

ETUDE PAR PLANS D'EXPERIENCES DE LA ROBUSTESSE D'UN PROCEDE DE PREPARATION DE SULFATE-AMIDE DES ACIDES GRAS DE L'HUILE DE GRIGNONS D'OLIVES

Fayçal RAIS^a, Amel KAMOUN^a, Moncef CHAABOUNI^{a*}, Magalie CLAEYS-BRUNO^b,
Roger PHAN TAN LUU^c, Michèle SERGENT^b

^a *Laboratoire de Chimie Industrielle, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax
Université de Sfax, BP W 3038 Sfax-Tunisie*

^b *Université Aix-Marseille, Institut des Sciences Moléculaires de Marseille, ISM2-UMR-CNRS-6263,
Equipe AD2EM, Campus St Jérôme, Service D 52, 13397 Marseille Cedex 20, France.*

^c *Société LPRAI, 40, boulevard Icard, 13010 Marseille, France*

(Reçu le 18 Avril 2011, accepté le 28 Juillet 2011)

RESUME : L'étude par plans d'expériences de la robustesse d'un procédé de préparation de sulfate amide des acides gras de l'huile de grignons d'olive a été conduite en deux étapes. Dans la première, nous avons appliqué un plan de criblage du type Plackett et Burman pour distinguer parmi onze facteurs jugés potentiellement influents ceux qui le sont effectivement. Dans la deuxième étape, nous avons réduit le domaine de variation des quatre facteurs qui se sont révélés influents et nous les avons considérés parmi 31 facteurs jugés susceptibles de perturber les performances du procédé en cas d'une fluctuation de leurs niveaux. L'étude de la robustesse du procédé a été alors effectuée par un plan d'expériences du type supersaturé à deux niveaux correspondant à la moitié d'une matrice d'Hadamard non géométrique à 36 lignes. La comparaison de la variance totale de la réponse de ce plan à celle de la répétabilité, a montré que le procédé n'est pas robuste face à de faibles fluctuations des niveaux de ses paramètres de marche. Une analyse détaillée des résultats a été conduite en utilisant des méthodes de régression multilinéaire. Elle a montré que cinq facteurs (rapport molaire SO₃/Ester, durée de l'amidation, débit de l'amide, concentration de l'agent de neutralisation, et la température d'amidation), parmi les 31 testés, restent actifs malgré leur faible domaine de variation et doivent être bien contrôlés lors de la mise en œuvre du procédé.

Mots clés : Robustesse, Plackett-Burman, plan supersaturé, sulfate amide d'acides gras, huile de grignons d'olive.

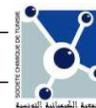
ABSTRACT: The study of the robustness of a process related to the preparation of sulfated amide of pomace oil fatty acids has been carried out in two steps. First, we performed a Plackett - Burman screening design to select from eleven potentially influential factors those which are really influent. Second, we reduced the variation domain of the four significant factors resulted from the Plackett - Burman design and considered them among the 31 parameters which may disturb the process efficiency if little variations of their levels occur when performing the reactions. The study of the process robustness has been then carried out by applying a two-level supersaturated design related to a half fraction of a 36-experiment Hadamard matrix. The total variance of the response in this design, compared to the repeatability variance showed that the process is affected by the deliberate small variations in its parameters. Multiple regression methods namely ridge regression, stepwise selection procedure, and all-subset regressions were used to analyze the supersaturated design data. Results indicated that five factors, namely, molar ratio SO₃/Ester, amidation time, amide addition rate, alkali concentration, and amidation temperature, remain active despite the decrease of their variation domain and thus they must be well controlled when performing the process.

Key words: Robustness, Plackett-Burman, supersaturated design, sulphate amide of fatty acids, olive pomace oil.

