RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Saad DAHLAB BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département Génie des Procédés

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie des Polymères

Intitulé du mémoire

Amélioration de l'effet nettoyant d'un détergent vaisselle commercial

Présenté par :

Melle. Boukhebbache Farah

Mr. Boumalha Karim Riadh

Encadré par :

Dr. Safia Bani née Djedri

Promotion 2025

Remerciements

Avant toute chose, nous rendons grâce à Dieu, le Tout-Puissant, pour nous avoir accordé la force, la patience et la persévérance nécessaire à la réalisation de ce travail. Sans Sa bénédiction et Sa guidance, ce mémoire n'aurait pas vu le jour.

Nous remercions chaleureusement notre encadrant ***Mme. Djedri Safia*** *pour son accompagnement, ses précieux conseils et sa disponibilité tout au long de ce projet. Son expertise et son soutien nous ont permis d'enrichir nos connaissances et d'avancer avec confiance dans notre projet*

Le mémoire n'est pas seulement une recherche mais une expérience de vie, nous souhaitons remercier chaleureusement tous les membres du personnel du ***Groupe Henkel*** *pour nous avoir offert l'opportunité de travailler sur ce sujet passionnant. Un merci particulier à Monsieur* ***Talakmara Fatah****,* ***Fouad Geudouche*** *et* ***Gassem Linda*** *pour leurs échanges constructifs, leur bienveillance et leur aide précieuse pour la réalisation du projet*

Notre reconnaissance envers nos enseignants, leurs compétences, leurs efforts et les connaissances transmises tout au long de notre parcours universitaire.

Enfin, nous souhaitons adresser nos plus sincères remerciements à nos familles et à nos amis, qui nous ont soutenus avec patience et encouragés tout au long de cette étape.

Merci à vous tous

Dédicace

Avec toute mon affection et ma gratitude.

À mes chers parents, Aucun mot ne pourra jamais exprimer toute la gratitude et l'amour que je ressens pour vous. Maman, Papa, vous êtes les piliers de ma vie, les lumières qui m'ont toujours guidée sur le chemin de la réussite et du bonheur. Grâce à vous, j'ai appris la valeur du travail, du respect et de la persévérance. Vous avez toujours cru en moi, même dans les moments où je doutais de moi-même.

Maman, ton amour inconditionnel, ta tendresse et ta patience sont des trésors inestimables. Tu as su être ma confidente, mon refuge et mon modèle. Grâce à toi, j'ai compris la force d'une femme, la générosité d'un cœur aimant et l'importance de ne jamais abandonner mes rêves.

Papa, tu es mon premier héros, celui qui m'a appris l'importance du courage et de la détermination. Ton soutien sans faille, ta sagesse et tes conseils ont été des guides précieux dans mon parcours. Merci de m'avoir toujours poussée à donner le meilleur de moi-même et de m'avoir inculqué les valeurs qui font de moi la personne que je suis aujourd'hui.

À mes chères sœurs, Sirin ta présence dans ma vie est une bénédiction. Tu es bien plus qu'une sœur, tu es une amie précieuse, un soutien indéfectible et une source infinie de joie, Micha et Minou merci pour tous ces moments partagés, pour votre bienveillance et pour votre amour. Vous êtes les étoiles qui illuminent mon quotidien, et je suis reconnaissante de vous avoir à mes côtés.

A mes chères amies Nawel, Adidi, Rania, Youssra vos rires, vos encouragements et votre présence bienveillante ont été une source de réconfort et de motivation. Merci pour tous ces moments de partage, pour votre écoute et pour cette belle amitié.

À Amina et Maissa, votre compagnie a rendu cette année encore plus belle. Merci pour votre gentillesse, votre énergie positive et tous ces instants de complicité qui ont marqué mon quotidien.

À Riadh, mon binôme, merci pour ton soutien, ta patience et ton engagement. Travailler avec toi a été une véritable chance, et je n'aurais pas pu rêver d'un meilleur binôme pour affronter ce projet. ***Boukhebbache Farah***

Dédicace

À toi, ma mère Hamida, mon refuge, ma lumière. Ton amour inconditionnel, tes prières silencieuses et ton courage m'ont porté dans chaque étape de ce chemin. Rien n'aurait été possible sans ta tendresse et ta force.

À mon père Mohammed, exemple de droiture, de travail et de dévouement. Tu m'as appris la valeur de l'effort, le respect de soi et la persévérance. Ce travail est aussi le fruit de ton héritage.

À mes sœurs Amina et Hanane, pour votre affection sincère et votre présence rassurante. À Rostom, le fils d'Amina, petit rayon de joie, promesse d'un avenir encore plus beau.

À mes frères, surtout Houssem, confident et soutien fidèle dans les moments d'incertitude. À Nassim et Sidali, dont les mots simples et les gestes inattendus ont su réchauffer mes journées.

À Mama Zora, ma grand-mère bien-aimée, mémoire vivante de notre histoire, ton amour pur et ta sagesse m'ont accompagné à chaque instant.

Et à mon binôme Farah, complice de chaque étape, avec qui j'ai partagé les nuits blanches, les idées, les doutes et les fous rires. Merci pour ta constance, ton intelligence et surtout ton amitié sincère.

Ce mémoire vous est dédié, à vous qui avez été mes piliers. Cette réussite est la vôtre avant même d'être la mienne.

Boumalha Karim Riadh

ملخص

يهدف هذا البحث إلى تحسين تركيبة سائل غسيل الأطباق عن طريق استبدال بيكربونات الصوديوم بكربونات الصوديوم. ويعتمد اختيار هذه التعديلات على تأثير الكربونات والبيكربونات على الخصائص الفيزيائية والكيميائية والوظيفية للمنتج، بما في ذلك اللزوجة ودرجة الحموضة والاستقرار وكفاءة المنظف

تم تحضيرسلسلة من التركيبات عن طريق تغيير نسب الكربونات والبيكربونات، مع الحفاظ على تركيز المكونات الأخرى مثل المواد الخافضة للتوتر السطحي(AES, LAPAO)

تم استخدام الاختبارات انسيابية لتحليل تأثير هذه التعديلات على اللزوجة والسلوك الانسيابي للمنتج، في حين قامت اختبارات الاستقرار والأداء بتقييم التأثير على كفاءة التنظيف وتوافق التركيبة

الكلمات المفتاحية: بيكربونات الصوديوم، كربونات الصوديوم، الاستقرار، المواد الخافضة للتوتر السطحي

Résumé

L'objectif de cette étude est d'optimiser la formulation d'un liquide vaisselle en remplaçant le bicarbonate de sodium par le carbonate de sodium. Le choix de ces modifications repose sur l'impact du carbonate et du bicarbonate sur les propriétés physico-chimiques et fonctionnelles du produit, notamment la viscosité, pH, la stabilité et l'efficacité détergente.

Une série de formulations a été réalisée en variant les proportions de carbonate et de bicarbonate, tout en maintenant la concentration des autres ingrédients tels que les tensioactifs (AES, LAPAO) et les électrolytes. Des tests rhéologiques ont permis d'analyser l'effet de ces modifications sur la viscosité et sur le comportement rhéologique du produit, tandis que des tests de stabilité et de performance ont évalué l'impact du produit formulé sur l'efficacité du nettoyage.

Mots clés : Carbonate de sodium, Bicarbonate de sodium, Stabilité,Surfactants.

Abstract

The objective of This study is to optimize the formulation of a dishwashing liquid by replacing sodium bicarbonate with sodium carbonate,

The choice of these modifications was based on the impact of carbonate and bicarbonate on the product's physicochemical and functional properties, including viscosity, pH, stability, and detergent efficacy.

A series of formulations were developed by varying the proportions of carbonate and bicarbonate, while maintaining the concentration of other ingredients such as surfactants (AES, LAPAO) and electrolytes. Rheological tests analyzed the effect of these modifications on viscosity, while stability and performance tests assessed the impact on cleaning efficacy and formulation compatibility.

Keywords : Sodium bicarbonate, Sodium carbonate, Stability, Surfactants

TABLE DES MATIERES

Remerciements

Dédicace

ملخص

Résumé

Abstract

Tables des matières

Listes des figures

Listes des tableaux

Liste des abréviations

Table des matières

Introduction générale……...1

Partie théorique……2

I Les tensioactifs..... 3

I.1 Définition 3

I.2 Classification des tensioactifs..... 3

I.3 Propriétés des tensioactifs 6

I.3.1 La tension superficielles-tensions interfaciales..... 6

I.3.2 La concentration micellaire critique (CMC) 6

I.3.3 Point Krafft..... 8

I.3.4 La balance hydrophile/hydrophobe (HLB)..... 9

I.3.5 Point trouble 10

I.4 Les pouvoirs des tensioactifs 10

I.4.1 Le pouvoir dispersant 11

I.4.2 Le pouvoir émulsionnant..... 12

I.4.3 Pouvoir mouillant..... 12

I.4.4 Pouvoir détergent 13

I.5 Les détergents..... 15

I.5.1 Définitions 15

I.5.2 Propriétés et mécanisme des détergents..... 15

I.5.3 Les types de Détergent liquide lave-vaisselle 16
I.6 Adjuvants et additifs 16
I.6.1 Introduction aux additifs en formulation des détergents 16
I.6.1.1 Les agents anti-mousses 17
I.6.1.5 Les azurants optiques 18
I.6.1.6 Les enzymes 18
Partie expérimentale 20
II Matériels et méthodes 21
II.1 Matières premières utilisées 21
II.2 Matériel et équipement utilisés 22
II.2.1 Le spectrocolorimètre 22
II.2.2 Viscosimètre 23
II.2.3 Sonificateur 23
II.2.4 Titreur potentiométrique de la matière active 24
II.2.5 Le rhéomètre 25
II.2.6 Tensiomètre 25
II.3 Méthodes utilisées 26
II.3.1 Mesure de la teneur en matière active l'acide sulfonique (LAS) et (AES) 26
II.3.2 Mesure de la densité (soude caustique) 28
II.3.3 Mesure de la dureté de l'eau 28
II.3.4 Mesure du point trouble 29
II.3.5 Test de mousse 29
II.4 Protocole de formulation 30
II.4.1 Préparation d'une nouvelle formule liquide vaisselle en présence de carbonate de sodium 30
II.4.2 Préparation d'une nouvelle formule en présence du carbonate de sodium et du bicarbonate de sodium 31
II.4.3 Variation des quantités de carbonate de sodium et bicarbonate de sodium 32
II.4.4 Tests de variation de la quantité de NaCl 33
II.4.5 Essai d'amélioration de la formulation 33
III Résultat et discussion 36
III.1 Analyse de contrôle de la matière première 37

III.2 Effet de la présence de carbonate dans la formulation 38

III.2.1 Effet de l'acide AF sur la formulation 38

III.3 Effet du rapport carbonate et bicarbonate de sodium sur la formulation 41

III.4 Effet du sel sur la formulation carbonate/bicarbonate de sodium 42

III.5 Analyse matrice des variations de carbonate de sodium et bicarbonate de sodium 47

III.5.1 Évaluation de la Performance d'un Modèle PLS : Analyse Statistique et Interprétation 48

III.5.2 L'évolution de la variable Y1 en fonction de la concentration de bicarbonate 49

III.5.3 Diagramme de contour de carbonate en fonction de bicarbonate de sodium . 50

III.6 Nouvelle variation des proportions de carbonate et bicarbonate de sodium en utilisant 0,2 g de sel 52

IV Bibliographie 55

Liste des figures

Figure 1: schéma simplifie d'une molécule de tensioactif..... 3
Figure 2: molécule d'un tensioactif anionique (sodium Dodecyl Sulfate SDS). 4
Figure 3: Molécule d'un tensioactif cationique (Chlorure d'Alkyle dimethylbenzylammonium). 4
Figure 4: Molécule d'un tensioactif amphotère (Bétaïne). 5
Figure 5: Exemple d'un TA non ionique (Le cocamide) 5
Figure 6:Interaction au sein d'un fluide. 6
Figure 7:Micellisation et détermination de la concentration micellaire critique (CMC). 7
Figure 8:Tensioactif en solution. 8
Figure 9:Point Krafft. 9
Figure 10:Molecule du lignosulfonate de sodium. 11
Figure 11:Formation de bulles. 12
Figure 12:types d'émulsion : aqueuse(a) et huileuse(b). 12
Figure 13:Mecanisme de mouillage. 13
Figure 14:Structure du Carbonate de sodium. 18
Figure 15:le spectrocolorimètre type HACH-LANGE de type LICO 690. 22
Figure 16:Viscosimeter d'un régulateur Brookfield de type Dv II+ Pro 23
Figure 17: Image d'un sonificateur ISOLAB. 24
Figure 18:titreur potentiométrique Metrohm. 24
Figure 19:Rhéomètre type MCR 320 Anton Paar 25
Figure 20: Tensiomètre Gibertini Electronica TSD 26
Figure 21: dispositive de titrage manuel de la matière active. 27
Figure 22:Densimetre flottant 28
Figure 23:Montage expérimentale pour le dosage de la dureté de l'eau. 29
Figure 24: Test de mousse. 30
Figure 26:graphe rhéologique du produit en présence de carbonate de sodium .... **Erreur ! Signet non défini.**

Liste des tableaux :

Tableau 1: valeurs de point trouble de certains tensioactifs non ionique. 10

Tableau 2: Matière première utilisée dans la formulation de détergent vaisselle 21

Tableau 3: variation des quantités de carbonate de sodium et bicarbonate de sodium. 32

Tableau 4: variation des quantités de sel 33

Tableau 5: matrice des variations de carbonate de sodium et bicarbonate de sodium 33

Tableau 6: résultats d'analyses de la matière première. **Erreur ! Signet non défini.**

Tableau 7: résultats d'analyses de nouveau produit pril isis en présence de carbonate de sodium. **Erreur ! Signet non défini.**

Tableau 8: analyse teste de mousse de la formulation en présence de carbonate de sodium. **Erreur ! Signet non défini.**

Tableau 9:resultats d'analyse de variation du carbonate et bicarbonate de sodium **Erreur ! Signet non défini.**

Tableau 10: effet de sel sur la combinaison carbonate et bicarbonate de sodium.. **Erreur ! Signet non défini.**

Tableau 11: analyse de l'échantillon 1 (0,2 g de sel). **Erreur ! Signet non défini.**

Tableau 12: test de mousse échantillon 1 (0,2 g de sel). **Erreur ! Signet non défini.**

Tableau 13: analyse matrices des variations de carbonate et bicarbonate de sodium. 47

Tableau 14: test de mousse échantillon 8. 50

Tableau 15: variation de carbonate et bicarbonate de sodium en utilisant 0,2 g de sel. 52

Liste des abréviations :

TA : Tensioactif

SDS : Sodium dodecyl Sulfate

pH : Potentiel d'hydrogène

CMC : Concentration micellaire critique

LAS : Alkylbenzene Sulfonate

AES : Lauryl Ether Sulfate

PAS : Sulfonate Alkyle Parafinee

DWL : Dish washing liquid- detergent liquide lave vaiselle

HDLD : Heavy duty liquid detergent -detergent liquide pour les machines à laver

APC : all purpose cleaner-nettoyant tout usages

UV : Ultra-Violet

MA : matière active anionique

HLB : Balance hydrophobe-lipophile

TH : Titre hydrométrique

Cp : centipoise

RPM : Rotation par minute

Introduction générale

Dans l'industrie des produits de nettoyage domestique, les nettoyants pour la vaisselle jouent un rôle crucial. Face à l'évolution des attentes des consommateurs et à des exigences réglementaires de plus en plus strictes, les producteurs sont contraints d'actualiser continuellement leurs formules pour garantir une performance maximale tout en adhérant aux normes de biodégradabilité, de moindre impact environnemental et de sécurité pour les utilisateurs. L'optimisation de la composition d'un détergent à vaisselle dépend donc d'un équilibre délicat entre performance de nettoyage, capacité de mouillage, tolérance cutanée et stabilité du produit.

