la température présente un minimum. Avec les non-ioniques, l'augmentation de la température diminue la CMC. [1]

II.7.3. Mécanisme de Rolling-up

L'enlèvement des salissures grasses peut être expliqué également par la théorie du rolling-up, signalée par Severson en 1953. Examinons le schéma de la figure II.8. [1]

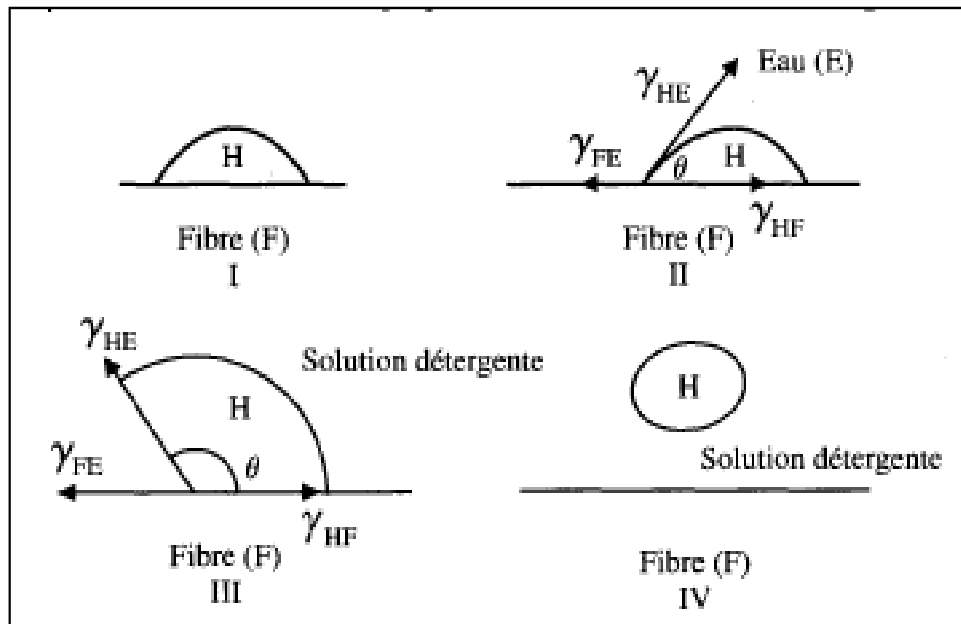


Figure II.8 : Mécanisme du rolling-up [1]

L'enlèvement se fait en allant de l'état II à l'état IV, en passant par l'état intermédiaire III.

A l'équilibre, la résultante des trois vecteurs γ_{HE} , γ_{HF} , γ_{FE} est donnée par l'équation suivante :

$$\gamma_{FE} = \gamma_{HF} + \gamma_{HE} \cos \theta$$

d'où :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{FE} - \gamma_{HF}}{\gamma_{HE}}$$

⇒ Pour qu'il y ait enlèvement de la salissure, il faut que θ soit égal à 180° ou $\cos \theta = -1$. Dans ce cas, l'équation devient :

Les tensioactifs, par leur adsorption sur la fibre et la salissure, abaissent les tensions interfaciales γ_{FE} et γ_{HE} de manière à ce que l'équation ci-dessus soit vérifiée. A ce moment-là, le film huileux (salissure grasse) va s'enrouler et se détacher de la fibre sous l'effet de l'agitation (lavage a la main ou en machine). C'est le mécanisme du rolling-up. [1] Pour qu'il y ait enlèvement de la salissure, il faut que θ soit égal à 180° ou $\cos \theta = -1$. Dans ce cas, l'équation devient :

$$-1 = \frac{\gamma_{FE} - \gamma_{HF}}{\gamma_{HE}}$$

Les tensioactifs, par leur adsorption sur la fibre et la salissure, abaissent les tensions interfaciales γ_{FE} et γ_{HE} de manière à ce que l'équation ci-dessus soit vérifiée. A ce moment-là, le film huileux (salissure grasse) va s'enrouler et se détacher de la fibre sous l'effet de l'agitation (lavage a la main ou en machine). C'est le mécanisme du rolling-up. [1]

II.7.4. Solubilisation

Le mécanisme du rolling-up ne concerne que les salissures grasses liquides et repose essentiellement sur l'abaissement de la tension interfaciale par les tensioactifs. Après la concentration critique micellaire, il n'y a plus d'abaissement de la tension interfaciale, donc l'effet du rolling-up n'est plus augmenté à partir de cette concentration. Cependant, comme on observe une augmentation du pouvoir détergent au-delà de la CMC, il faut faire intervenir un autre mécanisme : la solubilisation. Cette théorie a été proposée d'abord par Mc Bain en 1942, puis elle a été reprise ensuite par Ginn, Brown et Harris en 1961.

Nous avons déjà parlé du phénomène de solubilisation (propriétés physico-chimiques des agents de surface, micellisation, influence des différents facteurs sur la CMC). Rappelons seulement que les molécules d'agents de surface s'associent en solutions diluées pour former des « micelles » à partir d'une certaine concentration appelée concentration critique micellaire. Dans les micelles, la partie hydrophobe de la molécule du tensioactif est tournée vers l'intérieur, tandis que la partie hydrophile (groupe ionisé ou polyoxyéthylène) est orientée vers l'eau. Une grande variété de composés insolubles dans l'eau tels que les acides gras, les alcools gras, les triglycérides, les hydrocarbures sont dissous à l'intérieur des micelles. Si les molécules solubilisées possèdent des groupements polaires (par exemple hydroxyles ou carboxyles), elles sont localisées en général dans la partie hydrophile de la micelle.

Notons enfin que la solubilisation ne peut se produire que lorsque la concentration des agents de surface est supérieure à la CMC.

En résumé, pour obtenir une bonne détergence, il est nécessaire non seulement d'abaisser la tension superficielle (mécanisme du rolling-up), mais aussi d'augmenter la concentration des actifs pour former des micelles (solubilisation), et avoir un nombre suffisant de ces dernières, suivant la quantité de salissures grasses présentes dans le bain de lavage.

Chapitre III

Impact des détergents
sur l'environnement et
la santé humaine

III.1. Introduction

L'effet polluant et dangereux des détergents après leur utilisation et lorsqu'ils sont rejetés dans les égouts pour aboutir dans l'environnement a été confirmé depuis les années 2000. Les détergents, qui sont utilisés actuellement à grande échelle, sont en partie responsables de plusieurs problèmes environnementaux dont le plus important est le phénomène d'eutrophisation des écosystèmes aquatiques.

III.2. L'eutrophisation

L'eutrophisation est un phénomène qui représente l'asphyxie des sols mais dans ce cas-là nous parlons d'asphyxie des écosystèmes aquatiques résultant de la prolifération des algues. Les algues consomment tout l'oxygène nécessaire à la vie de leur écosystème. Un écosystème est la base d'une évolution naturelle c'est-à-dire que s'il est pollué alors son évolution saine est compromise. [13]

L'eutrophisation peut s'illustrer en plusieurs étapes :

- Des nutriments phosphorés et azotés qui sont en grande quantité dans les détergents notamment des orthophosphates et nitrate, sont insérés ou déversés dans les milieux aquatiques en quantité conséquente.
- Les eaux ainsi enrichies permettent la multiplication rapide d'espèces aquatiques, et plus particulièrement la prolifération des algues ou de cyanobactéries. Ce sont des espèces qui sont difficilement destructibles et il est difficile de les extraire des milieux aquatiques une fois qu'elles y sont entrées. Car ils vont se minéraliser et tomber au fond du milieu aquatique dans lequel ils se trouvent.
- Ainsi la décomposition des matières organiques mortes favorise la croissance des bactéries hétérotrophes qui consomment de l'oxygène dissout. Le dioxygène étant très limité dans l'eau (environ 30 fois moins que dans le même volume d'air), celui-ci est rapidement épuisé.