INTRODUCTION

Nous avons déjà décrit une méthode de préparation de sulfate amide des acides gras de l'huile de grignons d'olive [1] comportant les étapes suivantes : saponification de l'huile de grignons d'olive, hydrolyse, estérification, amidation et sulfatation. Les sulfate-amides obtenus sont des

* correspondant, e-mail: chabmoncef@yahoo.fr



tensioactifs à haute valeur ajoutée destinés à être utilisés comme matière active pour certains produits cosmétiques et surtout comme agent dispersant pour les savons de calcium [2]. Nous avons en particulier mentionné que l'utilisation de l'huile de grignons d'olives permet de conduire la dernière étape du procédé, à savoir la sulfatation de l'amide, sans utilisation de solvant, comme le préconise la littérature [3]. Ce résultat a été expliqué par le fait que les amides préparés, à partir d'une telle matière première, forment un mélange eutectique. Nous avons encore montré que le rendement de la sulfatation peut dépasser les 100% car plus d'une mole de sulfate peuvent se greffer sur une mole de diéthanolamide d'acide gras.

L'existence d'un nombre important de facteurs influençant le procédé a conduit à une fluctuation importante du rendement en sulfate amide allant de 40 à 130%. Les produits correspondant à des rendements peu élevés présentent des propriétés tensioactives et dispersantes pour le savon de calcium médiocres dues à la présence de fortes teneurs en sulfates et en diéthanolamine libres. En conséquence, nous avons cherché à atteindre deux objectifs. Le premier est de trouver des conditions opératoires permettant d'obtenir des rendements élevés de la réaction. Le deuxième est d'étudier la robustesse du procédé à l'échelle laboratoire avant son application à l'échelle industrielle. Rappelons que la robustesse d'un procédé est sa capacité à rester stable face à de faibles variations des conditions expérimentales (variations de l'ordre de celles produites accidentellement lors de sa mise en application) [4]. Cette étude de robustesse a été réalisée en mettant en œuvre la méthodologie des plans d'expériences [5-6]. Plus précisément, nous avons appliqué successivement un plan de Plackett et Burman [5,7-9] pour cribler onze facteurs jugés comme étant potentiellement actifs et un plan supersaturé [5,9-13] à trente et un facteurs pour tester la robustesse proprement dite du procédé.

PARTIE EXPERIMENTALE

1- Préparation

Le point de départ du procédé conçu et mis en œuvre est l'huile de grignons d'olives. Cette matière première subit les transformations chimiques suivantes avant de conduire aux sulfate-amides des acides gras de l'huile de grignons d'olives [1] :

- Saponification : le procédé marseillais comportant des opérations d'empâtage, de relargage et de lavage a été appliqué en utilisant deux qualités d'huile de grignons d'olives pour préparer deux types de savon (savon vert et savon blanc).
- Hydrolyse des savons obtenus, en présence d'acide phosphorique ou sulfurique, pour conduire aux acides gras de l'huile de grignons d'olives.
- Estérification des acides gras : réalisée avec du méthanol en présence de H_2SO_4 comme catalyseur.
- Amidation : effectuée par addition des esters méthyliques des acides gras obtenus sur la diéthanolamine en présence de méthanoate de sodium comme catalyseur.
- Sulfatation des diéthanolamides des acides gras : réalisée, sans solvant organique, en utilisant l'oléum à 25% en SO_3 ou l'acide chlorosulfonique comme agent de sulfatation.
- Neutralisation : au moyen d'une solution de NaOH ou de KOH.

2- Analyse

Les produits obtenus ont été analysés par voies chimiques et physicochimiques. Nous avons essentiellement déterminé :

- la composition de l'huile de grignons d'olives par CPG,
- la teneur en eau par la méthode de Karl Fischer,
- le pourcentage en diéthanolamine libre par titrage à l'acide chlorhydrique dans l'isopropanol en présence de bleu de bromophénol comme indicateur coloré,
- la composition en amide et en sulfate amide par HPLC
- le taux de sulfate libre par titrage avec une solution de nitrate de plomb en présence de la dithizone comme indicateur coloré.