Un détergent liquide est principalement une combinaison de tensioactifs et d'autres agents chimiques destinée à simplifier le processus de lavage ou de nettoyage. Les tensioactifs, qu'ils soient de nature ionique ou non, sont essentiels pour diminuer la tension superficielle de l'eau, facilitant ainsi l'émulsification et l'élimination des huiles et des graisses. En plus des agents tensioactifs, les nettoyants liquides intègrent fréquemment des protecteurs cutanés, des électrolytes pour moduler la viscosité, des parfums pour neutraliser les senteurs, et des conservateurs pour empêcher le développement microbien.

Ainsi, Leur capacité à déterger permet d'éliminer efficacement les impuretés des surfaces lisses, tandis que leur action émulsifiante contribue à la dispersion des huiles et graisses dans l'eau. En outre, certains détergents liquides possèdent des caractéristiques anti-re déposition, notamment les particules de saleté de se re -déposer sur les surfaces qui ont été nettoyées.

L'étude est présentée dans un manuscrit divisé en deux parties, une partie théorique comprenant deux chapitres, Le premier se concentre sur les tensioactifs, propriétés et caractéristiques. Le deuxième chapitre comprend des connaissances générales sur les détergents.

La deuxième partie est consacrée à l'expérimentation, où sont présentés les essais réalisés en laboratoire ainsi que tous les défis rencontrés lors de ce projet. Dans cette partie on présente également les résultats obtenus ainsi que la discussion avant de conclure notre manuscrit avec une synthèse finale.

Partie théorique

I Les tensioactifs

I.1 Définition

Les tensioactifs, comme leur nom l'indique, regroupent des molécules capables de se positionner à l'interface entre deux milieux non miscibles, tels que l'eau et l'air, ou l'eau et l'huile, et d'agir sur les interactions moléculaires entre ces deux milieux.

Chimiquement, ces molécules actives possèdent deux parties : une partie hydrophile, soluble dans l'eau, et une partie hydrophobe, souvent constituée de chaînes hydrocarbonées ou fluorocarbonées, qui interagit avec les substances apolaires comme les graisses ou huiles. Ce caractère amphiphile leur permet ainsi de s'accumuler à l'interface entre deux milieux non miscibles [1]**.**

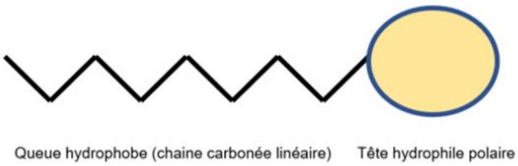


Figure 1: Schéma simplifie d'une molécule de tensioactif.

I.2 Classification des tensioactifs

La tête hydrophile de chaque tensioactif est chargée électriquement, la charge peut être négative, positive ou neutre. Selon la charge de la tête hydrophile, le tensioactif est classé comme anionique, non ionique, cationique ou amphotère [2].

- **Tensioactif anionique**

Les tensioactifs anioniques ont une charge négative sur leur extrémité hydrophile, la charge négative aide les molécules de tensioactif à soulever et à suspendre les salissures dans les micelles parce qu'ils sont capables d'attaquer une large gamme de salissures, les tensioactifs anioniques sont fréquemment utilisés dans les savons et les détergents. Les tensioactifs anioniques créent beaucoup de mousse lorsqu'ils sont mélangés [2]**.**

Les sulfates, les sulfonates et les gluconates sont des exemples de tensioactifs anioniques [3].

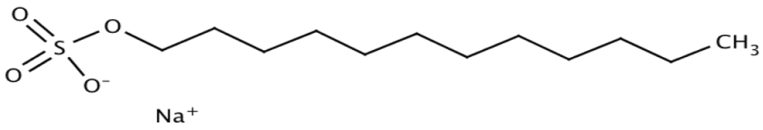


Figure 2: Molécule d'un tensioactif anionique (sodium Dodecyl Sulfate SDS).

- **Tensioactif cationique**

Les tensioactifs cationiques ont une charge positive sur leur extrémité hydrophile, cette charge positive les rend utiles dans les produits antistatiques, comme les assouplissants.

Les tensioactifs cationiques peuvent également servir d'agents antimicrobiens, c'est pourquoi ils sont souvent utilisés dans les désinfectants [3].

Les tensioactifs cationiques ne peuvent pas être utilisés avec des tensioactifs anioniques. Si des tensioactifs cationiques chargés positivement sont mélangés à des tensioactifs anioniques chargés négativement, ils se dissocieront de la solution et ne seront plus efficaces.

Les tensioactifs cationiques et non ioniques sont toutefois compatibles [3].

Les exemples de certains tensioactifs cationiques courants comprennent les chlorures d'alkyl ammonium.

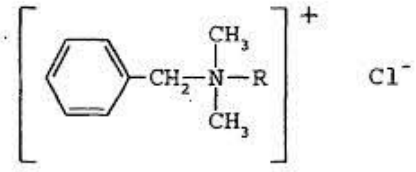


Figure 3: Molécule d'un tensioactif cationique (Chlorure d'Alkyle dimethylbenzylammonium).

- **Tensioactifs amphotères ou zwitterionique**

Les tensioactifs amphotères ont une double charge sur leur extrémité hydrophile, à la fois positive et négative. Les doubles charges s'annulent mutuellement, créant une charge nette de zéro, appelée zwitterionique. Le pH de toute solution donnée déterminera la réaction des tensioactifs amphotères. Dans les solutions acides, les tensioactifs amphotères deviennent

chargés positivement et se comportent de manière similaire aux tensioactifs cationiques, dans les solutions alcalines, ils développent une charge négative, similaire aux tensioactifs anioniques [2].

Les tensioactifs amphotères sont souvent utilisés dans les produits de soins personnels tels que les shampooings et les cosmétiques.

Les bétaïnes et les oxydes aminés sont des exemples de tensioactifs amphotères fréquemment utilisés [2].

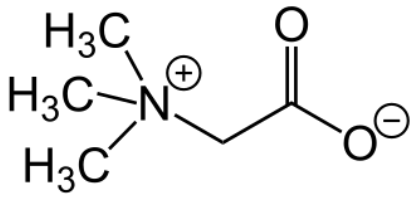


Figure 4: Molécule d'un tensioactif amphotère (Bétaïne).

- **Tensioactif non ionique**

Les tensioactifs non ioniques sont neutres, ils n'ont aucune charge sur leur extrémité hydrophile. Les tensioactifs non ioniques sont très efficaces pour émulsifier les huiles et sont plus efficaces que les tensioactifs anioniques pour éliminer les salissures organiques. Les deux sont fréquemment utilisés ensemble pour créer des nettoyants multi-usages à double action qui peuvent non seulement soulever et suspendre les salissures particulaires, mais également émulsifier les salissures huileuses [2].

Certains tensioactifs non ioniques peuvent être non moussants ou peu moussants. Ils constituent donc un bon choix comme ingrédient dans les détergents peu moussants.

Des exemples de certains tensioactifs non ioniques courants comprennent le cocamide, les éthoxylates et les alcoxylates.

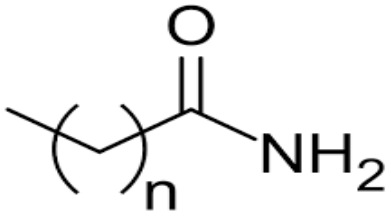


Figure 5: Exemple d'un TA non ionique (Le cocamide).

I.3 Propriétés des tensioactifs

I.3.1 La tension superficielles-tensions interfaciales

La tension de surface ou tension superficielle est un phénomène qui résulte des forces intermoléculaires qui agissent sur les molécules de la surface (liaisons hydrogène, forces de Van der Walls ou interactions dipôle-dipôle), et à l'intérieur du liquide (**Figure 6).**

Les forces intermoléculaires, d'intensité égale dans toutes les directions, maintiennent des distances bien définies entre les molécules, qui malgré tout se déplacent librement au sein du liquide, en revanche à la surface du liquide, les molécules vont subir l'action d'une force vers l'intérieur du liquide. Afin de conserver un équilibre, l'interface va alors générer une tension élastique tout le long de la surface. La propriété de l'interface qui lui permet d'exercer cette tension est appelée la tension de surface.

L'interface liquide-gaz est appelée tension superficielle, et l'interface liquide-liquide ou liquide – solide est appelée tension interfaciale [4].

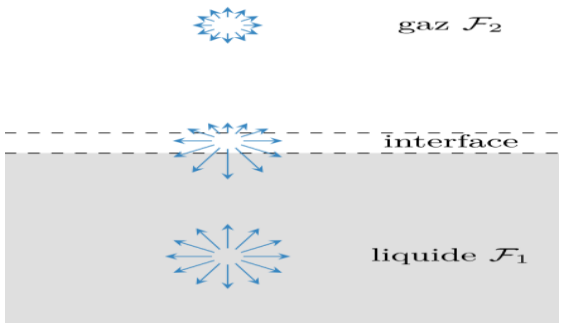


Figure 6: Interaction au sein d'un fluide.

I.3.2 La concentration micellaire critique (CMC)

La concentration micellaire critique (CMC) est définie comme étant la concentration au-delà de laquelle les molécules de tensioactifs s'auto associent et s'arrangent sous forme d'agrégats particuliers appelés micelles [5].

I.3.2.1 Formation des micelles

Les tensioactifs se distinguent des autres corps dissous par certaines particularités dans leur comportement en solution aqueuse. La propriété la plus intéressante des tensioactifs dans l'eau est leur capacité à former des agrégats ordonnés dès que leur concentration dépasse un certain seuil. En effet, les molécules de tensioactifs, comportant

une partie hydrophile et une partie hydrophobe, sont fortement adsorbées aux interfaces. Ceci est dû au fait qu'à l'interface eau/air, la partie hydrophobe se trouve dans un environnement plus favorable que dans la solution où elle est entourée de molécules d'eau. À partir d'une certaine concentration, l'interface est saturée et les molécules, au sein même du liquide, vont s'associer pour former des micelles car dans cet état, les parties hydrophobes sont dans une situation énergétique plus favorable et le système est plus stable **(figure 7)** [4].

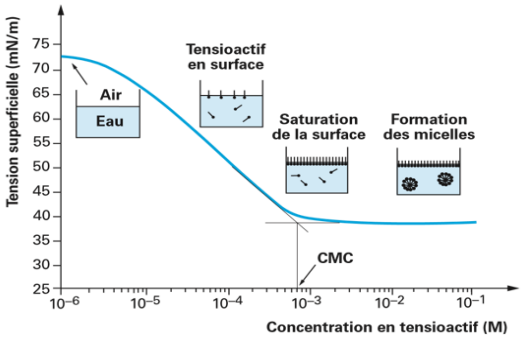


Figure 7:Micellisation et détermination de la concentration micellaire critique (CMC).

I.3.2.2 Comportement des tensions actif en solution

Les molécules de tensioactifs ont tendance à se concentrer aux interfaces et à s'orienter de façon à augmenter les interactions attractives (partie hydrophile / eau et partie lipophile/ phase lipophile). Ce phénomène d'adsorption du tensioactif provoque une diminution de la tension superficielle ou de la tension interfaciale jusqu'à ce que l'interface soit saturée, comme la montre (**la figure 8).**

L'adsorption des tensioactifs à l'interface sera déterminée par les interactions qui existent entre eux. Les tensioactifs ioniques se repoussent entre eux, défavorisant leur proximité, en contrepartie les molécules de tensioactifs non ioniques s'adsorberont de façon plus rapprochée que les molécules de tensioactifs ioniques car elles ne présentent pas de répulsions électriques. La conformation des molécules de tensioactifs non ioniques est limitée par l'hydratation autour de leur tête polaire [6].

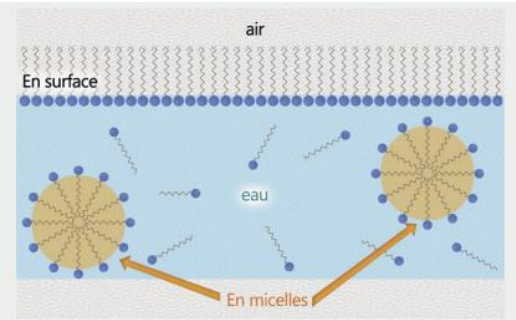


Figure 8: Tensioactif en solution.