Nous pouvons avoir à faire à des plantes flottantes comme les lentilles d'eau qui empêcheraient la photosynthèse dans les couches d'eau inférieures. Donc la consommation d'O₂ devient supérieure à la production et les organismes consommateurs du dioxygène meurent et amplifient le déséquilibre. [10]

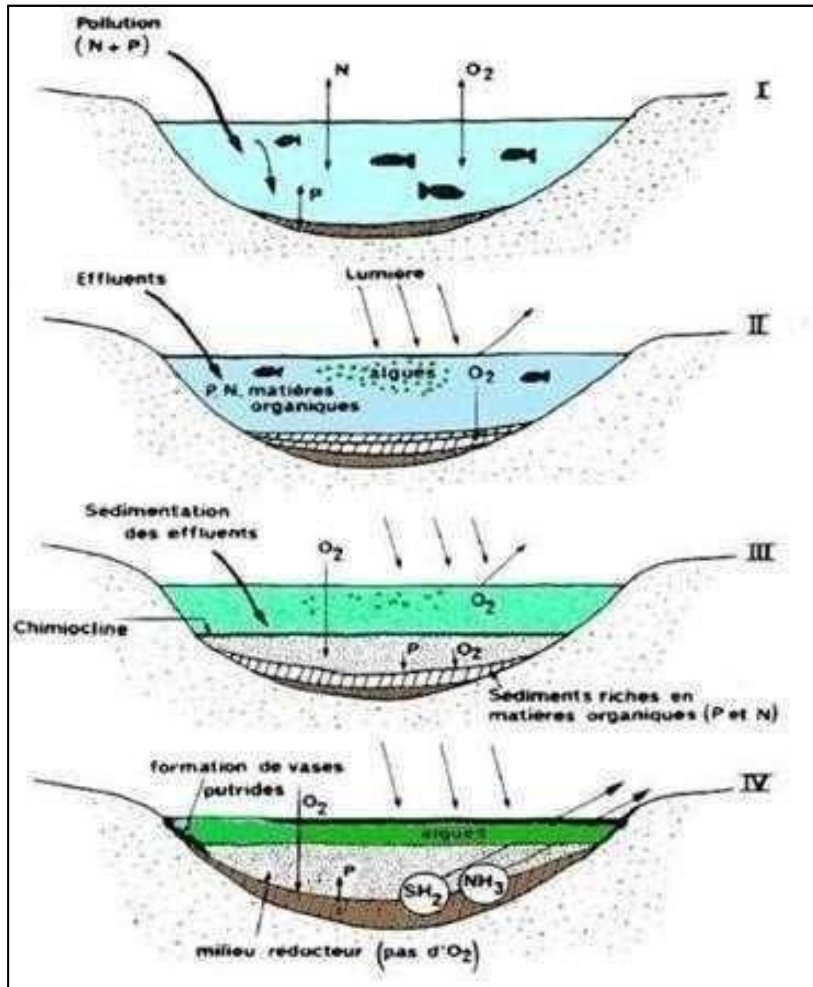


Figure III.1 : Etapes de l'eutrophisation. [10]

III.2.1. Cause de l'eutrophisation d'un milieu

Le développement des végétaux aquatiques est influencé par différents facteurs de l'environnement, dont les principaux facteurs limitant sont la lumière, la température et la disponibilité en azote et en phosphore.

Cependant, depuis plusieurs dizaines d'années, les activités humaines (agriculture, rejets domestiques, rejets industriels) libèrent de grandes quantités d'azote et de phosphore dans le milieu naturel, provoquant une élévation importante de leur concentration dans les eaux continentales et marines littorales. Cette élévation de concentrations entraîne une augmentation du développement de la végétation aquatique. La végétation concernée est composée de différentes espèces de plantes aquatiques, de macroalgues et de microalgues. En certains endroits, on arrive à des situations de saturation dans la croissance de ces végétaux, les conditions du milieu n'agissant plus comme facteur limitant. [9]

III.2.2. Facteurs de l'eutrophisation

Il existe 4 facteurs qui favorisaient l'eutrophisation :

- L'enrichissement des eaux en éléments nutritifs (phosphate et nitrate essentiellement) permettent au phytoplancton, aux algues et aux végétaux aquatiques de se développer.
- Température de l'eau comprise entre 15 °C et 25 °C.
- Intensité et durée d'éclairement importante (optimum au printemps) qui procure aux végétaux l'énergie nécessaire au processus de photosynthèse.
- Ralentissement local des courants.

III.2.3. Effets de l'eutrophisation

Les principaux effets causés par l'eutrophisation peuvent être résumés comme suit :

- La diversité des espèces baisse et le biote dominant change.
- La biomasse végétale et animale augmente.
- La turbidité augmente.
- Le taux de sédiments augmente, réduisant la durée de vie du lac.
- Des conditions anoxiques peuvent se développer.

III.3. Effets de la pollution sur l'environnement

III.3.1. Pollution des eaux

La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et les eaux souterraines. Elle se manifeste principalement, dans les eaux de surface par une pollution chimique ou par des virus et des bactéries pathogènes.

La pollution chimique est provoquée par le rejet dans les rivières de matières organiques ou minérales telles que :

- Les matières organiques dégradables : Elles sont issues essentiellement des eaux d'égouts urbains, des effluents des industries agricoles (laiteries, porcheries industrielles) et alimentaires, et d'une partie des eaux de papeteries et d'industries textiles.
- Les matières organiques non dégradables telles que les plastiques et autres matières non biodégradables.
- Les matières minérales en suspension, qui se déposeront par décantation et occuperont le lit de la rivière ; elles proviennent de l'extraction des combustibles minéraux, des minerais, des matériaux de construction, des ateliers de lavage, de la transformation et du conditionnement de ces minerais ou matériaux.
- Les substances minérales dissoutes, toxiques ou désagréables.

La pollution de l'environnement peut causer des conséquences telles que :

- Formation de films et de mousses ;
- Empoisonnement de la flore et de la faune par les toxiques ;
- Difficultés d'épuration dans les stations d'épuration biologiques
- Radioactivité des eaux du fait du développement du déversement des résidus radioactifs dangereux.

Ci-dessous un exemple d'eutrophisation :



Figure III.2 : Exemple de l'eutrophisation. [11]

III.4. Toxicologie

Les détergents toxiques sont des produits conçus pour un usage quotidien ; ainsi, on les trouve en grande quantité dans presque tous les ménages. La maison est assez différente du lieu de travail industriel : on ne peut pas supposer que chaque utilisateur d'un produit ménager porte une attention stricte aux étiquettes d'avertissement ou aux précautions de sécurité recommandées. Pour cette raison, tout produit proposé sur le marché doit, dans la mesure du possible, être formulé de manière à ne présenter aucun risque sanitaire significatif ou prévisible, que le produit soit correctement manipulé ou non. Cela signifie à son tour que même aux stades les plus précoces de la sélection des matières premières, une grande valeur doit être accordée aux produits chimiques connus pour être inoffensifs pour l'homme après tout type d'exposition réaliste.

Les types d'exposition suivants doivent être pris en compte dans l'évaluation du risque présenté par les détergents et leurs composants :

- Contact avec la peau (bain de lavage, résidus restant sur les articles lavés, ou exposition pendant la fabrication).
- Ingestion (accidents, en particulier avec des enfants, et traces de résidus dans l'eau potable).
- Inhalation (pendant la production ou l'utilisation de détergents en poudre).