- la pureté du produit par FTIR et par RMN du ^{13}C et ^1H . L'analyse par FTIR est qualitative, réalisée sur un film très fin déposé sur une pastille en KBr.

METHODOLOGIE

1- Les différentes étapes de l'étude de la robustesse

La mise en œuvre de ce procédé de préparation des sulfates de diéthanolamide a permis de montrer que le rendement de la réaction globale de synthèse est très variable (entre 40 et 130%) selon les conditions expérimentales appliquées [1]. Rappelons que les rendements de sulfatation (exprimé en nombre de moles de sulfates liés par rapport au nombre de moles d'esters de départ) peuvent être supérieurs à 100% lorsqu'on obtient, en plus des produits de mono sulfatation, des produits de disulfatation (substitution des deux groupements hydroxyles de la diéthanolamine grêfée par des groupements sulfates). Nous avons cherché, en conséquence, à déterminer les niveaux des facteurs qui assurent à la fois une valeur élevée du rendement et une robustesse du procédé (stabilité du rendement). Cet objectif a été atteint en appliquant la méthodologie des plans d'expérience selon la démarche suivante :

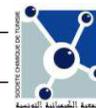
- on a commencé par recenser l'ensemble des facteurs susceptibles d'influencer les performances du procédé. Trente deux facteurs ont été sélectionnés. Les essais préliminaires [1] ont permis de les séparer, d'une manière intuitive, en deux lots. Le premier, comporte 11 facteurs qu'on a jugés probablement influents. Le deuxième lot, est constitué des 21 facteurs restants pour lesquels on a supposé que la probabilité d'être actifs est très faible.
- on a appliqué un plan de criblage de Plackett et Burman pour le premier lot de facteurs afin de distinguer ceux qui sont réellement influents. Les résultats obtenus, ont permis de redéfinir les domaines de variation des facteurs de ce premier lot qui se sont révélés influents en envisageant pour chacun d'eux, de plus petites variations autour de son meilleur niveau.
- On a réuni ensuite l'ensemble des facteurs du premier lot (les facteurs influents étant dans leur nouvelle configuration) avec les 21 facteurs du deuxième lot pour tester la robustesse du procédé au moyen d'un plan supersaturé. Les domaines de variation des niveaux des 21 facteurs du deuxième lot ont été choisis suffisamment réduits pour simuler des variations accidentelles qui pourraient survenir au cours de l'application du procédé.

Avant de développer les résultats obtenus, nous rappelons, dans les deux paragraphes suivants, quelques données spécifiques aux plans de Plackett-Burman et supersaturés.

2- Plan de Plackett et Burman

Les plans d'expériences de criblage de Plackett et Burman permettent d'estimer les effets principaux ou "poids" de k facteurs sur une propriété donnée (réponse) afin de distinguer les facteurs réellement influents. Ces plans utilisent comme matrices d'expériences, les matrices orthogonales d'Hadamard notées $2^k/N_H$. Ces matrices n'existent que pour un nombre de lignes N_H multiple de 4, et permettent d'étudier un nombre de facteurs $k \leq N_H - 1$ prenant chacun deux niveaux. Ces derniers, désignés par $U_j(\text{inf.})$ et $U_j(\text{sup.})$ pour la variable naturelle U_j , prennent les valeurs -1 (notée -) et +1 (notée +) respectivement pour la variable codée correspondante X_j [5,8].

Les matrices d'expériences d'Hadamard s'obtiennent par une permutation circulaire d'une série de niveaux + et - donnée dans la littérature [7] sous forme d'une ligne. Pour la matrice d'Hadamard à 12 lignes, mise en œuvre dans le cadre de ce travail, cette série est la suivante : + + - + + + - - - + -. La matrice d'expériences $2^{11}/12$, obtenue en effectuant une permutation circulaire de ces niveaux de gauche vers la droite et en ajoutant une dernière ligne constituée uniquement de signes - est donnée dans le tableau I. Notons que cette matrice est dite non géométrique car le nombre d'expériences N_H n'est pas une puissance de 2.