I.3.2.3 Facteurs influencent la CMC

La valeur de la CMC est une caractéristique du tensioactif et dépend de la longueur de la Chaîne lipophile et de la nature de la tête polaire. Par exemple les CMC des tensioactifs non ioniques sont plus basses que celles des tensioactifs ioniques de longueur de chaîne comparable. Mais la CMC dépend également de l'environnement physico-chimique :

Concentration en électrolytes ou température [7].

On peut distinguer cinq principaux facteurs liés aux interactions hydrophobes et Électrostatiques : [8].

- La structure du tensioactif.
- La température de la solution.
- La présence de composés organiques.
- La présence d'électrolytes.
- L'influence du pH.

I.3.3 Point Krafft

La température de Krafft ou température critique de formation des micelles est la température minimale pour laquelle les tensioactifs forment des micelles. Elle est définie comme étant la température à laquelle la solubilité d'un tensioactif est égale à la concentration micellaire critique (CMC).

En dessous de la température de Krafft, la solubilité maximale du tensioactif est inférieure à la concentration micellaire critique, ce qui signifie que les micelles ne se forment pas. La température de Krafft est un point de changement de phase en dessous duquel le tensioactif reste sous forme cristalline même en solution aqueuse.

D'une façon générale, l'élévation de la température augmente la solubilité des molécules tensioactives. Il a été observé expérimentalement qu'au-delà de la température de Krafft, la solubilité de ces molécules augmente brusquement [9].

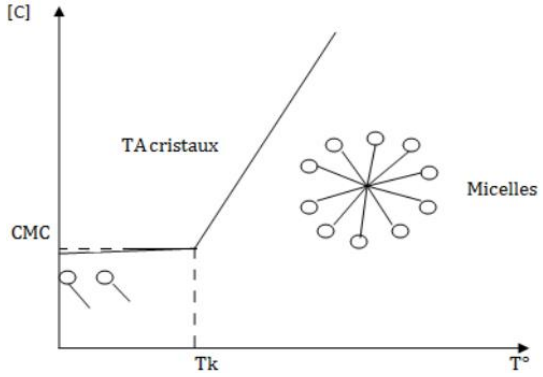


Figure 9: Point Krafft.

I.3.4 La balance hydrophile/hydrophobe (HLB)

La HLB (hydrophile lipophile balance) est une caractéristique des tensioactifs qui peut être déterminée, sois par moyen empirique sois obtenue expérimentalement.

Elle représente l'importance de la partie hydrophile d'un tensioactif par rapport à sa partie lipophile [10].

La HLB permet de prévoir le domaine d'utilisation des tensioactifs, cette classification selon la HLB a été mise en point par William Griffin.

La valeur de HLB est une fonction directe de l'importance de la partie hydrophile dans la molécule :

- Elle est élevée si la partie hydrophile est importante (HLB≥8).
- Elle est faible si la partie lipophile est importante (HLB<8) [10].

La méthode HLB est donc basée sur cette compensation entre hydrophilie et lipophilie et Associe à chaque tensioactif le rapport : [10].

$$\frac{masse\ du\ pole\ hydrophyle}{masse\ totale} \text{ ……(1)}$$

Les tensioactifs sont souvent utilisés en mélange : la valeur HLB d'un mélange binaire se calcule en première approximation par la relation linéaire suivante :

$$HLB\ melange = \frac{m1}{m1+m2}\ HLB1 + \frac{m2}{m1+m2}\ HLB2 \text{……(2)}$$

Avec :

$\boldsymbol{m}1$: Masse du tensioactif 1 dans la formulation.

$\boldsymbol{m2}$: Masse du tensioactif 2 dans la formulation.

$\boldsymbol{HLB1}$: Valeur HLB du tensioactif 1.

$\boldsymbol{HLB2}$: Valeur HLB du tensioactif 2.

Plusieurs équations empiriques permettent de calculer la HLB à partir de la formule chimique du tensioactif [11].

I.3.5 Point trouble

C'est une propriété caractéristique des tensioactifs non ioniques. C'est la température à laquelle, pour une concentration donnée, un déphasage (trouble) commence. On obtient deux phases : L'une contient essentiellement de l'eau ; l'autre contient la majorité du corps tensioactif. Le point de trouble augmente avec l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrophile. Le point de trouble est très sensible aux impuretés [12].

Nous avons ci-dessous les valeurs de point de trouble de certains composes non ioniques :

Tableau 1: Valeurs de point trouble de certains tensioactifs non ionique.

Tensioactif	Point trouble (C°)
$C_{10}H_{21}(OC_2H_4)_4OH$	21
$C_{10}H_{21}(OC_2H_4)_6OH$	59
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_6OH$	48
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_8OH$	77
$C_6F_{13}(OC_2H_4)_6OH$	10
$C_6F_{13}C_2H_4S(OC_2H_4)_6OH$	37

I.4 Les pouvoirs des tensioactifs

Les principales propriétés des agents tensioactifs sont l'adsorption aux interfaces et la micellisation. L'adsorption est responsable des phénomènes de mouillage, de dispersion, de détergence et d'émulsification.

La micellisation est responsable de la solubilisation et de la micro-émulsification.

Ces propriétés se traduisent par différents pouvoirs : le mouillant et le détergent déjà définis précédemment, le dispersant, le moussant et l'émulsionnant [5].

I.4.1 Le pouvoir dispersant

La dispersion est définie comme étant une suspension de particules solides dans un liquide.

Le pouvoir dispersant est la capacité de certains tensioactifs à maintenir des particules solides en suspension dans un liquide. Il est directement lié à l'adsorption des agents de surface sur le solide dispersé. Ces tensioactifs adsorbés à la surface des particules du solide grâce à leur tension d'adhésion empêchent l'agglomération de celles-ci. L'agglomération de ces particules solides est d'autant plus grande que la différence d'hydrophobicité entre le solide et le liquide est plus grande. Les particules hydrophiles floculent en milieu organique apolaire et celles dont le caractère est hydrophobe s'agglomèrent en milieu aqueux polaire. Les agents tensioactifs sont utilisés pour modifier ce caractère hydrophobe ou hydrophile des particules en s'y adsorbant [5].

Les agents tensioactifs qui présentent des propriétés dispersantes importantes sont les lignosulfonates et les polynaphtyméthanesulfonates [5].

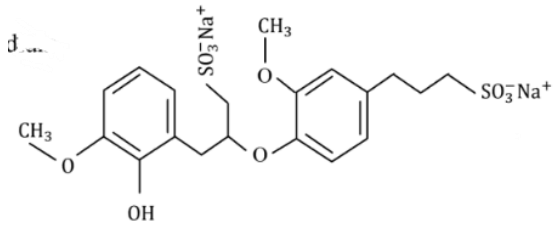


Figure 10: Molecule du lignosulfonate de sodium.

- **Le pouvoir moussant**

Le pouvoir moussant d'une solution est son degré d'aptitude à former de la mousse. Il comprend en fait deux propriétés : La formation de la mousse caractérisée par la hauteur initiale de mousse (moussabilité), et sa stabilité au cours du temps. Il est lié aux caractéristiques mécaniques des films superficiels qui constituent les parois des bulles de la mousse. Certains tensioactifs forment des couches interfaciales suffisamment résistantes pour ne pas céder à la pression interne de l'air emprisonné et à la pression externe des molécules d'eau mais également assez élastique pour encaisser les chocs mécaniques. Cette

propriété est surtout utilisée pour les détergents, les shampoings, les boues de forage et les mousses extinctrices [5].

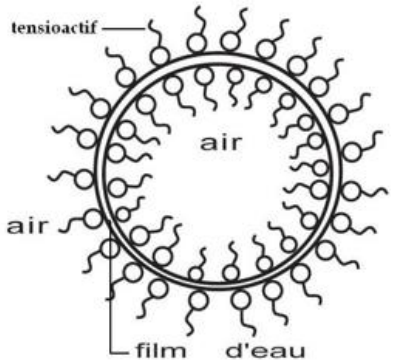


Figure 11: Formation de bulles.

I.4.2 Le pouvoir émulsionnant

Une émulsion est une dispersion de deux liquides non miscibles : l'un sous forme de petites gouttelettes dispersées et l'autre sous forme d'une phase continue dispersante. Suivant la nature de la phase dispersée (eau ou huile), on distingue deux types émulsion huileuse où la phase dispersée est l'eau et émulsion aqueuse ou la phase dispersée est l'huile [9].

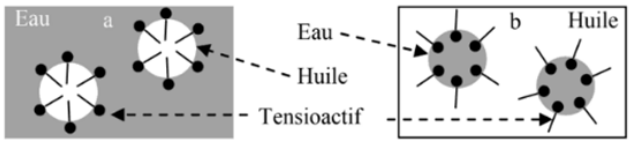


Figure 12: Types d'émulsion : aqueuse(a) et huileuse(b).

Les tensioactifs interviennent de deux manières dans la formation des émulsions, d'une part ils réduisent la tension interfaciale (quantité d'énergie requise pour créer une aire interfaciale unité) entre les liquides immiscibles, d'autre part ils forment une pellicule interfaciale entre le liquide dispersé (phase interne) et le milieu continu (phase externe), agissant comme une barrière protectrice qui retarde ou empêche la séparation des liquides [13].

I.4.3 Pouvoir mouillant

Le pouvoir mouillant d'un produit est sa capacité à pénétrer entre les fibres d'un tissu et à s'étaler sur une surface. Au départ l'eau ne possède pas de pouvoir mouillant, l'énergie de surface de l'eau est relativement faible (0.07J/m-²) et si on verse de l'eau sur un

tissu, celle-ci aura tendance à glisser. Donc si l'on veut que l'eau "mouille" il faudra s'armer d'un produit liquide vaisselle donné afin que celui-ci augmente le pouvoir mouillant du liquide en diminuant la tension superficielle de l'eau [14].

Ainsi dans la **(Figure 13)**, on voit que dans un premier temps, la tension superficielle est grande, l'eau à tendance à se contracter, elle ne s'étale pas. En revanche, avec l'arrivée du tensioactif, on constate que celui-ci a diminué la tension superficielle interfaciale par rapport à l'eau [14].

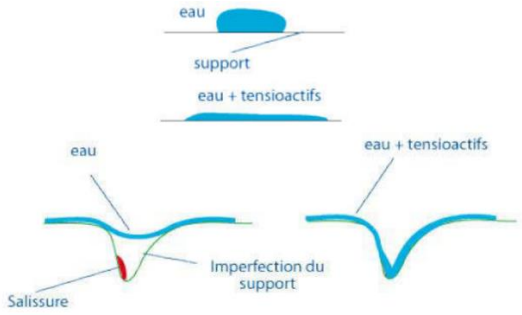


Figure 13: Mecanisme de mouillage.

Concrètement cela se traduit par un plus grand pouvoir mouillant, l'efficacité du détergent s'en trouve donc améliorée [14].

I.4.4 Pouvoir détergent

Il s'agit du degré d'aptitude d'un agent de surface à promouvoir la détergence, processus selon lequel des salissures (ou souillures) sont enlevées et mises en solution ou en dispersion. Au sens ordinaire, la détergence a pour effet le nettoyage ou lavage des surfaces solides. Considéré du point de vue physico-chimique, le phénomène de lavage est très complexe et comprend au moins trois phases principales : [15].

- Mouillage de la salissure et de son support.
- Rupture de la liaison salissure-support.
- Dispersion de la salissure et maintien en suspension.

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

- Nature du support solide.
- Nature de la salissure.
- Conditions de lavage : température, durée, agitation, pH…etc.

- Présence d’additifs : sels, agents, complexant Comme dans le cas du pouvoir mouillant, les méthodes utilisées pour la mesure du pouvoir détergent sont directement liées à la nature de l’objet souillé, on distingue :
    - ❖ Le pouvoir détergent vis-à-vis des articles textiles.
    - ❖ Le pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses [15].

I.5 Les détergents

I.5.1 Définitions

Un détergent est un composé chimique dont le but premier est d'éliminer les salissures déposées à la surface d'un support ou d'un matériau. Pour cela, il est composé d'agents tensio-actifs qui, en étant mélangés à une phase liquide, vont former une émulsion ou une mousse. Celle-ci va décoller d'une surface les matières dont on veut se débarrasser [16].

Dans la famille des détergents, on retrouve tous ceux destinés au lavage. Cela concerne les lessives, les détachants, les assouplissants et les préparations annexes conçues pour le blanchissage ou le rinçage des textiles [16].

On peut également y inclure les produits destinés au nettoyage comme les détergents toutes surfaces, par exemple, ainsi que les détartrants, les poudres à récurer, etc. [16].

I.5.2 Propriétés et mécanisme des détergents

Le mécanisme de détergence se fait en 3 étapes :

1. **Le mouillage :** Le détergent entre en contact avec la souillure et la force d'adhésion entre celle-ci et le détergent doit être plus grande que la force établie entre le support et la souillure. Le liquide doit mouiller le solide, soit la tension superficielle du liquide doit être inférieure à la tension superficielle critique du solide (c'est à dire angle de contact liquide – solide = 0°). Pour ceci, des agents tensioactifs sont présents dans la solution détergente pour diminuer la tension superficielle et permettre le mouillage.
2. **Le déplacement de la souillure** : Après avoir mouillé la souillure, il faut l'écarter de la surface à nettoyer. Un/des composés de la solution détergente s'adsorbe sur le support, diminue l'attraction souillure/support et la souillure se détache du support.
3. **L'anti re déposition :** Plusieurs mécanismes interviennent pour empêcher la souillure de se redéposer sur la surface à nettoyer :

- Réactions chimiques : solubilisation des souillures ou émulsification avec action des tensioactifs contenus dans le détergent. L'ajout d'agent d'anti-re déposition peut être favorable à une émulsion stable.
- Phénomènes physico-chimiques : ajout de dispersants qui évitent la formation d'agrégats/agglomérats et la sédimentation. Le dispersant s'adsorbe à la surface

solide/liquide et réduit le niveau d'énergie nécessaire pour séparer les particules (exemple : acides polyacryliques ou polyacrylates de sodium, polyphosphates). Un effet électrostatique répulsif ou stérique (ou combinaison) évitera leur agglomération [17] .