Des études toxicologiques approfondies sont nécessaires et les résultats doivent être soigneusement faits, en tenant compte de la quantité et de la stabilité des substances individuelles. Ces études devraient examiner les effets locaux (irritation cutanée, développement de réactions allergiques au contact, pénétration cutanée), les effets systémiques (aigus et chroniques) et les risques potentiels de nature plus subtile (mutagénicité, embryotoxicité et cancérogénicité). [19]

III.5. Biodégradation

La biodégradation est le mécanisme le plus important pour l'élimination ultime des composés organiques des égouts, des eaux de surface et des sols. Il s'agit d'un processus par étapes principalement effectué par des microorganismes aérobies, c'est-à-dire en présence d'oxygène. Dans une première étape, le composé parent est transformé en un premier produit de dégradation (dégradation primaire), qui est ensuite dégradé en un deuxième, troisième, etc., intermédiaire, c'est-à-dire en métabolites avec une masse moléculaire et une complexité structurelle décroissantes. Finalement, la structure organique totale du matériau de départ a été décomposée en produits de minéralisation (dioxyde de carbone, eau, sels inorganiques) et, en parallèle, partiellement transformée en biomasse bactérienne (biodégradation finale). Le terme «dégradation primaire» se réfère uniquement aux premières étapes du processus de dégradation. Néanmoins, la preuve d'une élimination rapide et quantitative du composé d'origine est d'une grande importance écologique pour certaines classes chimiques, par exemple pour les tensioactifs. En règle générale, la dégradation primaire des tensioactifs réduit considérablement leur activité de surface (y compris leurs propriétés moussantes) et leur toxicité aquatique. Pour cette raison, la législation européenne sur les détergents exige une biodégradabilité primaire minimale pour les tensioactifs anioniques et non ioniques. Néanmoins, la biodégradabilité ultime est le critère décisif pour le devenir à long terme d'un produit chimique et de ses intermédiaires de dégradation dans l'environnement, car cela garantira la réintégration complète de tous les composants de la substance dans les cycles naturels des matériaux [7].

Tableau III.1 : Les effets liés aux produits détergents. [7]

Produits	Effets
EDTA	<ul style="list-style-type: none"> - Taux de dégradation insignifiants. - Impossibilité d'élimination dans une station d'épuration. - Traçabilité dans l'eau potable. - Nocif en cas d'ingestion. - Irritant pour les yeux. - Risque de lésions oculaires graves. - Une des préoccupations liées à l'utilisation d'agents chélatants consiste non pas en leur présence dans les eaux de surface en leur potentiel à <<transporter>> des métaux lourds dans l'environnement avec comme éventuelles conséquences la perturbation de la spéciation naturelle et la modification de la biodisponibilité de ces métaux.
Tripolyphosphate de sodium	<ul style="list-style-type: none"> - Peut être inoffensif. - Risque due à l'ingestion à partir de plusieurs doses. - Il provoque le phénomène d'eutrophisation.
NTA	<ul style="list-style-type: none"> - Effets néfastes sur la peau après plusieurs expositions. - Absorption facile par le tractus gastro-intestinal. - Elimination sans être métabolisé. - Disfonctionnement urinaire en cas d'utilisation excessive. - Il provoque le phénomène d'eutrophisation. - C'est une poudre très fine donc il provoque des problèmes respiratoires sur les travailleurs (la poussière).

Chapitre IV

Partie pratique

IV.1. Problématique et objectifs du travail

Les détergents provoquent d'importants dommages à l'environnement et à la santé de l'homme. Les principaux dommages causés par les détergents sont liés à la pollution des eaux comme l'eutrophisation des écosystèmes aquatiques qui ont un impact direct sur les êtres vivants ainsi que des effets néfastes sur la santé humaine par voie de contact ou par consommation.

Dans l'objectif d'établir une formule de détergent biodégradable et efficace, au cours de notre travail expérimental, nous avons minimisé cette pollution par la substitution de certaines matières polluantes par des matières biodégradables.

Le projet qui est développé actuellement au sein du laboratoire recherche et développement de « Univers Détergent », se focalise sur le remplacement de deux matières polluantes. Le premier concerne la substitution du tripolyphosphate de sodium (STPP) et la zéolite par un polymère biodégradable.

Le deuxième est la substitution de l'agent de blanchiment utilisé (perborate de sodium) par le percarbonate de sodium. Ensuite nous avons effectué une comparaison avec des lessives en poudre de marques différentes. Globalement, notre travail s'est orienté vers la recherche d'une formule de détergent qui répond plus favorablement aux attentes suivantes :

- Une bonne efficacité contre les différentes tâches et salisseurs.
- Une formule biodégradable et sans impacts sur l'environnement.
- Une bonne solubilité de la formulation.
- Un faible coût de production.

IV.2. Matériels et méthodologie

IV.2.1. Présentation des formules témoins

Les formules témoins sont utilisées dans la fabrication de la poudre « Aigle » et sont présentées dans le tableau IV.1 :

Tableau IV.1 : Formules références de la poudre détergente.

		Formule A	Formule B
Slurry	NaOH	3-6	3-6
	LAS (%)	10 - 12	4 - 6
	Acide Oléique (%)	1 - 3	3-5
	Silicate de sodium (%)	5-12	10-12
	STPP (%)	15-30	0
	Polymère (%)	0	2.5-4
	zéolite (%)	5	0
	Azurant optique (%)	0.1	0.1
	CMC (%)	0.83	0.83
	Carbonate de sodium (%)	10-20	10-20
	Sulfate e sodium	Matière de charge	Matière de charge
Poste addition	Perborate de sodium (%)	10-20	0
	Percarbonate de sodium (%)	0	10-20
	TAED (%)	2-5	2
	Enzymes (%)	0.3-0.5	0.8-1.2
	Bicarbonate	4	4
	non ionique (%)	1	4
	Parfum (%)	0.5	0.5
	Antimousse (%)	0.5	0.5

Dans le tableau IV.2 sont présentés les avantages et les inconvénients de chaque formule de référence.

Tableau IV.2 : Avantages et inconvénients des formules de références [12].

Formule	Avantages	Inconvénients
FR « A »	<ul style="list-style-type: none"> - Bon pouvoir anti calcaire - Bon pouvoir antiredéposition - bonne performance. - Augmente la vitesse d'adsorption des tensioactifs 	<ul style="list-style-type: none"> - Polluante. - Prix de revient très élevé. - Risque de cristallisation dans les mélangeurs en cas de panne électrique ou mécanique. - Phénomène d'eutrophisation.
FR « B »	<ul style="list-style-type: none"> - Biodégradable - Améliore l'efficacité de lavage - Chélate les ions calcium et magnésium - Réduit la viscosité de la boue de détergent - Bon pouvoir anti redéposition 	<ul style="list-style-type: none"> - Prix de revient élevé

IV.2.2. Substitution dans la préparation de slurry

La première substitution consiste à remplacer le STPP et la zéolite par le polymère.

IV.2.2.1. Formulations élaborées

Dans le tableau IV.3, nous avons présenté les formules élaborées pour la première substitution pour 100 grammes. La formule B a été préparée à deux reprises.

Tableau IV.3 : Formulations élaborées.

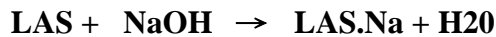
		Formule A	Formule (1^{er} essai)	Formule B (2^{ème} essai)
Slurry	NaOH(%)	3.138	3.22	3.22
	LAS(%)	8	5.85	5.85
	Acide Oléique (%)	2	4.12	4.12
	Silicate de sodium (%)	8	8	8
	STPP (%)	7	0	0
	Polymère (%)	0	3.5	3.5
	Zéolite (%)	/	0	0
	Azurant optique (%)	0.2	0.2	0.2
	CMC	1	1	1
	Carbonate de sodium (%)	12	10	10
	Sulfate de sodium(%)	Matière de charge	Matière de charge	Matière de charge
Poste addition	Perborate de sodium(%)	10	0	
	Percarbonate de sodium(%)	0		10-20
	TAED(%)	2	2	
	Enzymes (%)	0.5		0.8-1.2
	Bicarbonate (%)	4	4	
	Non ionique (%)	1	4	
	Parfum (%)	0.5		0.5
	Antimousse (%)	0.5		0.5

a. Formule A⇒ **Note :**

La pureté des matières premières utilisées dans la formule sont :