Dans le cas d'une étude de criblage, c'est à dire une étude ayant pour but d'estimer le "poids" de chacune des variables étudiées, on suppose a priori que les effets sont totalement additifs. Ceci implique que la relation entre les réponses mesurées et les variables a la forme d'un modèle polynomial du 1^{er} degré qui néglige toutes les interactions entre les facteurs. Pour 11 facteurs, le modèle s'écrit :

$$\hat{y} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_5X_5 + b_6X_6 + b_7X_7 + b_8X_8 + b_9X_9 + b_{10}X_{10} + b_{11}X_{11}$$

où :

\hat{y} : réponse estimée ;

b_0 représente la constante du modèle et b_j les effets des facteurs ;

Les effets des facteurs b_j sont déterminés par la méthode des moindres carrés à partir de la relation suivante :

$$b_j = \frac{\sum_{i=1}^{N_H} y_i X_{ij}}{\sum_{i=1}^{N_H} X_{ij}^2}$$

Les effets significatifs sont choisis sur la base de tests statistiques de signification classiques (test de Student [5,8,9]).

Tableau I : Matrice d'expériences de Plackett et Burman ($2^{11}/12$)

N° Exp.	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁	Rendement*
1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	76
2	-1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	80
3	1	-1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	106
4	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	97
5	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	1	-1	140
6	-1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	1	86
7	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	92
8	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	134
9	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	96
10	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	88
11	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	91
12	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	73

* : nombre de moles de sulfates par rapport à 100 moles d'esters de départ

3- Plan Supersaturé

Les plans supersaturés à deux niveaux sont utilisés pour le criblage d'un nombre élevé de facteurs. Ils sont caractérisés par le fait que le nombre de facteurs (k) étudié est supérieur au nombre d'expériences (N) réalisé. Leur application est basée sur l'exploitation des deux hypothèses suivantes :

- Le nombre de facteurs effectivement actifs est probablement très faible (effet de rareté ou *sparsity effect*) [10] ;
- Les effets des interactions sont probablement très faibles ;

Plusieurs méthodes de construction des matrices d'expériences des plans supersaturés à deux niveaux ont été proposées dans la littérature [9]. La méthode la plus connue est celle proposée par Lin [10]. Elle consiste à considérer au départ une matrice d'Hadamard non géométrique. On sélectionne ensuite l'une des colonnes de la matrice (par exemple la dernière colonne) qu'on désigne par "branching" colonne. On considère enfin le groupe d'expériences où le facteur de la

"branching" colonne est au niveau (-) pour constituer une sous-matrice renfermant $N_H/2$ expériences qu'on désigne par matrice supersaturée (-). De la même manière, le groupe d'expériences où le facteur de la "branching" colonne est au niveau (+) constitue la matrice supersaturée (+). Chacune des deux matrices supersaturées ainsi obtenues permet d'étudier jusqu'à (N_H-2) facteurs en réalisant seulement $N_H/2$ expériences.

Dans le cadre de cette étude, nous avons cherché à étudier, via une matrice de criblage supersaturée, la robustesse du procédé en considérant 31 facteurs, prenant chacun deux niveaux distincts. Compte tenu du nombre de facteurs intervenant dans le cas de cette étude, nous avons utilisé la matrice d'Hadamard non géométrique à 36 lignes et la dernière colonne comme "branching" colonne, pour obtenir la matrice du plan supersaturé (-) à 18 lignes $2^{34}/18$. En ne considérant que les 31 premières colonnes de cette matrice, nous obtenons la matrice supersaturée $2^{31}/18$, mise en œuvre au cours de ce travail (Tableau II).

Comme dans le cas du plan de Plackett et Burman, le modèle mathématique associé à un plan supersaturé à deux niveaux est du type polynomial additif qui s'écrit :

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j X_j$$

L'estimation des coefficients du modèle nécessite dans ce cas le recours à différentes méthodes de la régression multilinéaire telles que : la régression ridge, la procédure de sélection pas à pas (stepwise), et la régression de tous les sous ensembles (all subset regression) [11-14].