I.5.3 Les types de Détergent liquide lave-vaisselle

La base d'un liquide vaisselle repose sur un mélange de tensioactifs (20 à 40%) associée à des ingrédients spécifiques dont le rôle est de développer la mousse. Des matières premières annexes vont permettre un mélange stable et homogène des ingrédients entre eux et vont également conduire à obtenir une viscosité adéquate pour ce type de produits (hydrotropes) [18].

I.5.3.1 Liquides conventionnels

Apparus en 1986 aux Etats-Unis (Bright Side de Colgate) et en 1987 en Europe, les Liquides représentent aujourd'hui 30% du marché aux Etats-Unis et 15% en Europe. La Technologie de base est la même que celle des poudres conventionnelles (avec toutefois un pH et une réserve d'alcalinité réduits) ; la forme liquide nécessite cependant la présence d'un agent structurant (argile par exemple ou polymères). De plus, ils doivent avoir un comportement rhéologique thixotropique pour qu'ils soient faciles à doser, mais suffisamment visqueux pour ne pas fuir dans les distributeurs des machines [18].

I.5.3.2 Liquides concentrés

Il n'existe qu'un seul type de produit dans le commerce, dont la particularité consiste en la présence à la fois d'agents chlorés et d'enzymes (Sun).

Pour réussir ce défi technologique, l'idée a été d'introduire l'agent chloré sous forme de microcapsule de cire ayant un point de fusion aux alentours de 46. Cette technique permet de protéger les enzymes dans le produit au cours du stockage et à ces mêmes enzymes d'agir efficacement dans la machine [18].

I.6 Adjuvants et additifs

I.6.1 Introduction aux additifs en formulation des détergents

Les détergents modernes sont des mélanges complexes conçus pour éliminer efficacement les salissures tout en préservant les matériaux nettoyés. Outre les tensioactifs, qui sont les principaux agents nettoyants, diverses catégories d'additifs sont incorporées dans les formulations pour améliorer les performances du détergent.

I.6.1.1 Les agents anti-mousses

Un agent anti-mousse est un additif chimique qui réduit et empêche la formation de mousse dans les liquides industriels. Cet additif est utilisé pour empêcher la formation de mousse ou est ajouté pour casser une mousse déjà formée.

Un agent anti-mousse est généralement insoluble dans le milieu moussant et possède des propriétés tensioactives. Une caractéristique essentielle d'un agent anti-mousse est une faible viscosité et une facilité à se répandre rapidement sur les surfaces mousseuses.

Ce produit possède une affinité avec la surface air-liquide où il déstabilise les lamelles de mousse, ce qui provoque la rupture des bulles d'air et la dégradation de la mousse de surface. Les bulles d'air entraînées sont agglomérées et les plus grosses bulles s'élèvent plus rapidement à travers la surface du liquide [19].

I.6.1.2 Les agents blanchissants

Certaines taches colorées ou salissures maigres ne peuvent être enlevées du tissu par des mécanismes physiques (Rolling-up, solubilisation micellaire...). Il faut alors recourir à un processus chimique faisant intervenir des agents de blanchiment capables de décolorer irréversiblement les systèmes colorés par une réaction chimique, le plus souvent une oxydation. Ce processus implique donc la destruction ou la modification des groupements chromophores responsables de l'absorption dans le visible [4].

I.6.1.3 Les agents antitaches

Un agent anti tâche est une substance ajoutée aux formulations de détergents pour prévenir l'adhésion des taches sur les surfaces textiles ou faciliter leur élimination lors du lavage. Ces agents agissent en modifiant les interactions entre les salissures et les fibres textiles, réduisant ainsi leur fixation [20].

Certaines salissures graisses d'origine animale ou végétale peuvent être éliminées par une réaction de saponification. En effet, les triglycérides se convertissent, en milieu basique (pH > 10), en savons de sodium soluble dans le bain lessiviel, Ainsi, des agents alcalins tels que le carbonate de sodium, Na_2CO_3, sont généralement introduits dans les formulations de détergents. On rencontre également des silicates de sodium qui ont en plus un rôle d'inhibiteur de corrosion. Enfin, les polyphosphates, le perborate ou le percarbonate de sodium décrits précédemment jouent également le rôle d'agents alcalins [4].

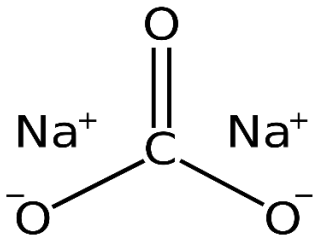


Figure 14: Structure du Carbonate de sodium.

I.6.1.4 Les agents anti bactérien et conservateur

Le terme « agent antibactérien » est largement utilisé pour qualifier les agents chimiques qui sont inclus dans les cosmétiques ou les produits ménagers pour leur conférer une activité bactéricide ou bactériostatique spécifique pendant l'utilisation. La deuxième fonction des produits chimiques antibactériens est de protéger le produit pendant sa durée de vie en offrant une efficacité de conservation contre les agressions microbiennes. Un agent chimique donné peut être utilisé comme ingrédient actif dans un produit antibactérien ou comme conservateur pour protéger la formule de la contamination microbienne [21].

I.6.1.5 Les azurants optiques

Après de nombreux lavages, un tissu blanc se charge en salissures qui absorbent préférentiellement la partie bleue du spectre. Cela se traduit par un excès de lumière jaune dans le spectre de réflectance, conférant au tissu un aspect jaunâtre. Cette nuance jaunâtre peut être corrigée en traitant le tissu à l'aide d'azurants optiques. Ces composés sont des substances fluorescentes, incolores, possédant la propriété d'absorber la lumière située dans le proche UV émise par le soleil ou par certaines sources lumineuses artificielles. L'état excité ainsi obtenu perd une partie de son énergie sous forme de chaleur et le reste par émission d'un rayonnement lumineux bleu. Par ce processus physique, on remplace donc la lumière bleue absorbée par le tissu jaunâtre par une fluorescence bleue prélevée dans l'UV. Les azurants optiques confèrent donc au tissu un « blanc plus blanc que blanc » [4].

I.6.1.6 Les enzymes

Certaines tâches d'origine biologique ne peuvent être éliminées ni par l'action des tensioactifs ni par l'action des agents de blanchiment. Pour les enlever, il faut recourir à un processus biochimique obtenu en introduisant dans les détergents des enzymes. Ce sont des biocatalyseurs puissants, d'origines animale ou végétale, produits par des cellules

d’organismes vivants et capables de dégrader rapidement et à basse température les salissures de nature biologique. Aujourd’hui, l’utilisation des enzymes dans les produits lessiviels ménagers s’est généralisée. Elles contribuent à diminuer le temps de lavage, l’énergie et la consommation d’eau en abaissant les températures de lavage et fournissent des effluents « verts » [4].

I.6.1.7 Les polymères

Les tensioactifs décollent les salissures des articles textiles et les maintiennent en suspension dans le bain lessiviel. Néanmoins, ils ne permettent pas d’éviter complètement le phénomène de re déposition de la salissure sur le linge. Les surfaces des fibres synthétiques, par exemple, sont neutres. Il faut donc que la surface de cette fibre possède une charge, empêchant, par un phénomène de répulsion électrostatique, la re déposition des salissures, qui ont en général, dans le bain de lavage, une charge négative. C’est pourquoi les formulations de détergents contiennent des additifs appelés « inhibiteurs de re déposition » qui sont des polymères hydrophiles chargés présentant des propriétés « anti re déposition » [20].

I.6.1.8 Colorant est parfums

Le parfum et la couleur sont généralement considérés comme des "ingrédients mineurs" dans les formulations. C'est une déclaration injuste pour ces éléments d'un produit. S'il est souvent vrai que la couleur et le parfum ne contribuent pas aux aspects techniques de la performance, ils sont les premiers contacts avec les consommateurs [22].

Les colorants sont fréquemment ajoutés aux détergents pour des raisons esthétiques, visant à améliorer l'attrait visuel du produit. Cependant, ils n'ont pas d'effet sur l'efficacité du nettoyage [23].

Les parfums ont été ajoutés aux détergents pour la première fois dans les années 1950. Dans un détergent, la fonction première des parfums est de masquer l’odeur de certains ingrédients pouvant générer des mauvaises odeurs, Ces mauvaises odeurs peuvent se manifester dans le produit lui-même ou sur les substrats sur lesquels le produit détergent est appliqué. Depuis les années 1990, un autre rôle des parfums est d’apporter une odeur agréable au linge, une odeur de frais [4].

Partie expérimentale

II Matériels et méthodes

Le travail de notre projet de fin d'étude a été réalisé au sein de deux laboratoires, le laboratoire de recherche du département de Génie des Procédés de l'Université de Blida1 et le laboratoire de l'industrie des produits détergents (HENKEL).

II.1 Matières premières utilisées

Durant notre travail un ensemble de produits chimiques a été utilisés afin d'optimiser la formulation d'un détergent vaisselle efficace et stable, assurant des propriétés physicochimiques obéissant aux normes exigées. Le tableau 2 regroupe les matières premières utilisés.

Tableau 2: Matière première utilisée dans la formulation de détergent vaisselle.

Matières premières	**Utilisation**
Acide sulfonique 96%	Tensioactif anionique.
Soude caustique 45%	Neutralisation de l'acide sulfonique qui forme l'Alkylbenzène sulfonate linéaire comme tensioactif.
Sodium Lauryl Ether Sulfate de Sodium 70% (AES)	Tensioactif anionique.
L'eau adoucie	Composant majoritaire, 80% de la formulation.
Bétaïne	Tensioactif amphotère.
Acticide	Conservateur et antibactérien.
Aquacide	Empêche la formation des algues et des biofilms.
Bicarbonate de sodium	Il élimine efficacement la graisse et les résidus alimentaires.
Carbonate de sodium	Agent alcalinisant, adoucisseur d'eau, agent dégraissant
NaCl	Produit chimique alcalin. Utilisé pour ajuster la viscosité.
Colorant	Donne aux détergent une couleur attirante.

Parfum	Conférer au détergent une odeur agréable.

II.2 Matériel et équipement utilisés

II.2.1 Le spectrocolorimètre

Un colorimètre permet de mesurer l' absorption du rayonnement électromagnétique dans la région visible du spectre, après transmission ou réflexion par un objet ou une solution. Cette mesure permet de déterminer la concentration de substances, car la quantité et la couleur de la lumière absorbée ou transmise dépendent des propriétés de la solution, notamment de sa concentration en particules. Il est utilisé pour mesurer l'intensité de couleur de l'acide sulfonique (LAS). Le spectrocolorimètre utilisé est de type HACH-LANGE LICO 690 **(voir figure15).**

Mode opératoire :

Une mesure 5 g de LAS a été introduite dans un bécher, puis une solution a été préparé par l'ajout de100 ml d'eau distillée sous agitation. Avant d'analyser l'échantillon, le colorimètre **(figure 15)** a été étalonné à l'aide de l'eau distillée. La lecture de la valeur s'est faite en unité Klatt.

Figure 15: Le spectrocolorimètre type HACH-LANGE de type LICO 690.

II.2.2 Viscosimètre

Le viscosimètre est un appareil de mesure physique capable de mesurer la viscosité du fluide, il existe différents types de viscosimètres avec de nombreuses fonctions permettant de répondre aux normes de mesure.

Le viscosimètre est lié à un thermostat utilisé pour maintenir une température constante du fluide étudié pendant une mesure.

À une température fixée à 20°C, Le produit à analyser est directement introduit dans le tube du viscosimètre type…. **(Figure 17),** avec le système T1, la mesure a été effectuée à une vitesse de rotation ω= 3 rpm, la valeur de la viscosité est affichée sur l'écran de l'appareil.

Figure 16: Viscosimeter d'un régulateur Brookfield de type Dv II+ Pro.

II.2.3 Sonificateur

Les sonificateurs sont des outils à haute fréquence (20 kHz) qui utilisent l'énergie ultrasonore pour agiter les particules dans les liquides. Ces appareils sont utilisés pour faciliter une grande variété de processus, tels que le mélange, le nettoyage, le dégazage, la désintégration cellulaire et la préparation d'échantillons. Le sonificateur utilisé lors de notre travail est de type ISOLAB **(figure 17).**

Figure 17: Image d'un sonificateur ISOLAB.

II.2.4 Titreur potentiométrique de la matière active

Le titreur potentiométrique est un appareil de laboratoire utilisé pour réaliser des titrations automatiques basées sur la mesure du potentiel électrique (ou différence de potentiel) entre deux électrodes immergées dans la solution. Son rôle principal est de détecter avec précision le point d'équivalence d'une réaction chimique, sans dépendre d'un indicateur coloré.

Mesure de la teneur en matière active anionique

Environ 0,2 g de la substance à analyser a été pesée à l'aide d'une balance analytique, puis introduite dans un bécher de 125 ml. Environ 80 ml d'eau distillée ont ensuite été ajoutés, suivis de 0,2 ml de Taigo-A100.Environ 5 ml d'éthanol (20 ml pour les échantillons contenant du LAS ou de l'AES) ont été incorporés. Le pH de la solution a été ajusté entre 2 et 3 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique (0,5 M) ou de soude caustique (NaOH). Enfin, la solution obtenue a été introduite dans l'appareil d'analyse (voir figure 20) pour que les mesures soient effectuées.

Figure 18: Titreur potentiométrique Metrohm.

II.2.5 Le rhéomètre

Un rhéomètre est un instrument de mesure utilisé pour étudier les propriétés de déformation et d'écoulement des matériaux, notamment leur comportement visqueux et élastique. Il permet de déterminer la viscosité, le module de cisaillement, et d'autres propriétés rhéologiques. Les rhéomètres existent en différentes configurations (cylindres coaxiaux, cône/plan, etc).

Mode opératoire

D'abord une géométrie adaptée à l'échantillon est choisie ensuite sélectionnée, en l'occurrence cône-plan dans notre cas. Cette géométrie est fixée sur le porte-outil supérieur, puis la procédure a démarré. Une quantité suffisante d'échantillon est déposée sur la plaque inférieure, et la géométrie est abaissée doucement afin d'éviter la formation de bulles d'air. Une fois l'échantillon à la température cible, l'expérience est lancée via le logiciel.