- LAS 96%
- NaOH 38%
- C₁₇H₃₃COOH 90%

⇒ **La réaction de neutralisation de l'acide sulfonique par NaOH :**



Masse Molaire : 322g/mol 40g/mol → 344g/mol 18g/mol

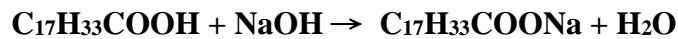
$$Y \quad X_1 \rightarrow 8\%$$

⇒ **Calcul de la quantité utilisée pour cette neutralisation :**

$$X_1 = \left(\frac{8 \times 40}{344 \times 0.38} \right) = 2.447 \text{ g}$$

$$Y = \left(\frac{8 \times 322}{344 \times 0.96} \right) = 7.80 \text{ g}$$

⇒ **La réaction de l'acide gras avec la soude NaOH pour produire le savon :**



Masse Molaire : 283.5g/mol 40g/mol → 305.4g/mol 18g/mol

$$Y \quad X_2 \rightarrow 2\%$$

⇒ **Calcul de la quantité utilisée pour cette réaction :**

$$X_2 = \left(\frac{2 \times 40}{304.5 \times 0.38} \right) = 0.69 \text{ g}$$

$$Y = \left(\frac{2 \times 282.5}{304.5 \times 0.90} \right) = 2.061 \text{ g}$$

⇒ **La quantité de NaOH dans le mélange est :**

$$X_{\text{NaOH}} = X_1 + X_2 \Rightarrow X_{\text{NaOH}} = 3.138 \text{ g}$$

⇒ **Calcul de la quantité de silicate de sodium :**

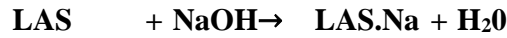
$$\text{La pureté de silicate est de } 38.5\% : \frac{8}{0.385} = 20.77 \text{ g}$$

⇒ **La quantité de sulfate de sodium :**

Matière de charge = 100% - \sum % des autres matières premières de la formule A

b. Formule B

⇒ La réaction de neutralisation de l'acide sulfonique par la soude NaOH :



Masse Molaire : 322g/mol 40g/mol → 344g/mol 18g/mol

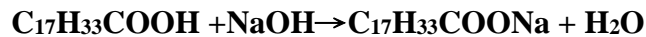
Y X₁ → 6%

⇒ Calcule de quantité utilisée pour cette neutralisation :

$$X_1 = \left(\frac{6 \times 40}{344 \times 0.38} \right) = 1.836 \text{ g}$$

$$Y = \left(\frac{6 \times 322}{344 \times 0.96} \right) = 5.58 \text{ g}$$

⇒ La réaction de l'acide gras avec la soude NaOH pour produire le savon :



Masse Molaire : 282.5g/mol 40g/mol → 304.5g/mol 18g/mol

Y X₂ → 4%

⇒ Calcul de la quantité utilisée pour cette réaction :

$$X_2 = \left(\frac{4 \times 40}{304.5 \times 0.38} \right) = 1.382 \text{ g}$$

$$Y = \left(\frac{4 \times 282.5}{304.5 \times 0.90} \right) = 4.123 \text{ g}$$

⇒ La quantité de NaOH dans le mélange est :

$$X_{\text{NaOH}} = X_1 + X_2 \Rightarrow X_{\text{NaOH}} = 3.22 \text{ g}$$

⇒ La quantité de silicate de sodium :

La pureté de silicate est de 40% : $\frac{8}{0.4} = 20 \text{ g}$

⇒ La quantité de sulfate de sodium :

Matière de charge = 100% - \sum %des autres matières premières de la formule B.

IV.2.3. Préparation des formules

La même procédure de préparation suivie pour l'élaboration des deux formules (Tableau IV.3) a été utilisée.

La préparation est réalisée selon les quatre étapes suivantes cette fois pour 1000 grammes.

IV.2.3.1. Etape 01 : Préparation du slurry

Le slurry est le mélange de toutes les matières premières liquides et solides qui aboutit à une pâte homogène à caractère visqueux.

Ce slurry est préparé à l'échelle du laboratoire comme suit :

Dans un bécher de 500 mL on introduit X g de NaOH puis Y g de LAS et Z g d'acide gras pour neutraliser l'acide sulfonique et produire le savon par une réaction exothermique. Après quelques minutes d'agitation avec un agitateur, on rajoute les autres matières premières selon l'ordre suivant :

⇒ **Formule A**

- 31.38 g de NaOH.
- 78 g de LAS.
- 20.61 g d'acide gras.
- 207.79 g de silicate de sodium.
- 70 g de STPP.
- 120 g de carbonate de sodium.
- 10 g de carboxyméthyle cellulose (CMC).
- 2 g d'azurant optique (CBS-X).
- 254.44 g sulfate de sodium comme matière de charge.

⇒ **Formule B**

- 32.2 g de NaOH.
- 58.5 g de LAS.
- 41.22 g d'acide gras.
- 20 g de silicate de sodium.
- 35 g de polymère.
- 100 g de carbonate de sodium.
- 10 g de carboxyméthyle cellulose (CMC).

- 2 g d'azurant optique (CBS-X).
- 274.08 g sulfate de sodium comme matière de charge.



Figure IV.1 : Agitation du slurry.

IV.2.3.2. Etape 02 : Séchage du slurry

Le séchage du slurry est réalisé dans une étuve réglée à une température de 105°C pour une durée de 24 heures.



Figure IV.2 : Photo de l'étuve utilisée pour le séchage du slurry.

IV.2.3.3. Etape 03 : Broyage et tamisage

Après le séchage, la pâte séchée est broyée puis tamisée à l'aide d'un tamis ayant un diamètre de pores de 1mm.

IV.2.4. Etape 04 : Adition des additifs sensibles à la chaleur

Dans cette étape, on ajoute les matières qui ne résistent pas à la température de séchage du slurry tel que :

⇒ **Formule A**

- 100 g de perborate de sodium.
- 20 g de TAED.
- 5 g d'enzymes.
- 10 g de non ionique
- 5 g de parfum.
- 40 g de Bicarbonate.
- 5 g d'antimousse.

⇒ **Formule B**

- 120 g de percarbonate de sodium.
- 30 g de TAED.
- 10 g d'enzymes.
- 40 g de non ionique.
- 5 g de parfum.
- 40 g de Bicarbonate de sodium.
- 2 g d'anti mousse.



Figure IV.3 : La poudre obtenue.

IV.3. Analyses physicochimiques

Différentes analyses ont été menées pour contrôler les produits de formulations.

IV.3.1. Détermination de peroxyde d'hydrogène

⇒ **Matériels et réactifs**

- Bécher de 250 mL Pipette de 25 mL.
- Balance de précision 0.001g.
- Agitateur magnétique. H₂SO₄ à 5N.
- KMnO₄ à 0.1 N.

⇒ **Mode opératoire**

- Dans un bécher de 250 mL, peser 2 g de la poudre à analyser et ajouter 100 mL d'eau distillée.
- Ajouter 25 mL de solution d'acide sulfurique 5 N ;
- Ajuster la burette à zéro, puis titrer par la solution de permanganate de potassium 0.1 N jusqu'au virage, indiqué par le changement de couleur du blanc vers le rose.

⇒ **Le calcul de perborate se fait par la relation 1 :**

$$H_2O_2 = \frac{V \times F \times 0.8}{2 M} \dots \dots \dots (1)$$

Où :

- V : est le volume titré (mL).
- F : est la masse molaire de KMnO₄ (g/mol).
- M : est la masse molaire d'O₂ (g/mol).

IV.3.2. Détermination de l'alcalinité

⇒ **Matériels et réactifs**

- Bécher de 300 mL Fiole de 250 mL Agitateur magnétique.
- Eau distillée.
- Méthyl Orange HCl à 2 N.

⇒ **Mode opératoire**

- Dans un bécher de 300 mL, peser 2 g de poudre détergente et les faire dissoudre dans 250mL d'eau distillée.

- Ajouter quelques gouttes de méthyle orange ;
- Ajuster la burette à zéro et titrer avec la solution de HCl à 2 N, jusqu'à la variation de la couleur de l'orange au rose persistant.

⇒ **Le calcul de l'alcalinité se fait par la relation 2 :**

$$Na_2O = \frac{V \times N \times 6.2}{P} \dots \dots \dots (2)$$

Où :

- V : le volume en mL de la solution d'HCl consommé.
- N : la normalité exacte de la solution d'HCl 0.1N.
- P : la masse en grammes de la prise d'essai.
- 6.2 : Constante.