Tableau II : Matrice d'expérience supersaturée $2^{31}/18$

N°	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄	X ₁₅	X ₁₆	X ₁₇	X ₁₈	X ₁₉	X ₂₀	X ₂₁	X ₂₂	X ₂₃	X ₂₄	X ₂₅	X ₂₆	X ₂₇	X ₂₈	X ₂₉	X ₃₀	X ₃₁	Rendement*
1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	76.2
2	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	82.6
3	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	99.4
4	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	80.5
5	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	103.5
6	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	92.1
7	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	73.8
8	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	89.8
9	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	1	1	1	100.7
10	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	59.8
11	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	62.8
12	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	95.0
13	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	74.9
14	-1	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	84.4
15	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	86.7
16	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	58.3
17	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	71.1
18	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	64.8

* : nombre de moles de sulfates par rapport à 100 moles d'esters de départ

Notons en fin que l'analyse des résultats des deux plans d'expériences mis en œuvre a été effectuée à l'aide du logiciel NemrodW [15].

RESULTATS ET DISCUSSION

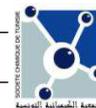
1- Application du plan de Plackett et Burman

1-1- Données du plan de Plackett et Burman

Les onze facteurs susceptibles d'avoir une influence sur la conduite du procédé de préparation des sulfates de diéthanolamide des acides gras de l'huile de grignons d'olives et les niveaux qui leurs ont été attribués sont indiqués dans le tableau III.

Tableau III : Conditions expérimentales du plan d'expériences de Plackett et Burman

	Facteurs	Niveau (-)	Niveau (+)
U ₁	Durée Hydrolyse (h)	1	1,5
U ₂	Température estérification (°C)	115	125
U ₃	Durée estérification (h)	3	5



U ₄	Température amidation (°C)	120	140
U ₅	Durée amidation (h)	10	12
U ₆	methanoate de sodium(%)	0.25	0.50
U ₇	Amine / ester	1.2	1.6
U ₈	Réactif sulfatation	Oléum	Acide chlorosulfonique
U ₉	SO ₃ / Ester	1.5	2.0
U ₁₀	Température sulfatation (°C)	5	15
U ₁₁	Durée sulfatation (h)	2	3

Les conditions opératoires des 12 expériences réalisées sont obtenues en remplaçant dans la matrice d'expériences (Tableau I) les niveaux des variables codées par ceux des variables naturelles. Les rendements de la réaction globale de préparation des sulfate-amides (moles de SO₄ fixés / 100 moles d'ester de départ) sont indiqués dans la dernière colonne du tableau I. Notons que les expériences N° 1, 5, 8 et 12 ont été répliquées chacune deux fois. Les valeurs indiquées dans le tableau 1 représentent les moyennes des deux essais.

1-2- Exploitation des résultats

Les effets des facteurs, estimés par la méthode des moindres carrés (équation 1), sont présentés dans le tableau IV.

Tableau IV : Estimation des effets des facteurs du plan de Plackett et Burman

Nom	Coefficient	Ecart-type (σ_b)	$t_{\text{exp.}} = \frac{b_j}{\sigma_b}$	Test de signification
b ₀	96,6	2,4	40,28	***
b ₁	2,6	2,4	1,08	N.S.
b ₂	-1,4	2,4	-0,59	N.S.
b ₃	3,6	2,4	1,49	N.S.
b ₄	-5,9	2,4	-2,47	N.S.
b ₅	-0,6	2,4	-0,24	N.S.
b ₆	7,1	2,4	2,95	*
b ₇	-3,8	2,4	-1,56	N.S.
b ₈	12,9	2,4	5,39	**
b ₉	10,8	2,4	4,48	*
b ₁₀	-0,3	2,4	-0,10	N.S.
b ₁₁	-1,4	2,4	-0,59	N.S.