Figure 19: Rhéomètre type MCR 320 Anton Paar.

II.2.6 Tensiomètre

Le tensiomètre est utilisé en contrôle afin de mesurer la tension superficielle des liquides en absence et en présence de substance permettant de contrôler la tension interfaciale (tel qu'un tensioactif). L'appareil utilise lors de notre travail est de type Gibertini TSD (**Voir figure 20).**

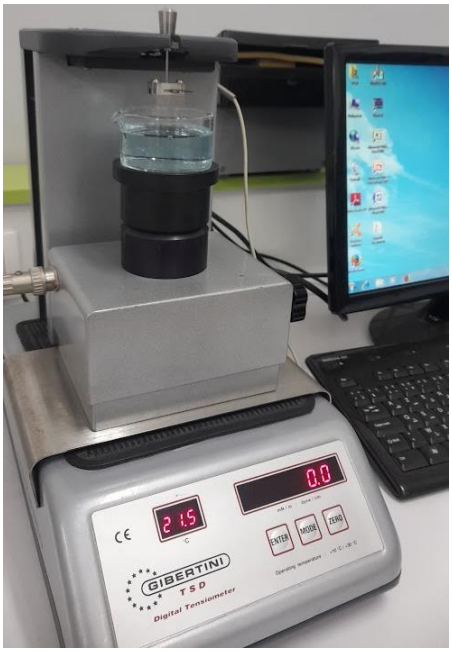


Figure 20: Tensiomètre Gibertini Electronica TSD

Mode opératoire

Une solution de détergent dilué à 1 % est préparée en dissolvant la quantité nécessaire de détergent dans de l'eau distillée, un bécher est ensuite rempli avec la solution, en prenant soin d'éviter la formation de bulles à la surface. L'anneau ou la lame est fixé à la balance du tensiomètre **(figure 20)** et abaissé lentement jusqu'à entrer en contact avec la surface du liquide. Une fois la position stabilisée, la mesure est lancée via le logiciel.

II.3 Méthodes utilisées

II.3.1 Mesure de la teneur en matière active l'acide sulfonique (LAS) et (AES)

Une masse comprise entre 1 et 2,5 g de LAS ou d'AES a été mise dans un bécher, puis une solution de 250 ml a été préparée en ajoutant de l'eau distillée sous agitation.

Pour déterminer la teneur en matière active, une méthode d'analyse basée sur le titrage à deux phases en milieu acide, connue sous le nom de méthode d'Epton, permettant de doser les tensioactifs anioniques.

5 ml de la solution d'échantillon préparée ont été prélevés, puis introduits dans le récipient de titrage ,ensuite 15 ml de chloroforme et 10 ml d'un indicateur mixte (Dimidium bromide et bleu disulfine) ont été ajoutés. (Voir annexe A). Le titrage a été réalisé selon le dispositif présenté par **(la figure 21)** avec une solution d'hyamine (0,005 M), jusqu'au changement

de couleur du rose vers le gris tirant légèrement sur le bleu. La teneur en matière active est calculée selon l'équation (3) :

$$\%\ \text{de tensioactif anionique} = \frac{C*F*V*M*K}{W*1000*P} * 100 \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

C : molarite de la solution de l'hyamine (M)

F : facteur de titrage de la solution de l'hyamine en standard

V : volume de solution de hyamine utilise en (ml)

M : masse molaire moyenne du tensioactif anionique déterminé (g/mol)

K : volume du ballon gradue utilise pour la solution échantillon (ml)

W : poids de l'échantillon (g)

P : volume de solution échantillon prélevé à la pipette

La teneur en matière active anionique

Environ 1 g de détergent liquide a été pesé, et dissous dans de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (250 ml ou 500 ml selon le cas). La solution a été agitée pendant 5 minutes afin d'assurer une bonne homogénéisation.

ensuite 5 ml de cette solution ont été prélevés et versés dans le dispositif de dosage. Puis 15 ml de bleu de méthylène ont été ajoutés ainsi que 15 ml de chloroforme ($CHCl_3$). Le titrage a été effectué avec une solution d'hyamine 0,005 M, jusqu'au changement de couleur, passant du rose à un bleu azure.

Figure 21: Dispositif de titrage manuel de la matière active.

II.3.2 Mesure de la densité (soude caustique)

Une éprouvette a été remplie de 250 ml avec de la soude caustique, puis un densimètre flottant a été introduit afin de mesurer la densité. La valeur lue sur le densimètre a ensuite été comparée à celle indiquée dans la table de correspondance pour en déterminer la concentration.

Figure 22:Densimetre flottant

II.3.3 Mesure de la dureté de l'eau

100 ml d'eau ont été prélevée dans un erlenmeyer, puis une pincée de colorant noir ériochrome a été ajoutées avant d'être agitées soigneusement. Ensuite, quelques gouttes de la solution tampon pH 10 ont été ajoutées, ce qui a entraîné un changement de couleur vers le violet.

le titrage a été réalisé avec une solution d'EDTA 0,01 M**,** en agitant continuellement, jusqu'au changement de couleur du violet au bleu soit observé. La différence de volume relevée sur la burette correspond à la valeur du titre hydrotimétrique (TH) de l'eau analysée.

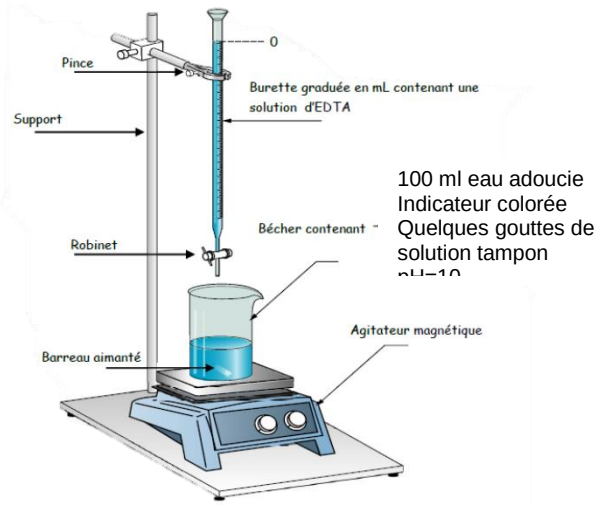


Figure 23: Montage expérimental pour le dosage de la dureté de l'eau.

II.3.4 Mesure du point trouble

Pour la détermination du point de trouble, 3 g de l'échantillon ont été introduits dans un tube à essai lequel a été placé dans un erlenmeyer contenant 100 ml d'une solution d'éthanol à 10 % préalablement refroidie à 0 °C. À l'aide d'un thermomètre, l'aspect de l'échantillon a été surveillé, et la température à laquelle le trouble est apparu été relevée comme étant le point de trouble**.**

II.3.5 Test de mousse

Le but du test de mousse c'est d'évaluer la capacité d'une substance comme les détergents à former et maintenir de la mousse.

Mode opératoire

Le calcul de la densité de la mousse a été effectué selon la méthode de méthode de flacon secoué "bottle shaking method". Une solution diluée de détergent à une concentration de 1 % a été préparée. Un volume de 250 ml de cette solution a été versé dans un flacon, puis le flacon a été secoué de manière standardisée afin d'assurer l'homogénéisation du mélange. Immédiatement après, le flacon a été posé sur une table et un chronomètre a été lancé pour suivre l'évolution de la mousse. La hauteur initiale de la mousse a été mesurée, puis des relevés ont été effectués à différents intervalles, notamment après 1 minute, 5 minutes, et ainsi de suite, afin d'évaluer la stabilité de la mousse dans le temps.

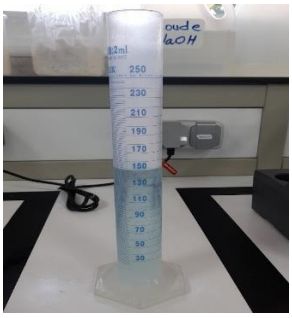


Figure 24: Test de mousse.

II.4 Protocole de formulation

II.4.1 Préparation d'une nouvelle formule liquide vaisselle en présence de carbonate de sodium

Le carbonate de sodium (Na_2CO_3) est généralement préféré au bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$) dans les formulations de détergents, en raison de plusieurs avantages fonctionnels et économiques.

En raison de son fort pouvoir alcalinisant, Le carbonate de sodium est plus basique (pH autour de 11) que le bicarbonate (pH autour de 8,3), ce qui améliore l'efficacité des tensioactifs (l'ionisation / moussage), facilite la saponification des graisses et la solubilisation des salissures.

Ayant une meilleure séquestration de la dureté de l'eau, le carbonate réagit plus efficacement avec les ions calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+}) pour former des précipités (ex. : $CaCO_3$). Cela permet d'adoucir l'eau et d'éviter la formation de dépôts, ce qui augmente l'efficacité des tensioactifs [24] . De plus des avantages économiques et techniques du carbonate de sodium (moins coûteux que le bicarbonate à grande échelle), il est thermiquement stable, ce qui le rend adapté aux lessives en poudre ou aux détergents pour lave-vaisselle [25].

<u>Les étapes de formulation :</u>

La formulation a été réalisée en trois phases successives : A, B et C

Dans la phase A**,** une quantité d'eau adoucie a été chauffée à 70 °C. La soude caustique et l'acide sulfonique ont ensuite été introduites dans le milieu sous agitation continue pendant 10 minutes. Un ajustement du pH a été effectué à l'issue de cette étape en fonction des besoins de la formulation. La phase B a consisté en l'incorporation de l'AES, suivie d'une

agitation de 15 minutes jusqu'à homogénéisation complète. La bétaïne a ensuite été ajoutée, avec une agitation maintenue pendant 15 minutes supplémentaires. L'Acticide, l'Aquacide et le parfum ont été introduits successivement. Des ajustements ont alors été réalisés afin d'atteindre les valeurs cibles du pH, de la teneur en matière active (% M.A) et de la viscosité. Dans la phase C**,** une quantité précise de carbonate a été diluée dans de l'eau adoucie avant son incorporation au mélange principal. Une solution de NaCl préalablement diluée dans de l'eau adoucie a été ajoutée de la même manière. L'ensemble a été agité pendant 30 minutes. À l'issue de cette étape, un échantillon a été prélevé afin de contrôler le pH, la matière active et la viscosité. Enfin, le colorant a été ajouté, et l'agitation a été poursuivie jusqu'à obtention d'un mélange parfaitement homogène.

II.4.2 Préparation d'une nouvelle formule en présence du carbonate de sodium et du bicarbonate de sodium

L'objectif de cette expérience est d'étudier l'effet de la combinaison du carbonate de sodium (Na_2CO_3) et du bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$) dans notre formulation.

La combinaison de carbonate de sodium et le bicarbonate de sodium permet un ajustement fin du pH du milieu, le carbonate est une base forte qui élevé fortement le pH jusqu'à 11-12 ce qui favorise le pouvoir dégraissant cependant il peut également engendrer des irritations cutanées ou une déstabilisation des autres ingrédients.

A contrepartie le bicarbonate de sodium est une base faible qui permet de tamponner le système et atteindre une zone de pH optimale. [26]

Le système carbonate/bicarbonate améliore également la compatibilité avec les tensioactifs anionique en limitant les précipitations, elle contribue aussi à une meilleure stabilité micellaire essentielle pour préserver la performance nettoyante et l'apparence du produit dans le temps. [27]

D'un point de vue formulation, le bicarbonate agit comme modulateur de texture, réduisant l'agressivité du carbonate

Par ailleurs, le bicarbonate de sodium possède des propriétés désodorisantes et légèrement abrasives, ce qui peut renforcer l'efficacité du liquide vaisselle sur certaines salissures, tout en apportant une valeur ajoutée fonctionnelle au produit final. [27]

<u>Les étapes de préparation :</u>

La phase 1 a été entamée par le chauffage d'une quantité d'eau adoucie à 70 °C. Sous agitation, la soude caustique ainsi que l'acide sulfonique ont été ajoutées progressivement pendant 10 minutes. Un échantillon a ensuite été prélevé afin d'analyser le pH et la teneur en matière active.au cours de la phase 2, l'AES a été incorporé, suivi d'une agitation de 15 minutes jusqu'à obtention d'une solution homogène. La bétaïne a ensuite été ajoutée, et l'agitation a été maintenue pendant 15 minutes supplémentaires. L'ensemble du carbonate de sodium et du bicarbonate de sodium a été préalablement dilué dans une quantité d'eau adoucie ; le pH de cette solution a été mesuré avant son incorporation au mélange principal, sous agitation continue. Le pH global a ensuite été ajusté à l'aide d'acide citrique et d'un acide faible, tandis que la viscosité a été corrigée à l'aide de chlorure de sodium (NaCl).

Enfin, pour la phase 3, il a été vérifié que la température du mélange était inférieure à 35 °C avant l'ajout de l'Acticide. L'Aquacide, le parfum et le colorant ont été successivement incorporés, puis la formulation a été complétée par addition d'eau adoucie. Un dernier ajustement de la viscosité a été réalisé à l'aide de NaCl. Des analyses finales ont été effectuées afin de contrôler le pH, la viscosité et la teneur en matière active (% M.A), en vue de valider la conformité de la préparation.

II.4.3 Variation des quantités de carbonate de sodium et bicarbonate de sodium

Afin d'étudier l'influence des proportions de carbonate de sodium (Na_2CO_3) et de bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$) sur les propriétés physico-chimiques de la formulation, notamment le pH et la viscosité, plusieurs mélanges ont été préparés en faisant varier les rapports entre ces deux composés alcalins.

Les formulations ont été réalisées selon les proportions indiquées dans **(le tableau 3)**, ces proportions ont été prises d'une manière arbitraire :

Tableau 3: Variation des quantités de carbonate de sodium et bicarbonate de sodium.