IV.3.3. Détermination de la matière active (MAA)

⇒ **Matériels et réactifs :**

- Fiole de 250 mL ;
- Bécher de 250 mL ;
- Pipette de 5 mL ;
- Agitateur magnétique ;
- Eau distillée ;
- Chloroforme ;
- Bleu de méthylène (indicateur mixte).

⇒ **Mode opératoire**

- Peser 0,5 à 3 grammes de la poudre dans un bécher de 250 mL ;
- Diluer dans 250 mL d'eau distillée et porter sous agitation suffisante ;
- Prélever 5 mL de la solution dans une pipette et la mettre dans un bécher ;
- Ajouter 10 mL d'eau distillée, 15mL de chloroforme et 10 mL de l'indicateur mixte ;
- Titrer avec l'hyamine sous une bonne agitation jusqu'au changement de couleur de la phase du chloroforme en bleu/gris et noter le volume de l'hyamine V.

Où:

- V : est le volume d'hyamine (mL) ;
- F : est le facteur de correction ;

- N : est la normalité d'hyamine (N) ;
- PM : est le poids moléculaire de détergent ;
- P : est la prise d'essai (mL).

⇒ **Le calcul du pourcentage de la matière active se fait par l'équation (3) :**

$$MAA = \frac{V \times F \times N \times PM \times 5}{P} \dots \dots \dots (3)$$

Où:

- V : est le volume d'hyamine (mL) ;
- F : est le facteur de correction ;
- N : est la normalité d'hyamine (N) ;
- PM : est le poids moléculaire de détergent ;
- P : est la prise d'essai (mL).

IV.3.4. Détermination de STPP

⇒ **Matériels et réactifs :**

- Bécher de 300 mL ;
- Fiole de 250 mL ;
- Plaque chauffante ;
- Pipette de 25 mL ;
- Agitateur ;
- Eau distillée ;
- Acide nitrique (HNO₃) ;
- Acide chlorhydrique : 2 N ;
- NaOH à 10 N ;
- NaOH à 0.2 N ;
- Méthyl orange ;
- Phénolphtaléine.

⇒ **Mode opératoire**

- Peser 2 à 2.5 ± 0.01 grammes d'échantillon ;
- Dissoudre dans 250 mL d'eau distillée dans un bécher de 300 mL ;
- Prélever 25 mL à l'aide d'une pipette et ajouter 25 mL de solution de HNO₃ ;

- Chauffer le mélangeur sur une plaque chauffante pendant 20 min, puis refroidir sous un courant d'eau ;
- Ajouter quelques gouttes de méthyle orange et neutraliser avec NaOH à 10N jusqu'à la coloration jaune ;
- Neutraliser avec HCl à 2N jusqu'à l'obtention d'une couleur rouge ;
- Neutraliser l'excès d'acide avec NaOH à 0.2N ;
- Ajuster la burette à zéro et titrer avec NaOH à 0.2N en présence de la phénolphthaléine jusqu'à ce que la solution devienne rose persistante.

⇒ **Le calcul du taux de STPP se fait par les deux relations (4) et (5) :**

$$P_2SO_4 = \frac{1.42 \times V \times F \times 10}{P} \dots \dots \dots (4)$$

$$STTP (\%) = P_2SO_4(\%) \times 1.73 \dots \dots \dots (5)$$

Où :

- V : volume de NaOH du titrage (mL) ;
- F : facteur de correction ;
- P : Prise d'essai (mL).

IV.3.5. Détermination de densité

- Peser le volume d'un litre de poudre avec une éprouvette de 1 L;
- Déterminer la valeur de la densité en gr/L.

IV.3.6. Détermination d'humidité

- Peser 5 ± 0.001 grs de l'échantillon dans une capsule dont son poids a été déjà noté P_0 et taré, noter P_1 ;
- Mettre sous l'appareil à infrarouge pendant 15 min ;
- Peser la capsule de nouveau et noter P_2 .

⇒ **Le taux d'humidité peut être obtenu par l'équation (6) :**

$$\%H_2O x = \frac{\Delta P}{P} \times 100 \dots \dots \dots (6)$$

Où :

- ΔP : $[P_1 - (P_2 - P_0)]$
- P : prise d'essai.

IV.3.7. Détermination de Carbonates

⇒ **Matériels et réactifs**

- Balance de précision ;
- Becher de 300 mL ;
- Agitateur ;
- Plaque chauffante
- HCl à 0.2 N ;
- NaOH 0.2 N ;
- Méthyle orange ;
- Phénolphtaléine
- Eau distillée ;
- Ajouter 2 à 3 gouttes de phénolphtaléine et titrer avec une solution de NaOH à 0.2N jusqu'à la coloration rose et noter le volume V_2 .

⇒ **Le calcul de taux des carbonates se fait par la relation 7 :**

$$Na_2CO_3 = \frac{\Delta P \times F \times N \times 16}{P} \dots \dots \dots (7)$$

Où :

- N : est la normalité de HCl.
- F : est la normalité de NaOH.
- P : est la prise d'essai (mL).
- $\Delta V = (V_2 - V_1)$

IV.3.8. Détermination de pouvoir séquestrant

⇒ **Matériels et réactifs**

- Balance de précision ;
- Bécher de 300 mL ;
- Agitateur magnétique ;
- Entonnoir ;
- Fioles de 1000 mL et 2000mL ;
- Eau brute ;
- EDTA à 0,1M ;
- Indicateur noir euriochrome T ;
- Solution tampon ammoniacale (pH =9).

⇒ **Mode opératoire**

- Remplir la fiole de 2000 mL avec de l' eau brute.
- Prélever 50 mL de cette eau, ajouter 10 mL de solution tampon et 2 à 3 gouttes de l'indicateur NET.
- Titrer avec EDTA à 0,1 M, jusqu'au changement de couleur du violet au bleu, noter le TH₁ (titre hydrotimétrique).
- Peser 1g d'échantillon dans un bêcher de 300 mL, dissoudre dans l'eau brute.
- Transvaser la solution dans une fiole de 1000 mL et compléter avec l'eau brute jusqu'à l'obtention d'une solution claire.
- Prendre 50 mL de la solution préparé, la mettre dans un bécher.
- Ajouter 10 mL de solution tampon et quelques gouttes de l'indicateur NET.
- Titrer avec l'EDTA à 0,1 M, jusqu'au changement de couleur du violet au bleu, noter TH₂.

⇒ Le calcul du pouvoir séquestrant se fait par la relation (8) et est exprimé en degrés français.

$$PS = TH_1 - TH_2 \dots \dots \dots (8)$$

IV.3.9. Détermination de pouvoir moussant

⇒ **Matériels et réactifs :**

- Ampoule à décanter de 250 mL avec orifice inférieur et supérieur et bouchon.
- Colonne à double parois d'une longueur de 1,2 mètre et 5 cm de diamètre. graduée en millimètre à l'extérieur par papier logarithmique.
- Support constitué d'une tige verticale suffisamment longue pour permettre la fixation de la colonne.
- Fiole de 1000 mL.
- Entonnoir.
- Thermomètre.
- Balance de précision.

⇒ **Mode opératoire**

- Peser 5 grammes de l'échantillon, et les faire dissoudre dans 1000 mL d'eau brute chauffée préalablement à 25°C.
- Mélanger en douceur pour éviter la formation de mousse ;
- Introduire 250 mL de la solution dans l'ampoule à décanter ;
- Verser la même quantité de la solution sur les parois de la colonne pour éviter la formation de la mousse ;
- Verser verticalement le contenu de l'ampoule à décanter et laisser la mousse se développer ;
- Exprimer les résultats en centimètres de mousse après 30,60 et 180 secondes.

IV.3.10. Détermination de solubilité

⇒ **Matériels et réactifs :**

- Balance de précision 0.001 g ;
- Bécher de 500 mL
- Agitateur.