$t_{\text{exp.}}$: valeur expérimentale du rapport de Student

N.S. : non significatif au niveau de confiance 95%

* : significatif au niveau de confiance 95%

** : significatif au niveau de confiance 99%

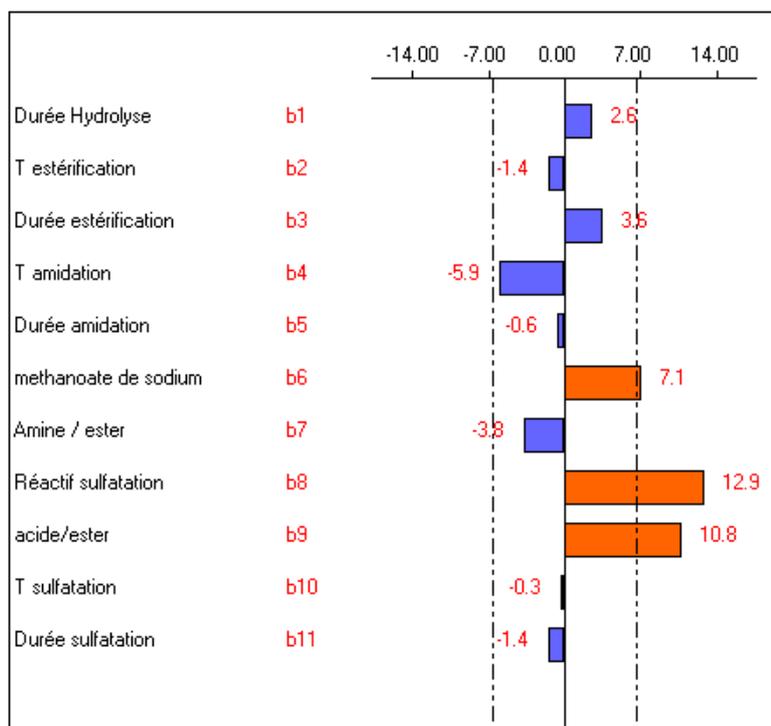
*** : significatif au niveau de confiance 99,9%

Les valeurs des réponses relatives aux expériences répliquées (1, 5, 8 et 12) ont permis d'estimer la variance expérimentale (appelée aussi de répétabilité) avec 4 degrés de libertés (Tableau V). Les résultats obtenus ont permis d'estimer les écarts types (σ_b) des coefficients [15] et de distinguer au moyen du test t de Student les effets des facteurs statistiquement significatifs au niveau de confiance 95% (Tableau IV).

Tableau V : Résultats des points répétés

N° expérience	1 ^{er} essai	2 ^{ème} essai	Moyenne des réponses	Variance	Degrés de liberté (ddl)
1	74	78	76,0	8,0	1
5	141	139	140,0	2,0	1
8	123	145	134,0	242,0	1
12	69	76	72,5	24,5	1

La représentation graphique des effets des facteurs est illustrée par le diagramme des effets indiqué sur la figure 1. En considérant l'intervalle de confiance des valeurs des coefficients (délimité par les deux lignes verticales en pointillés) on peut affirmer qu'au plus quatre facteurs sont actifs sur le rendement de la réaction. Il s'agit de pourcentage du catalyseur d'amidation (effet positif), de la nature de l'agent de sulfatation (l'acide chlorosulfonique est meilleur que l'oléum), du rapport molaire SO₃/ester (effet positif) et à un degré moindre de la température d'amidation (effet négatif).

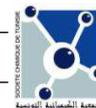

Figure 1 : Représentation graphique des effets des facteurs sur le rendement de la réaction

En conséquence, pour évaluer la robustesse du procédé par la mise en œuvre d'un plan supersaturé, nous devons, d'une part, fixer la nature du réactif de sulfatation et d'autre part, réduire le domaine de variation des trois facteurs quantitatifs en se rapprochant de leur niveau favorable.