Pourcentage de carbonate de sodium (%)	Pourcentage de bicarbonate de sodium (%)
90	10
80	20
60	40

50	50

II.4.4 Tests de variation de la quantité de NaCl

Dans le but d'optimiser la viscosité de la formulation du détergent, tel imposée par les normes internationales et la viscosité de la référence de l'industrie, une série d'essais a été réalisée en faisant varier la concentration en chlorure de sodium (NaCl).

Cinq échantillons ont été préparés avec des concentrations croissantes de NaCl, tandis que les autres composants de la formulation ont été maintenus constants.

Tableau 4: Variation des quantités de sel.

Échantillons	**Quantité de sel (g)**
1	0,2
2	0,4
3	0,5
4	0,6
5	0,7

II.4.5 Essai d'amélioration de la formulation

Dans le cadre de l'optimisation de la formulation du détergente, un plan d'expérience a été établi à l'aide du logiciel Mode 6. La variation des paramètres de formulation (carbonate et bicarbonate) a permis de générer une matrice expérimentale (voir tableau 4). Cette matrice repose sur un plan factoriel simplifié permettant de croiser les différentes proportions de bicarbonate de sodium (BS), carbonate de sodium (CS) et de matière lavante (ML) tout en maintenant une masse totale constante.

Tableau 5: Matrice des variations de carbonate de sodium et bicarbonate de sodium.

Expérience	**BS**	**CS**	**ML**
N1	0,0005	0,004	0,9955
N2	0,0025	0,004	0,9935
N3	0,0005	0,0065	0,993
N4	0,0025	0,0065	0,991

N5	0,0005	0,00525	0,99425
N6	0,0025	0,00525	0,99225
N7	0,0015	0,004	0,9945
N8	0,0015	0,0065	0,992
N9	0,0015	0,00525	0,99325
N10	0,0015	0,00525	0,99325
N11	0,0015	0,00525	0,99325

Résultats et discussion

III Résultat et discussion

Dans cette section nous allons présenter et discuter les résultats obtenus lors de développement et analyse de notre formulation de détergent liquide vaisselle, Comme nous l'avons vu au chapitre précèdent, l'objectif principal de cette étude expérimentale était d'optimiser les propriétés physico-chimique et l'efficacité détergente du produit final tout en assurant sa stabilité.

La démarche adoptée consiste à concevoir plusieurs formulations en faisant varier la nature et la proportion des constituants, puis à évaluer les effets de ces variations sur les propriétés physiques et fonctionnelsl du produit.

Les résultats obtenus ont permis d'appréhender l'influence de chaque ingrédient en synergie sur les caractéristiques globales de la formulation, ainsi cette section représente et analyse de manière structurée l'ensemble des résultats expérimentaux, en suivant l'ordre, chronologique des essais réalisés.

Chaque série de résultats fera l'objet d'une discussion critique, appuyée par des références scientifiques. L’objectif était non seulement de valider les performances de la formulation retenue, mais aussi d'identifier les éventuelles limites dans le but d’un développent industriel futur.

III.1 Analyse de contrôle de la matière première

Afin d'assurer une formulation de bonne qualité, il est indiqué de mesurer et d'analyser la conformité de la matière première. Les résultats de l'analyse des diffèrents paramètres sont regroupées dans **(le tableau 6).** L'évaluation de la conformité des produits a été réalisée conformément aux procédures internes définies par l'entreprise.

Tableau 6: résultats d'analyses de la matière première.

Matière première	**Critères analysés**	**Spécifications attendues**	**Résultat obtenu**	**Conformité**
Acide sulfonique (LAS)	Intensité de couleur	**< 70 klt**	58 klt	**Conforme**
	Matière active	**95%-97%**	96,51%	
	pH	**1,2-2,5**	2	
Alkyl éther sulfate (AES)	Matière active	**69%-71%**	**69,92%**	**Conforme**
	pH	**7-8**	**7,7**	
Soude caustique	Densité	**1,46 g. cm^{-3} -1,52 g. cm^{-3}**	**1,48 g. cm $^{-3}$**	**Conforme**
	pH	**13,5-14**	**13,62**	
Dureté de l'eau	Titre hydrométrique	**≤ 2°f**	**1,5°f**	**Conforme**

Les résultats trouvés montrent que l'ensemble des matières premières analysées respecte pleinement les spécifications techniques définies par l'entreprise**.** L'acide sulfonique (LAS), l'alkyl éther sulfate (AES), la soude caustique ainsi que l'eau utilisée présentent toutes des résultats conformes aux attentes en termes de pureté, de pH, de densité et de dureté**.**

Ces résultats témoignent de la qualité des matières premières utilisées**,** condition essentielle mais pas suffisante pour garantir la stabilité, la performance et la sécurité du produit final. Aucune non-conformité n'a été relevée lors de cette phase de contrôle, ce qui permet d'envisager la suite du processus de formulation en toute confiance.

III.2 Effet de la présence de carbonate dans la formulation

Les composants ont été introduits l'un après l'autre en respectant l'ordre et les étapes de préparation, lors de l'ajout du carbonate de sodium on a observé une effervescence immédiate accompagnée d'un débordement du mélange, ce phénomène s'explique par une réaction acido-basique entre le carbonate de sodium (Na_2CO_3) et l'acide citrique ($C_6H_8O_7$) contenue dans le mélange après avoir été ajoutée dans la phase A pour ajuster le pH. Cette réaction libère du dioxyde de carbone (CO_2) sous forme de bulles.

Acide citrique+Carbonate de sodium→Citrate de sodium+CO2(gaz)+H2O.

Deux méthodes ont été proposées afin de résoudre le problème, entre le remplacement de la nature de l'acide utilisé et la combinaison des carbonates et bicarbonates.

III.2.1 Effet de l'acide AF sur la formulation

L'ajustement du pH a ensuite été réalisé à l'aide d'un autre acide faible (AF) plus contrôlable que celle de l'acide citrique et aussi qui a la capacite d'ajuster le pH rapidement et avec des petites quantités, cet acide présente également un effet nettoyant intéressant. Grâce à sa nature organique, cet acide a la propriété de dissoudre certains dépôts minéraux, comme le calcaire et les résidus organiques.

- **Analyse physicochimique de la formulation**

Les résultats d'analyse effectués sur la formulation en présence de l'acide AF carbonate de sodium sont regroupés dans le tableau7.

Tableau 7: résultats d'analyses de nouveau produit en présence de carbonate de sodium et de l'acide AF.

Critères analyse	**Spécification attendues**	**Résultat produit de référence**	**Résultat produit en présence de carbonate de sodium**	**Conformité**
Matière active (%)	**15-19,78%**	17,82%	18,03%	**Conforme**
pH	**7 à 8**	7,2	7,57	**Conforme**
Viscosité mPa.S	**4000 à 5000**	4860 mPaS	4559	**Conforme**
Point trouble	**Max 10°C**	Liquide homogène	Pas de point trouble	**Conforme**

Aspect visuel	**Sans séparation de phase**	Conforme au standard visuel	Liquide homogène	**Conforme**
Couleur	**Bleu foncé**	Pas de point trouble	Conforme au standard visuel	**Conforme**

Les résultats montrent que l'ajout de carbonate après ajustement avec l'acide AF n'altère pas la conformité globale du produit. La matière active reste bien dans la plage spécifiée, avec une légère augmentation indiquant une bonne efficacité de la solubilisation. Le pH, bien que légèrement plus élevé, reste dans la zone acceptable, assurant une bonne compatibilité avec les surfaces et la peau. La viscosité est un peu réduite, mais reste dans la fourchette cible, suggérant une influence modérée du carbonate sur la structuration du système. L'absence de point trouble et la stabilité visuelle confirment la bonne stabilité physico-chimique de la formulation.

- **Test de mousse de la formulation**

Afin d'évaluer l'efficacité moussante du nouveau produit formulé avec du carbonate, un test de mousse a été réalisé. Les résultats obtenus ont été comparés avec le produit de référence, les résultats sont présentés dans le tableau 8.

Tableau 8: Analyse teste de mousse de la formulation en présence de carbonate de sodium.

Temps (min)	**0 min**	**1 min**	**3 min**	**5 min**	**10 min**
Hauteur de mousse (cm)	**12,2 cm**	**11,6 cm**	**10,6 cm**	**9,6 cm**	**9,4 cm**
Hauteur de mousse (cm)Produit de référence	**13 cm**	**11 cm**	**10,2 cm**	**9 cm**	**8,5 cm**

D’après Myers (2006) (Surfactant Science and Technology), un bon pouvoir moussant pour une formulation détergente à base de tensioactifs anioniques et amphotères est caractérisé par une hauteur de mousse initiale supérieure ou égale à 11 cm, et une hauteur de mousse après 10 minutes supérieure ou égale à 8,5 cm.

Le produit formulé avec du carbonate atteint une hauteur de mousse de 12,2 cm à t = 0 min et conserve 9,4 cm à t = 10 min, ce qui montre une excellente performance moussante, en conformité avec les valeurs de référence. En comparaison, le produit de référence présente une mousse légèrement plus élevée initialement (13 cm à t = 0 min), mais diminue plus rapidement pour atteindre 8,5 cm à t = 10 min.

Ces résultats indiquent que le nouveau produit présente une meilleure stabilité de mousse dans le temps, ce qui peut être attribué à l'effet structurant modéré du carbonate sur la phase liquide interstitielle. L’ajout de carbonate n'altère donc pas la capacité moussante globale du système, et peut même contribuer à prolonger la tenue de la mousse, un critère apprécié dans l'expérience utilisateur.

- **Test de la tension superficielle**

Les mesures de la tension superficielle, réalisées selon la norme ASTM D1331-14, montrent que le produit de référence (31,5359 mN/m) et celui formulé avec du carbonate (31,3325 mN/m) se situent dans la plage typique des solutions détergentes (25–40 mN/m). La légère diminution observée avec le carbonate reste faible et n’affecte pas significativement l’efficacité tensioactive de la formulation. Ces résultats confirment la conformité des deux produits aux exigences de performance attendues pour un détergent.

➢ **Test rhéologique**

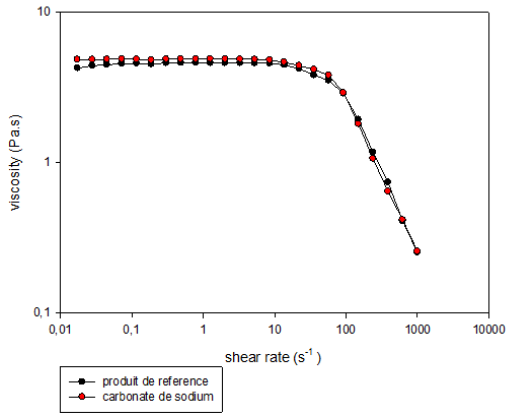


Figure 25: Test rhéologique produit de référence et produit carbonate de sodium en présence de AF.

Dans ce graphique, la viscosité est représentée en fonction du taux de cisaillement pour deux produits : une formulation de référence et une formulation contenant du carbonate de sodium, en présence d'un agent (AF). Les deux courbes présentent un comportement rhéofluidifiant (pseudoplastique), caractérisé par une diminution progressive de la viscosité lorsque le taux de cisaillement augmente. À faibles taux de cisaillement, la formulation contenant du carbonate de sodium présente une viscosité légèrement plus élevée que le produit de référence, ce qui traduit une structuration plus marquée du réseau interne du produit. Cet effet est probablement lié à l'influence basique du carbonate, qui peut renforcer les interactions entre les agents tensioactifs ou les épaississants présents dans la formulation.

III.3 Effet du rapport carbonate et bicarbonate de sodium sur la formulation

Afin de résoudre la problématique, des essais d'introduction des carbonates à la place des bicarbonates ont été effectués, le but était de remplacer progressivement ces derniers. Pour cela une optimisation du carbonate/bicarbonate a été réalisée comme suit :

- 90 % de carbonate / 10 % de bicarbonate
- 80 % de carbonate / 20 % de bicarbonate
- 60 % de carbonate / 40 % de bicarbonate
- 50 % de carbonate / 50 % de bicarbonate

Cette série d'essais visait à déterminer l'impact de ces deux composants sur les propriétés de la formulation (viscosité, pH et matière active). Les résultats de l'étude sont regroupés dans le tableau 9.

Tableau 9: Résultats d'analyse de variation du carbonate et bicarbonate de sodium.

Rapport carbonate/bicarbonate	pH	Matière active	Viscosité	Point trouble
90/10	7,40	18,06	1400	Oui
80/20	7,20	16,9	1120	Oui
60/40	7,61	15,57	700	Oui
50/50	6,80	17,04	1200	Oui

Les résultats du contrôle qualité indiquent que le pH de la formulation est situé dans la plage recommandée pour ce type de produit [7-8]. De même, la matière active, mesurée respecte les spécifications attendues [15-19,78%]. En revanche, la viscosité**,** évaluée, est nettement inférieure à l'intervalle de référence habituellement visé pour ce type de formulation [4000-5000 mP.s].

Pour résoudre cette problématique, des dilutions de la formulation ont été accomplis, ces dernières ont permis une augmentation non significative de la viscosité.

Toutefois, au-delà d'une certaine concentration critique, la viscosité diminue brusquement et le produit devient trouble. Ce phénomène s'explique par l'interaction entre le sel et la concentration en tensioactifs présents dans la formulation. Ainsi, même avec l'ajout de NaCl, l'effet épaississant reste faible**.** Au-delà d'une certaine quantité de sel, un excès d'ions Na^+ provoque une surcharge électrolytique, perturbant la structure des micelles et entraînant une chute de la viscosité**.**

Le rapport le plus intéressant est celui de 90/10.