⇒ **Mode opératoire**

- Peser $5 \pm 0,001$ g de l'échantillon et noter P_1 ;
- Remplir le bécher avec 100 mL d'eau brute ;
- Ajouter la quantité du détergent progressivement jusqu'à ce que la solution devienne légèrement trouble, noter P_2 le poids qui reste.

⇒ Le calcul de la solubilité se fait par la relation (9). Le résultat est exprimé en grammes par litre :

$$\text{Solubilité} = (P_1 - P_2) \times 10 \dots \dots \dots (9)$$

IV.3.11. Détermination de pH

⇒ **Matériels et réactifs :**

- Balance de précision ;
- Bécher de 250 mL ;
- pH mètre étalonné entre 7 et 10.

⇒ **Mode opératoire**

- Peser 1g de l'échantillon.
- Ajouté 100 mL d'eau adoucie.
- Immerger la sonde de pH mètre dans la solution.



Figure IV.4 : Mesure du pH.

IV.4. Résultats des analyses physicochimiques

Les résultats obtenus à travers les différentes analyses effectuées de la formule A et B sont rassemblés dans le tableau IV.4 ci-dessous : (les analyses sont les mêmes pour les deux formules, la date 06/09 formule A et les autres dates pour la formule B).

Tableau IV.4 : Résultats des analyses physicochimiques de la première substitution.

Date (2022)	06/09	07/09	08/09	10/09	11/09	12/09	Norme
heure	10 :20	11 :40	9 :45	14 :10	10 :40	14 :50	/
aspect	P.P	P.P	P.P	P.P	P.P	P.P	Poudre perlée
Densité (g/cm ³)	0,63	0,60	0,66	0,60	0,55	0,53	≥ 0,45
Solubilité (g/L)	18,2	19,2	21,68	22,7	22,85	22,91	-
pH	10,31	10,22	10,5	10,54	10,4	10,17	10-10,8
Hm (mm)	200	270	270	250	180	180	200±50
Sm (60s)	25	7,4	7,35	10	5,5	20	35±10
MAA (%)	7,12	7,12	7,85	7,47	7,46	8,15	9±1,5
Alcalinité (%)	4	4	2,66	3,33	4,2	2,9	2-6
Na ₂ CO ₃ (%)	9,36	9,35	4,45	9,5	9,36	8,15	12-20
Perborate (%)	8,16	7,93	10	8,47	6,93	3,2	7,5 ±1
PS (°f)	6	6	4	4	4	5	-
STPP (%)	14,94	0	0	0	0	0	-

Avec :

HM : Hauteur maximale de la mousse exprimée en mm. Sm : Hauteur minimale de la mousse exprimée en mm. PS : Pouvoir séquestrant exprimé en °f.

MAA : Matière active anionique exprimée en %. La solubilité et la densité sont exprimées en g/L L'alcalinité, le carbonate, STPP et le perborate sont exprimés en %.

IV.5. Interprétation des analyses physicochimiques

IV.5.1. Histogramme de solubilité

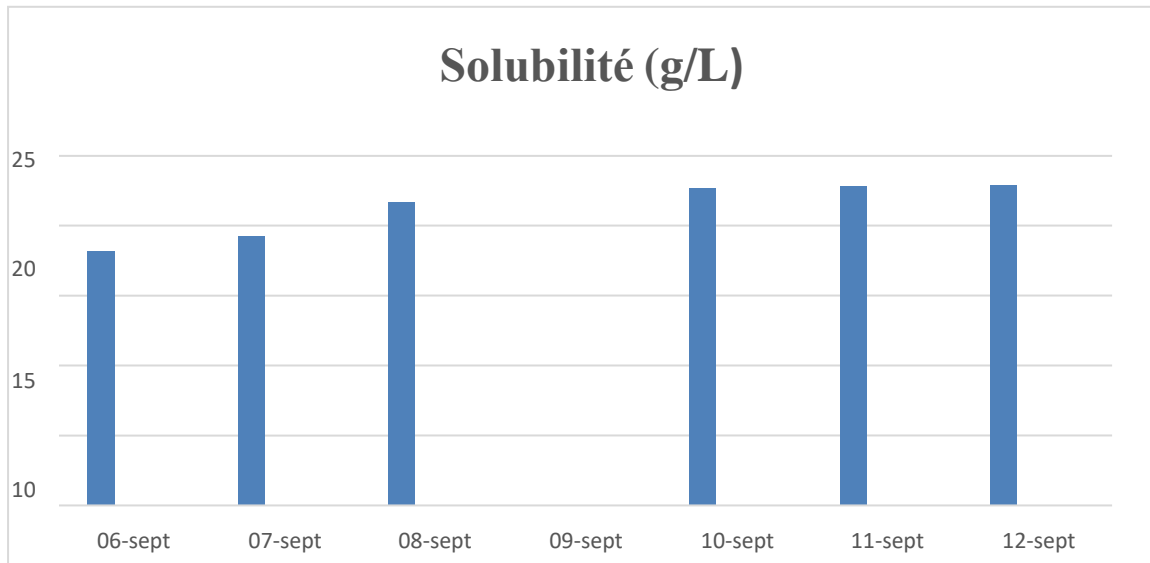


Figure IV.5 : Histogramme de la solubilité.

IV.5.2. Histogramme de pouvoir séquestrant

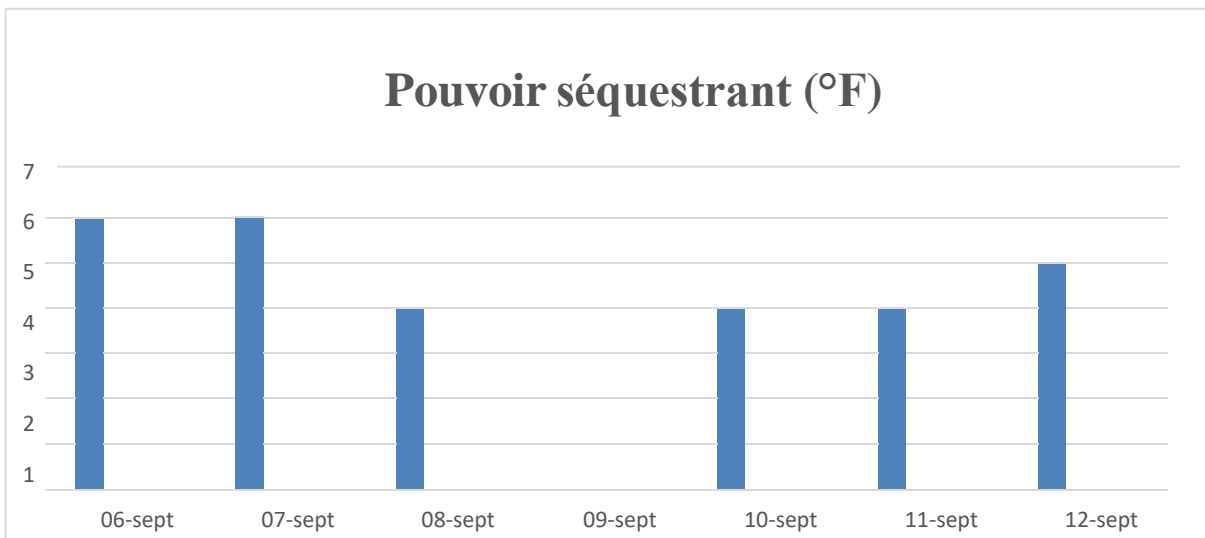


Figure IV.6 : Histogramme du pouvoir séquestrant.