III.4 Effet du sel sur la formulation carbonate/bicarbonate de sodium

Dans notre système, la formulation initiale était basée sur l'utilisation de sels alcalins tels que le carbonate de sodium (Na_2CO_3) et le bicarbonate de sodium (**$NaHCO_3$)**, utilisés notamment pour ajuster le pH et contribuer à la stabilité du produit. Ces deux composés

étant déjà des sources d'ions sodium (Na^+) et carbonate (CO_3^{2-} / HCO_3^-)**,** ils participent à l'enrichissement électrolytique du milieu**.**

L'ajout supplémentaire de chlorure de sodium (NaCl) dans une formulation déjà riche en électrolytes a conduit à une augmentation excessive de la concentration ionique totale**,** ce qui a eu un effet négatif sur la viscosité**.** En effet, dans les systèmes contenant des tensioactifs anioniques (comme le SLES ou le LABSA), l'ajout modéré de NaCl favorise généralement la formation de structures micellaires**,** augmentant ainsi la viscosité. Toutefois, lorsque la concentration en ions Na^+ devient trop élevée, cela peut entraîner une perturbation des structures micellaires**,** voire leur désintégration partielle**,** provoquant ainsi une chute significative de la viscosité**.**

Pour cela, une variation progressive de la concentration en NaCl a été entreprise, tout en diminuant la quantité totale de carbonate et de bicarbonate présents dans la formulation. L'objectif était de réduire la charge ionique globale du système afin de revenir dans une zone de stabilité micellaire**,** où l'effet épaississant du sel puisse s'exprimer sans provoquer de saturation ou de déstructuration. Cette approche nous a permis d'identifier des conditions plus favorables pour obtenir une viscosité satisfaisante**,** tout en maintenant une bonne stabilité du produit. Les résultats de l'optimisation du sel sont présentés dans le tableau 10.

Tableau 10: Effet du sel sur la combinaison carbonate et bicarbonate de sodium (90/10).

	Quantité de sel (g)/200ml d'échantillons	**Viscosité**	**Point trouble**
Essai 1	**0**	**3340**	**/**
Essai 2	**0,2**	**4553**	**/**
Essai 3	**0,4**	**3604**	**18°C**
Essai 4	**0,5**	**3879**	**/**
Essai 5	**0,6**	**3500**	**/**

Les résultats du tableau 10 montre que la viscosité passe de 3340 mPa.s en absence de sel a 4553 mPa.s, lorsque la concentration est augmenté à 0,2g, effectivement l'ajout

d'ions (Na^+, Cl^-) réduit les forces de répulsion électrostatiques entre les têtes polaires, favorisant un rapprochement micellaire et la formation de structures plus compactes.

Cependant, au-delà de cette concentration optimale, une diminution progressive de la viscosité est observée (échantillons 3 à 5), avec une valeur minimale de 3024 mPa·s pour 0,7 g de sel**.** Ce comportement s'explique par un excès d'ions dans la solution perturbe la structure micellaire, réduisant la taille ou la cohésion des agrégats, ce qui diminue la viscosité. L'apparition d'un point trouble à 18°C pour l'échantillon 2 (0,4 g de sel) et à 10°C pour l'échantillon 5 (0,7 g de sel) traduit une instabilité thermique accrue du système micellaire**,** caractéristique des systèmes surchargés en électrolytes.

Parmi les différentes concentrations de sel testées, la formulation contenant 0,2 g de sel a été retenue comme formulation optimale**.** À cette concentration, la viscosité atteint sa valeur maximale (4553 mPa·s)**,** ce qui reflète une structuration micellaire renforcée, de plus, aucun point trouble**,** n'a été constaté, ce qui est un indice de stabilité thermique du système colloïdal. Ainsi les résultats de l'analyse du produit sont regroupés dans le tableau 11.

Tableau 11: analyse de l'échantillon 1 (0,2 g de sel).

Matière active	**Viscosité**	**pH**	**Point trouble**
18,80%	**4553**	**7,78**	**/**

La formulation contenant 18,80 % de matière active, une viscosité de 4553 mPa·s et un pH de 7,78 répondants pleinement aux critères définis avec une viscosité dans un l'intervalle de 4000 à 5000 mPa·s conforme aux produits détergents, indique une bonne consistance et une stabilité mécanique satisfaisante. Le pH**,** situé dans la plage recommandée (7 à 8), garantit une bonne tolérance cutanée et une compatibilité avec les autres ingrédients.

La matière active**,** à 18,80 %, est également conforme aux spécifications (15 à 19,78 %), ce qui suggère une efficacité potentielle optimale sans excès. En l'absence de point trouble, la formulation est aussi thermiquement stable**.**

- **Test de mousse échantillon carbonate bicarbonate contant (0,2g de sel)**

Tableau 12: test de mousse échantillon 1 (0,2 g de sel).

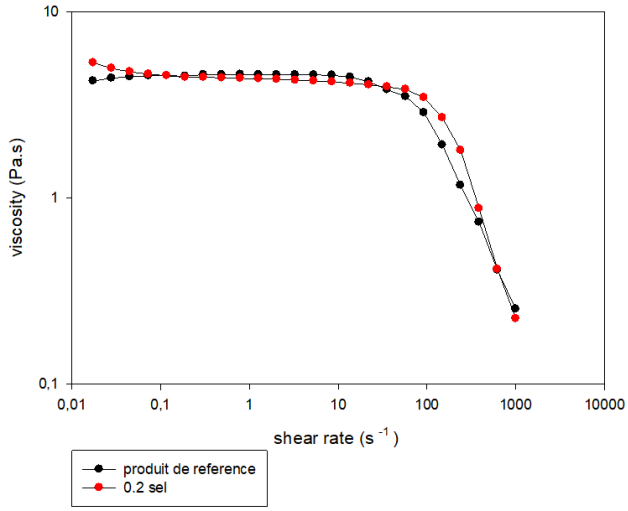
Temps(min)	**0 min**	**1 min**	**3 min**	**5 min**	**10 min**
Hauteur (cm) échantillon 0,2 g de sel	**13,2**	**13,2**	**13,2**	**12 cm**	**12cm**
Hauteur (cm) produit de référence	**13 cm**	**11 cm**	**10,2 cm**	**9 cm**	**8,5 cm**

Le test de mousse réalisé sur une période de 10 minutes met en évidence la meilleure résistance de la mousse dans l'échantillon contenant 0,2 g de sel (carbonate/bicarbonate de sodium), en comparaison avec le produit de référence. La hauteur de mousse dans cet échantillon reste constante à 13,2 cm pendant les trois premières minutes**,** puis diminue très légèrement à 12 cm dès la cinquième minute, sans changement jusqu'à la fin du test. À l'inverse, le produit de référence montre une diminution continue de la hauteur de mousse dès la première minute, atteignant 8,5 cm à 10 minutes**.** Ce résultat met en évidence que l'utilisation d'une quantité minimale de sel**,** précisément dosée à 0,2 g, a permis d'atteindre une stabilité optimale de la mousse**.** Cela s'explique par la capacité du sel, à faible concentration, à renforcer la structure de la mousse sans la déstabiliser, contrairement à des doses plus élevées qui peuvent provoquer une rupture du système. Cette formulation démontre ainsi qu'un ajustement précis de la concentration en sel peut significativement améliorer la performance du produit, même avec une quantité réduite d'additif.

- **Test de la tension superficielle**

Selon la norme ASTM D1331-14, la tension superficielle de votre liquide vaisselle est de 30,72 mN/m, légèrement inférieure à celle du produit de référence (31,54 mN/m). Cette différence indique que votre produit réduit un peu mieux la tension de surface, ce qui peut améliorer son pouvoir mouillant et son efficacité de nettoyage par rapport au produit de référence.

- **Test rhéologique**



Le graphique présente l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour deux échantillons : un produit de référence et une formulation modifiée contenant 0,2 % de sel. Dans la zone des faibles taux de cisaillement, les deux échantillons montrent un comportement rhéologique de type pseudo-plastique caractérisé par un plateau de viscosité quasi-constante. Toutefois, l'ajout de sel induit une légère diminution de la viscosité par rapport au produit de référence, suggérant un effet fluidifiant potentiel du sel sur la structure micellaire du système. Lorsque le taux de cisaillement augmente une diminution progressive de la viscosité est observée pour les deux échantillons, traduisant un comportement d'amincissement sous cisaillement typique des solutions concentrées de tensioactifs. Ce phénomène peut être attribué à la désorganisation des structures internes (micelles) sous l'effet du cisaillement. La similitude des courbes dans cette zone indique que l'ajout de 0,2 % de sel n'affecte pas de manière significative la stabilité mécanique des structures sous contrainte. Enfin, aux très hauts taux de cisaillement, la viscosité tend vers

une valeur minimale identique pour les deux échantillons, ce qui confirme que la contribution structurale devient négligeable dans ces conditions extrêmes.

III.5 Analyse matrice des variations de carbonate de sodium et bicarbonate de sodium

Tableau 13: analyse matrices des variations de carbonate et bicarbonate de sodium.

Expérience	BS	CS	ML	Viscosité	pH	Matière active	Point trouble
N1	0,0005	0,004	0,9955	5434	7,24	19,78	/
N2	0,0025	0,004	0,9935	4369	7,36	18,03	/
N3	0,0005	0,0065	0,993	4200	8,39	18,10	/
N4	0,0025	0,0065	0,991	5200	8,37	17,10	/
N5	0,0005	0,00525	0,99425	3739	7,75	18,63	/
N6	0,0025	0,00525	0,99225	4800	7,95	17,09	/
N7	0,0015	0,004	0,9945	4919	7,06	17,66	/
N8	0,0015	0,0065	0,992	4989	7,37	18,98	/
N9	0,0015	0,00525	0,99325	4480	7,69	18,44	/
N10	0,0015	0,00525	0,99325	4950	7,67	17,24	/
N11	0,0015	0,00525	0,99325	4480	7,64	18,54	/

Parmi l'ensemble des formulations testées, l'échantillon N8 a été retenu comme le plus performant. Cette formulation présente une viscosité de 4989 mPa·s**,** un pH de 7,37 et une matière active de 18,98 %**.** Ces trois paramètres se situent pleinement dans les plages de référence **:** viscosité (4000–5000 mPa·s), pH (7–8) et matière active (17–19 %), ce qui reflète un excellent équilibre entre consistance, stabilité et efficacité. La viscosité élevée sans excès garantit une bonne tenue du produit tout en assurant une facilité d'application. Le pH bien maîtrisé est compatible avec les exigences de tolérance cutanée, et la teneur en matière active, proche du maximum autorisé, assure une performance fonctionnelle optimale. De plus, aucun point trouble n'a été observé, signe de stabilité physique satisfaisante à température ambiante. Ces éléments confirment que la formulation N8 présente les meilleures caractéristiques globales parmi les échantillons évalués et constitue

ainsi un choix pertinent pour une application finale conforme aux attentes du cahier des charges**.**

III.5.1 Évaluation de la Performance d'un Modèle PLS : Analyse Statistique et Interprétation

Ce travail vise à évaluer la qualité d'ajustement et la validité du modèle PLS (Partial Least Squares) en analysant des indicateurs clés tels que R^2, Q^2, la validité et la reproductibilité**.**

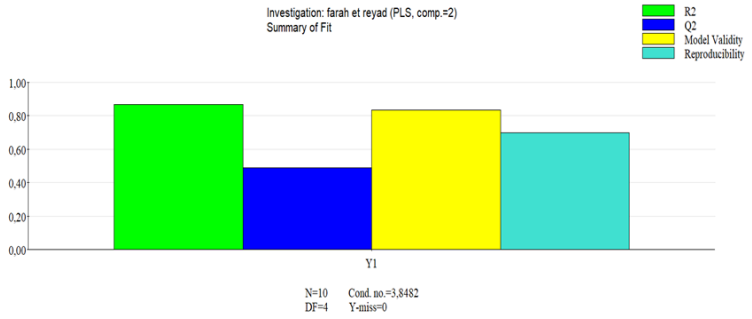


Figure 26: Ajustement d'un modelé partial least square réalisé avec le mode 6.

Le graphe (figure26) représente un résumé d'ajustement d'un modèle PLS (Partial Least Squares) avec 2 composantes. Il permet d'évaluer la qualité du modèle statistique utilisé dans l'analyse.

- R^2 (barre verte ~0,80) : Mesure la proportion de la variance expliquée par le modèle. Plus cette valeur est proche de 1, plus le modèle est performant.
- Q^2 (barre bleue ~0,40) : Indicateur de la capacité prédictive du modèle. Une valeur plus élevée signifie que le modèle fait de bonnes prédictions.
- Validité du modèle (barre jaune ~0,80) : Vérifie si le modèle est statistiquement valide.
- Reproductibilité (barre cyan ~0,70) : Indique la stabilité des résultats lorsque le modèle est testé sur plusieurs échantillons.

La valeur de R^2 (~0,80) montre une bonne capacité du modèle à expliquer la variance des données. Un R^2 élevé indique que les relations entre les variables sont bien modélisées. En revanche, Q^2 (~0,40)**,** qui mesure la capacité prédictive du modèle, est plus modéré, suggérant que les prédictions sont relativement fiables mais pourraient être améliorées. La validité du modèle (~0,80) est satisfaisante, indiquant que les résultats sont statistiquement

solides. Enfin, la reproductibilité (~0,70) confirme que les performances du modèle restent stables lorsqu'il est appliqué à différents sous-échantillons de données.

III.5.2 L'évolution de la variable Y1 en fonction de la concentration de bicarbonate

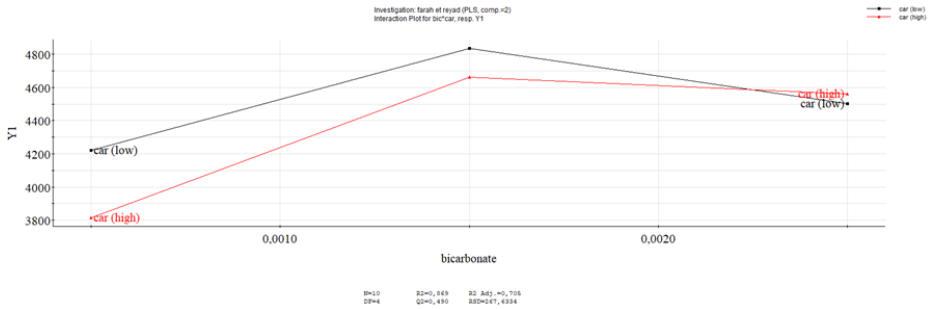


Figure 27: Evolution de Y1 en fonction de la concentration de bicarbonate de sodium.