IV.5.3. Histogramme de la hauteur de la mousse

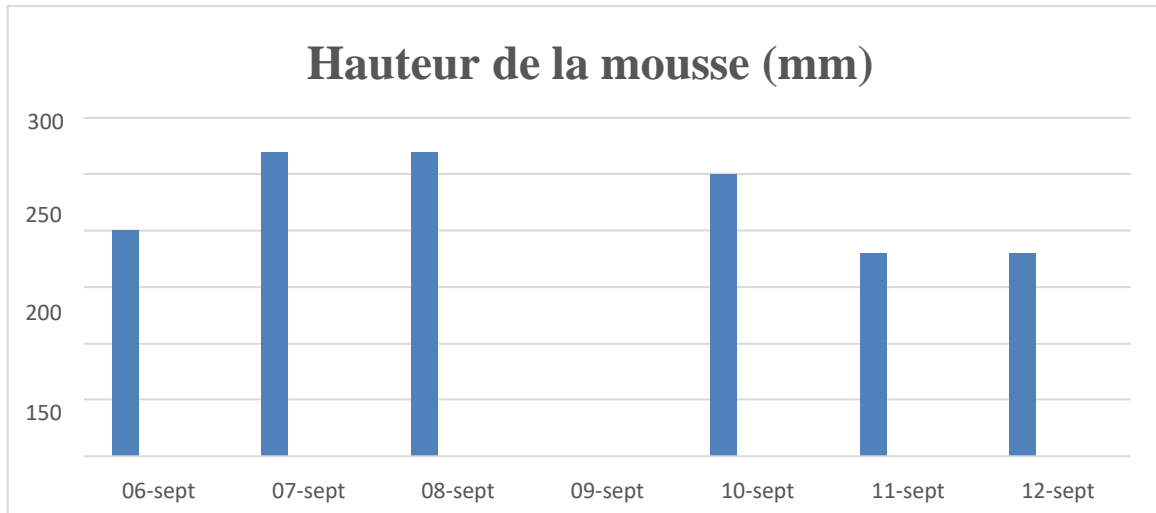


Figure IV.7 : Histogramme de la hauteur de la mousse.

IV.5.4. Commentaires sur les résultats obtenus

D'après les analyses physicochimiques des 2 formules élaborées figures (IV.5 et IV.6 et IV.7), on remarque que :

- La solubilité de la formule avec le polymère est plus grande que la formule avec le STPP (Figure IV.5).
- Le pouvoir séquestrant montre une légère stabilité entre les deux formules mais dans la formule B bien que formule A par rapport la quantité utilisée dans les formules (2% de polymère remplace 8% de STPP) (figure IV.6).
- La hauteur de la mousse diminue avec l'augmentation de la quantité d'antimousse et le savon (figure IV.7) et c'est l'objectif visé pour protéger la machine.
- Le pH montre une stabilité entre 10 et 10.8 (tableau IV.4) et c'est les normes demandé.
- Les autres paramètres comme l'alcalinité, peroxyde d'hydrogène, le carbonate, MAA, l'humidité sont dans les normes (tableau IV.4).
- La densité des poudres est élevée, cela est expliqué par le mode de séchage et broyage.

IV.6. Tests de lavage

Des tests de lavage sur différentes taches ont été réalisés en vue d'une étude comparative des résultats par rapport aux formules témoins.

IV.6.1. Conditions de lavage

- Température de lavage : 40 °C.
- Age des taches : 30 jours.
- Titre hydrométrique : 50 °f.
- Nature de tissu : Coton.
- Nature des taches : tache normalisée.
- Dosage de la poudre : 1 %.

IV.6.2. Mode de lavage

Le lavage est réalisé en faisant intervenir deux (02) périodes d'agitations de 5 minutes chacune, La première durant les 20 premières minutes et la seconde pendant les 20 dernières minutes, Le lavage est effectué dans des béchers de 250 mL et par agitation mécanique.

IV.6.3. Résultats et interprétations

La figure IV.8 représente les résultats des tests du lavage de tâches.

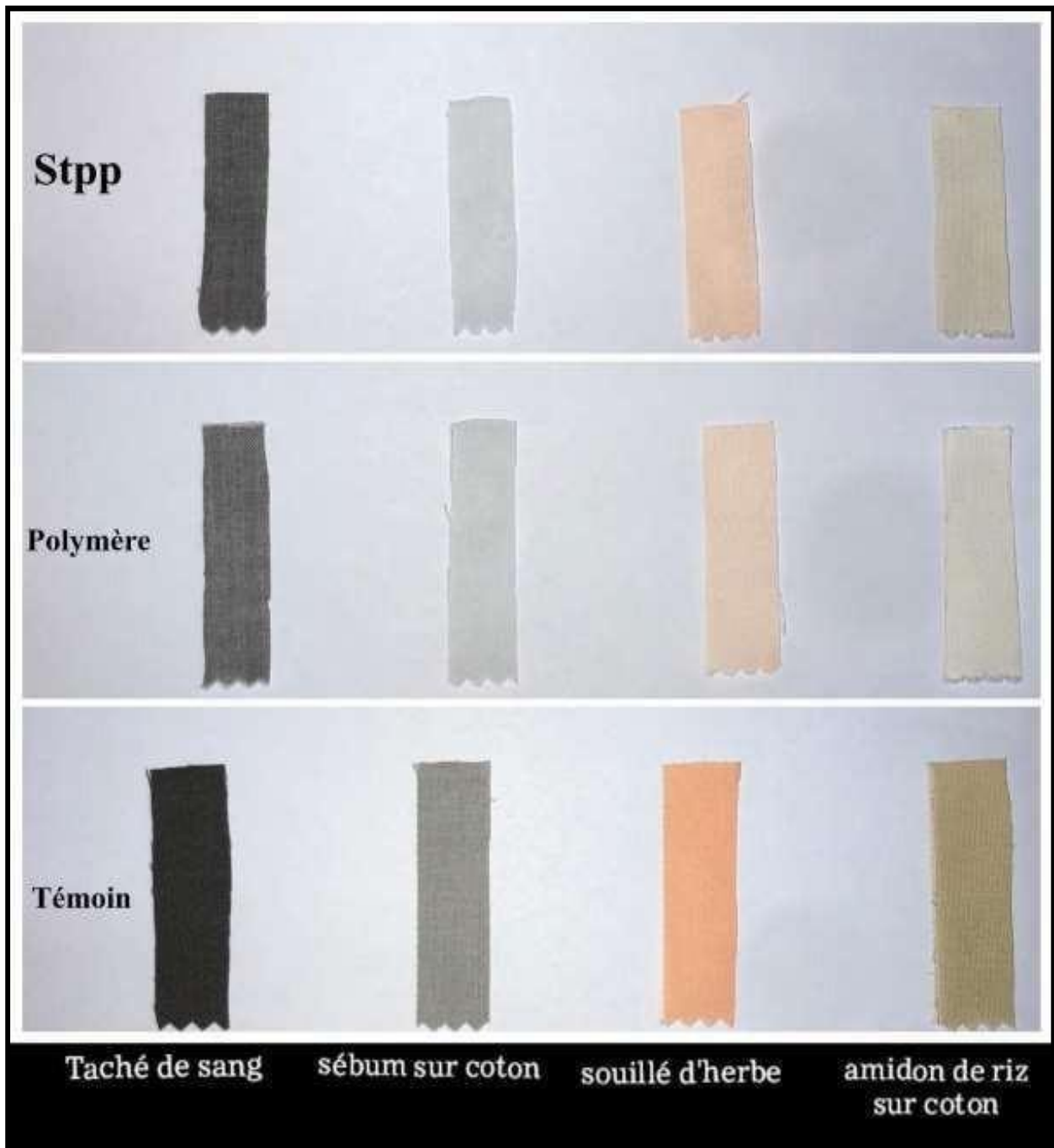


Figure IV.8 : Résultats des tests du lavage de tâches.

D'Après les tests de lavage effectués dans les mêmes conditions, on a remarqué que :

- La formulation avec le Polymère reste toujours la meilleure formule en termes de lavage à cause de son efficacité contre les taches les plus délicates.
- Les résultats d'analyses physicochimiques ont montré une stabilité pour la formule B. Cela a été obtenu après avoir remplacé le STPP par le polymère et le perborate par le percarbonate avec le même pourcentage.
- Ce résultat peut être qualifié de très intéressant puisque la formule obtenue est plus efficace et elle est composée de matières beaucoup moins polluantes que le perborate et le STPP. Cette formule présente aussi l'avantage d'être économique.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail envisagé dans le cadre de ce projet de fin d'études a été de synthétiser une poudre détergente biodégradable, et cela par la substitution de certaines matières premières polluantes par d'autres matières plus efficaces et moins nocives vis-à-vis de l'environnement.