Le graphique d'interaction (figure 27) représente l'effet combiné de deux facteurs sur la variable Y1

Le graphique d'interaction montre l'effet combiné du bicarbonate et du carbonate sur la réponse Y1. À faible concentration de bicarbonate (0,0010), l'augmentation du carbonate (passage de low à high) entraîne une diminution significative de la valeur de Y1, traduisant un impact négatif du carbonate dans ces conditions. En revanche, à une concentration plus élevée de bicarbonate (0,0020), l'effet du carbonate devient négligeable : les valeurs de Y1 sont similaires pour les deux niveaux de carbonate, ce qui indique une atténuation de l'effet défavorable du carbonate lorsque le bicarbonate est présent en quantité suffisante. Par ailleurs, l'augmentation du bicarbonate améliore la réponse Y1, particulièrement marquée lorsque le carbonate est à un niveau élevé. Ces résultats révèlent une interaction significative entre les deux facteurs, suggérant que pour maintenir ou améliorer la performance mesurée par Y1, il est préférable soit de limiter la teneur en carbonate si le bicarbonate est faible, soit d'augmenter le bicarbonate si un fort taux de carbonate est utilisé.

III.5.3 Diagramme de contour de carbonate en fonction de bicarbonate de sodium

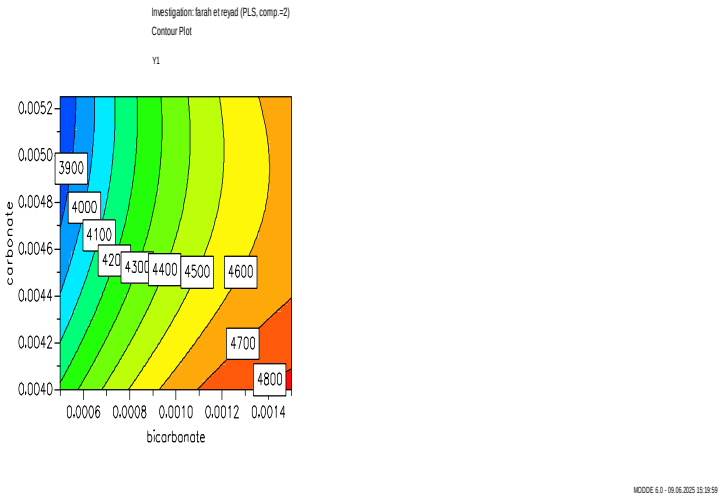


Figure 28: Diagramme de contour de carbonate en fonction de bicarbonate de sodium.

Ce graphe est un diagramme de contours représentant l'effet combiné de la concentration de bicarbonate et de carbonate sur la variable Y1**.** L'axe X correspond à la concentration de bicarbonate (0,0006 à 0,0014), tandis que l'axe Y représente la concentration de carbonate (0,004 à 0,0052). Les niveaux de Y1 sont illustrés par des couleurs allant du bleu (valeurs basses ~3900) au rouge (valeurs élevées ~4800)**,** indiquant les zones où Y1 est maximisé. L'analyse montre que certaines combinaisons spécifiques de bicarbonate et carbonate favorisent une augmentation de Y1**,** tandis que d'autres ont un effet plus limité. Ce graphe permet ainsi d'identifier les conditions optimales pour maximiser Y1**,** ce qui pourrait orienter des ajustements expérimentaux ou des optimisations dans l'étude.

- **Test de mousse échantillons 8**

Tableau 14: test de mousse échantillon 8.

Temps (min)	**0 min**	**1 min**	**3 min**	**5 min**	**10 min**
Hauteur (cm) échantillon 8	**11,6 cm**	**11,4 cm**	**10 cm**	**10,2 cm**	**10,2 cm**

Hauteur (cm) produit de référence	**13 cm**	**11 cm**	**10,2 cm**	**9 cm**	**8,5 cm**

Selon les critères d'évaluation de la stabilité des mousses décrits par Myers (2006), l'échantillon 8 présente une bien meilleure tenue dans le temps que le produit de référence. En effet, la hauteur de mousse de l'échantillon 8 diminue légèrement durant les trois premières minutes (de 11,6 cm à 10 cm), puis se stabilise autour de 10,2 cm jusqu'à la dixième minute. Cette tendance suggère une phase initiale de drainage suivie d'une stabilisation, caractéristique d'une mousse structurée avec une bonne cohésion des bulles et une viscosité suffisante du liquide interstitiel. À l'inverse, le produit de référence montre une diminution continue de la hauteur (de 13 cm à 8,5 cm en 10 minutes), indiquant une mousse instable, sujette à un affaissement progressif sans phase de stabilisation.

- **Analyse tension superficielle de l'échantillon 8**

Selon la norme ASTM D1331-14, le produit de référence, avec une tension superficielle de 31,5359 mN/m, présente une activité de surface légèrement supérieure à celle de l'échantillon 8 (32,7567 mN/m). Cela indique qu'il est plus efficace pour réduire les forces interfaciales, ce qui favorise une meilleure mouillabilité et étalement.

- **Test rhéologique de l'échantillon 8**

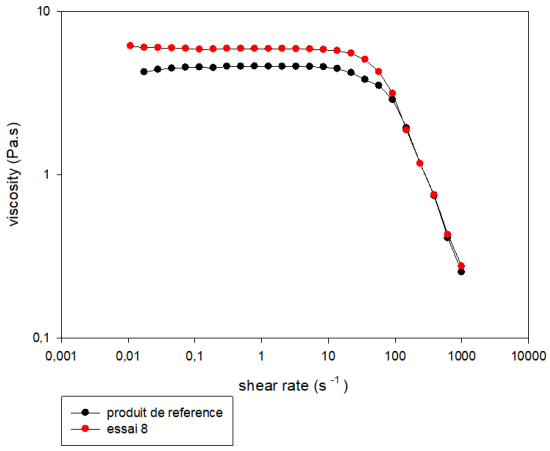


Figure 29: Test rhéologique de l'échantillon 8.

Le graphique (figure 26) représente l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour deux formulations : le produit de référence et l'essai 8. Les deux courbes présentent un comportement typique des fluides pseudoplastiques (ou fluides à cisaillement décroissant), caractérisé par une diminution progressive de la viscosité lorsque le taux de cisaillement augmente. Ce comportement est attendu pour les systèmes contenant des agents tensioactifs.

À faible taux de cisaillement, l'essai 8 affiche une viscosité nettement supérieure à celle du produit de référence. Cette augmentation de viscosité suggère une structuration plus importante du réseau interne de la formulation, cela pourrait améliorer la stabilité du produit au repos et limiter la sédimentation des particules ou des actifs.

Lorsque le taux de cisaillement, les deux courbes convergent, traduisant une désorganisation progressive de la structure interne sous l'effet des forces mécaniques appliquées. À ces taux élevés, les interactions entre les entités structurantes (micelles) sont rompues, ce qui explique la chute brutale de la viscosité. Cette caractéristique est particulièrement intéressante pour les produits destinés à l'application manuelle ou mécanique, car elle assure une bonne étalabilité et rinçabilité lors de l'utilisation.

III.6 Nouvelle variation des proportions de carbonate et bicarbonate de sodium en utilisant 0,2 g de sel

Dans le cadre du développement d'un détergent, une formulation a été réalisée en combinant du carbonate de sodium, du bicarbonate de sodium et une quantité déterminée de sel, conformément à la traçabilité de l'entreprise. Lors du premier essai, une forte teneur en sel a entraîné une diminution significative de la viscosité du produit. Une seconde formulation, ajustée avec 0,2 g de sel, a permis d'obtenir des résultats plus satisfaisants, avec une viscosité conforme aux attentes. Cette étape a permis de mieux comprendre l'impact du sel sur la stabilité rhéologique de la formulation.

Tableau 15: variation de carbonate et bicarbonate de sodium en utilisant 0,2 g de sel.

	Viscosité	**pH**	**Matière active**	**Point trouble**
80/20	**4829**	**7,87**	**16,48**	**/**
70/30	**4990**	**7,60**	**17,20**	**/**
60/40	**5350**	**7,10**	**17,10**	**/**

Dans le cadre de l’optimisation d’un détergent, une formulation à base de carbonate et bicarbonate de sodium a été testée avec différentes proportions, en ajoutant 0,2 g de sel. Les résultats montrent que toutes les formulations respectent les plages cibles de pH (7–8) et de matière active (15–19 %). Les rapports 80/20 et 70/30 présentent une viscosité conforme (respectivement 4829 et 4990 mPa·s), tandis que le rapport 60/40 dépasse légèrement la limite supérieure (5350 mPa·s). L’augmentation du bicarbonate améliore la viscosité mais réduit le pH, ce qui reste acceptable pour l’usage prévu.

Conclusion

L'objectif de ce travail était d'optimiser la formulation d'un liquide vaisselle en étudiant l'effet du remplacement partiel ou total du bicarbonate de sodium par le carbonate de sodium. Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence l'influence significative de ces deux sels sur les propriétés physico-chimiques du produit, notamment la viscosité, le pH, la stabilité ainsi que l'efficacité détergente.

L'ajout de carbonate de sodium a montré une capacité accrue à augmenter le pH et à améliorer la viscosité du produit fini, sans compromettre sa stabilité ni ses performances de nettoyage. Comparativement au bicarbonate, le carbonate de sodium confère une meilleure robustesse formulatoire, permettant d'obtenir une texture plus stable et des propriétés rhéologiques adaptées aux exigences d'un liquide vaisselle performant.

Cependant, il convient de noter que l'excès de carbonate peut induire une augmentation trop importante du pH, pouvant potentiellement affecter la tolérance cutanée du produit final. Il sera donc nécessaire, dans de futures études, de définir une fenêtre optimale d'utilisation garantissant à la fois efficacité et sécurité d'usage.

En conclusion, cette étude a permis de démontrer la pertinence technique de l'utilisation du carbonate de sodium dans les formulations de liquides vaisselle, tout en soulignant l'importance d'un équilibre précis entre les composants pour assurer à la fois performance et acceptabilité par l'utilisateur.

IV Bibliographie

[1] L. Béven, *La Revue Française d'Allergologie,* janvier 1960.

[2] K. Schneider, «An Easy Guide to Understanding Surfactants,» 12 janvier 2022. [En ligne]. Available: https://www.ipcol.com/blog/an-easy-guide-to-understanding-surfactants/.

[3] «/blog/an-easy-guide-to-understanding-surfactants/,» [En ligne]. Available: https://www.ipcol.com/blog/an-easy-guide-to-understanding-surfactants/.

[4] V. &. H. T. T. L. Nardello-Rataj, Formulation des détergents : Produits d'entretien des articles textiles, paris: lavoisier, 10 mars 2006.

[5] B. e. B. K.Holmberg, Tensioactifs et polymères en solution aqueuse, John Wiley & Sons, Ltd, 2002.

[6] Université Mohamed Boudiaf – M'Sila, «elearning.univ-msila.dz,» [En ligne]. Available: https://elearning.univ-msila.dz/moodle/pluginfile.php/727762/mod_resource/content/1/généralités.pdf.

[7] G.Bognolo, «Tensioactifs non ioniques - Mise en oeuvre industrielle,» *Techniques de l'ingenieur*, 2004.

[8] K. &. N. Furton, «Micelle formation and detergent action,» *Journal of Chemical Education,* p. 254, 1993.

[9] F. e. N.Bezzi, Chimie des surfaces et catalyse, vol. chapitre 2, Ellipses, Éd., paris, 13 septembre 2022.

[10] P.Brochette, «Émulsification : Élaboration et étude des émulsions,» chez *Techniques de l'Ingénieur*, paris, Techniques de l'Ingénieur, 1999.

[11] C.Laprent, «Tensioactifs,» chez *Traité constantes physicochimiques,* paris, Techniques de l'Ingénieur, 1995, pp. 1-14.

[12] B. e. Akbas, «Détermination spectrophotométrique du point de trouble du tensioactif non ionique Brij 35,» *"Fluid Phase Equilibria",* 2006.

[13] M.Perez, «Applications pharmaceutiques et cosmétiques des surfactifs,» Mérida, 1991.

[14] D. A. ,. C. P.Butin, «Savons et détergents synthétiques,» 2007-2008.

[15] F. e. M.Seiler, Les systèmes dispersés, agents de surface et émulsion, Paris: Galencia 5, 1983.

[16] U.Capelle, «Qu'est-ce qu'un détergent : La définition,» 23 decembre 2024. [En ligne]. Available: https://www.delcourt.fr/blog/Qu-est-ce-qu-un-detergent-la-definition-n186.

[17] J. Belloin, l'hygiene dans l'industrie alimentaire les produits et l'application de l'hygiene, rome, 1993.

[18] L. H. T. Taï, Détergents et produits de soin corporels, Paris: Dunod, 1999.

[19] STS Canada Inc, «Agents antimousse,» 2024. [En ligne]. Available: https://www.stscanadainc.com/agents-anti-mousse.html.

[20] E.Smulders, Laundry Detergents, Weinheim (ville du siège de Wiley-VCH): Wiley-VCH, 2002.

[21] M. H. A.Barel, Manuel de science et de technologie cosmétique, Boca Raton: CRC Press, 2005.

[22] M. S.Showell, «"Chapitre 19 ; 22",» chez *Handbook of Detergent Minors*, Milmort, Belgium , Colgate-Palmolive Research and Development, Inc..

[23] MaChimie.fr, «Les détergents : composition, fonctionnement et utilisations dans le nettoyage,» [En ligne]. Available: https://machimie.fr/les-detergents-composition-fonctionnement-et-utilisations-dans-le-nettoyage.

[24] O.Glemser, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. Sodium Carbonates, Wiley-VCH, Éd., Weinheim, 2000.

[25] G.Broz, Handbook of Detergents: Part A: Properties, C. Press, Éd., Boca Raton, 1999.

[26] M.Chizinski, «The Use of Sodium Bicarbonate in the Treatment of Acidosis in Sepsis: A Literature Update on a Long Term Debate.,» *Critical Care Research and Practice*, 2015.

[27] S. G. Bedekar, « Properties of sodium carbonate–sodium bicarbonate solutions,» *Journal of Applied Chemistry*, vol. 5(2), n° %172, p. 75, 2007.