Ce travail s'est scindé en deux étapes. Dans la première étape, une partie théorique a été menée afin de regrouper toutes les informations disponibles à ce jour et en relation avec le thème abordé. Ces informations ont concerné, dans un premier chapitre, les détergents avec les ingrédients qui les composent, leur pouvoir et le rôle de chaque matière première dans la composition de la lessive en poudre. Le deuxième chapitre présente les propriétés physico- chimiques des tensioactifs et leur rôle au niveau des surfaces et des interfaces. Enfin, les derniers points abordent l'aspect environnemental où l'impact et la toxicité des détergents sur l'environnement et la santé humaine sont développés.

La deuxième étape de ce projet a été d'effectuer le stage pratique pour synthétiser une formule d'un détergent en poudre pour machine moins polluante et plus efficace.

Ce stage s'est déroulé à Rouiba au sein de l'entreprise « **Aigle** » spécialisée dans le domaine des détergents. Ce stage a été pour nous très constructif et très enrichissant sur tous les plans.

Le défi actuel de cette entreprise est de concevoir des produits détergents qui satisfont le consommateur sur le plan efficacité mais aussi qui contribuent au respect de l'environnement en utilisant dans les formulations des ingrédients biodégradables moins nocifs vis-à-vis de l'environnement de la santé humaine.

La formulation élaborée a été obtenue en substituant le tripolyphosphate de sodium STPP par un mélange de matières premières biodégradables et le perborate de sodium par le percarbonate de sodium. Les tests effectués sur cette nouvelle formulation ont conduit à confirmer que le polymère a une meilleure efficacité avec un prix plus faible que celui du STPP.

Les avantages importants de notre formule résident dans son efficacité vis-à-vis de différentes tâches, sa bonne solubilité, sa densité élevée et son faible prix de revient.

Notre stage pratique nous a montré que les informations acquises tout au long de notre cursus universitaire ont un rôle très important dans le monde professionnel et que c'est le pont qui nous permet d'atteindre nos objectifs, de nous adapter et d'acquérir des expériences dans notre vie professionnelle.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] http://www.sipi.ch/uploads/media/07_detergents_desinfectants_locher.pdf
- [2] <https://tice.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Famille/TENSIOACTIFS.html>
- [3] F.Puisieux- K.SELLIER ; << Les Systèmes Dispersés Agents De Surfaces Et Emulsions>>Galnic 5, Editions Lavoisier, France, (1983).
- [4]https://www.biolineaires.com/les_tensioactifs_des_ingredients_indispensables_mais_souvent_critiques/
- [5] la lessive aujourd'hui, rapport d'associations suisse des cosmétiques et des détergents ;(2010). www.skw-cds.ch.
- [6] S.Boudah, synthèse des tensioactifs à partir de fractions pétrolières, mémoire de master, université de Blida (2013).
- [7][http://www.les-pieds-dans-la-toile.fr/2011/11/lessives-ordinaires-lessives-ecologiques- queelles- differences/](http://www.les-pieds-dans-la-toile.fr/2011/11/lessives-ordinaires-lessives-ecologiques-queelles-differences/)
- [8] Eduard smulders laundry detergents willey-VCH
- [9] gillesgamus<<l'eutrophisation >>,2014,
- [10]https://planet-vie.ens.fr/thematiques/ecologie/gestion-de-l-environnement-pollution/l-eutrophisation?fbclid=IwAR2nhhCTAKOH4ZByNWmYCq6vsfjY3RpkOs62ywC_fXOohjWpkW4hMMllrQ.
- [11] <https://sites.google.com/site/boulfradachraf/impact-environnemental>.
- [12] Louis Ho Tan Tai <<détergents et produits de soins corporels >>.Ed.Dunod, (1999).
- [13] Cristel ONESIPPE ; <<Etude des systèmes poly électrolyte / tensioactif en phase aqueuse et a l'interface liquide /gaz : application à l'élaboration de microcapsule >>, Mémoire de Doctorat, Université Montpellier II sciences et techniques du langage doc ; (2005).

- [14] Louis Ho Tan Tai ;Véronique Nardello-Rataj ; <<formulation des détergents>>.
- [15] La substitution des solvants par les nettoyants aqueux Le dégraissage des métaux (Mars2002, B-064)].
- [16]https://www.google.dz/search?sxsrf=ALeKk03rGPj7ZCipRs_mF5VdIbPU-oDseQ:1598699012019&source=univ&tbm=isch&q=E.jaspard+2012&sa=X&ved=2ahUK E wiz9tr1ocDrAhUOxYUKHRxCAoQQsAR6BAgKEAE&biw=1366&bih=576.
- [17] Les lessives en poudre Un siècle d'innovations pour éliminer les tachesVéronique Nardello-Rataj, Louis Ho Tan Tai et Jean-Marie Aubry.
- [18] Aubry J.-M., Carette A., Formulation et modifications de surfaces, *Cahiers de formulation*, EDP Sciences, vol. 8, 2000.
- [19] fiche technique de l'acide phosphorique HEDP
- [20] Ineris, 2011.Données technico-économique sur les substances chimiques en France : EDTAET SELS, 49P. (<http://rsde.ineris.fr>)
- [21] <http://www.fao.org/3/t0587f/T0587F03.htm#ch2.4.2>

ملخص

تعتبر المنظفات الحديثة من أهم أسباب التلوث البيئي هذا لاحتوائها على مواد أولية ملوثة للبيئة، ومن بين هذه المواد ثلاثي فوسفات الصوديوم الذي يسبب التخثر مما يؤدي إلى انحصار المسطحات المائية واختلال في التوازن البيئي، كما تحتوي أيضا تركيبة المنظفات على مادة بيروكسيد بورات الصوديوم والذي يسبب تراكمها في المياه إلى تسمم هذه الأخيرة.

لذلك حاولنا في هذا العمل بشكل أساسي على استبدال ثلاثي فوسفات الصوديوم والزيوليت بمادة أخرى غير ملوثة للبيئة هي البوليمر، واستبدال بيروكسيد بورات الصوديوم ببيروكسيد كربونات الصوديوم.

وقد ركزنا في هذا العمل على وضع نسب تمكننا من الوصول إلى تركيبة تعادل أو تقارب فعالية التركيبية المرجعية وتكون في نفس الوقت غير ملوثة للبيئة.

Résumé

Les détergents modernes sont considérés comme les plus importantes causes de pollution environnementale, car ils contiennent des matières premières polluantes et parmi ces matières figurent le tripolyphosphates de sodium et le perborate de sodium. Le STPP provoque le phénomène d'eutrophisation qui conduit à la baisse des plans d'eau et à un déséquilibre dans la nature et le perborate de sodium provoque par son accumulation l'empoisonnement des eaux.

L'étude que nous avons menée a consisté à élaborer une formulation d'un détergent en poudre pour machine en substituant les matières polluantes par des matières biodégradables.

Cette nouvelle formulation a été obtenue en substituant le tripolyphosphate de sodium STPP par un mélange de matières premières biodégradables telles que le phosphonate, le polymère acrylique et le carbonate de sodium et le perborate de sodium par le percarbonate de sodium. Les tests effectués sur cette formule synthétisée ont été très concluants puisque cette formule a une efficacité proche ou égale à celle de la formule de référence et en même temps elle est moins polluante.

Abstract

Modern detergents are considered the most important causes of environmental pollution because they contain polluting raw materials and among these materials are sodium tripolyphosphates and sodium perborate. STPP causes the phenomenon of eutrophication, which leads to the decline of water bodies and to an imbalance in nature and sodium perborate by its accumulation causes water poisoning.

Our study consisted of developing a formulation of a powder detergent for machines by substituting pollutants with biodegradable materials.

This new formulation was obtained by substituting sodium tripolyphosphate STPP with a mixture of biodegradable raw materials such as phosphonate, acrylic polymer and sodium carbonate and sodium perborate with sodium percarbonate. The tests carried out on this.