Bien que les résultats de cette étude montrent que l'acide chlorosulfonique est un meilleur agent de sulfatation que l'oléum, nous avons choisi ce dernier pour la suite des essais compte tenu de sa disponibilité sur le marché Tunisien.

Le nouveau domaine de variation choisi pour ces facteurs en vue de conduire l'étude de la robustesse du procédé est :

- Réactif sulfatation : oléum



- Rapport molaire SO₃/ester : 1.8-2 au lieu de 1.5-2
- % catalyseur d'amidation (méthanoate de sodium) : 0.4-0.5 % au lieu de 0.25-0.5
- Température d'amidation : 120-130°C au lieu de 120-140°

2- Application du plan Supersaturé

Après avoir choisi la nature de l'agent de sulfatation, 31 facteurs ont été considérés pour étudier la robustesse du procédé via la mise en œuvre d'un plan supersaturé. Les deux niveaux attribués à chacun des 31 facteurs sont indiqués dans le Tableau VI.

Tableau VI : Domaine Expérimental

	Facteur	Unité	Niveau (-1)	Niveau (+1)
U ₁	Qualité du savon		1	2
U ₂	Nature de l'acide minéral		H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄
U ₃	Concentration de l'acide	%	75	85
U ₄	Température d'hydrolyse	°C	75	85
U ₅	Durée de l'hydrolyse	min	60	90
U ₆	Agent de relargage		sans NaCl	avec NaCl
U ₇	Température de lavage	°C	70	95
U ₈	Nombre de lavages		2	3
U ₉	Température d'estérification	°C	115	125
U ₁₀	Durée d'estérification	h	3	5
U ₁₁	Mode d'introduction du catalyseur		après 15 min	dès le début
U ₁₂	% du catalyseur	%	0.2	0.4
U ₁₃	Rapport massique MeOH / acide	%	0,88	1.2
U ₁₄	Qualité de MeOH		Absolu	HPLC
U ₁₅	Débit de MeOH	ml/min	0,3	0,5
U ₁₆	Vitesse d'agitation	tr/min	200	400
U ₁₇	Environnement de la réaction		air	azote
U ₁₈	Température d'amidation	°C	120	130
U ₁₉	Durée d'amidation	h	10	12
U ₂₀	Méthanoate de sodium	%	0,4	0,5
U ₂₁	Rapport amine/ester		1,2	1,6
U ₂₂	Mode d'introduction de l'amine		dès le début	après 15 min
U ₂₃	Vitesse d'agitation	tr/min	200	400
U ₂₄	Rapport molaire SO ₃ / Ester		1,8	2
U ₂₅	Température de sulfatation	°C	5	15
U ₂₆	Durée de sulfatation	h	2	3
U ₂₇	Débit de l'amide	g/min	0,667	0,333
U ₂₈	Réactif de neutralisation		NaOH	KOH
U ₂₉	Concentration de la base	%	20	30
U ₃₀	Température de neutralisation	°C	5	15
U ₃₁	Durée de neutralisation	min	30	60

Les rendements obtenus à partir des 18 expériences réalisées selon la matrice du plan supersaturé indiqué au tableau II sont consignés dans la dernière colonne de ce tableau. L'analyse des résultats a été réalisée en adoptant une démarche séquentielle en quatre étapes, décrite par Lu et Wu [16] et améliorée par Phan-Tan-Luu et al. [11].

Dans la première étape, on utilise la méthode de la régression ridge, pour obtenir une estimation "biaisée" des "poids" des 31 facteurs (ensemble F), permettant d'effectuer un pré-classement selon un diagramme de Pareto (Figure 2). On extrait 70% des facteurs les plus influents de F pour constituer le sous-ensemble F_1 . On appelle \bar{F}_1 , le complément de F_1 dans F.

Dans la deuxième étape, on utilise les procédures de la régression pas à pas et la régression de tous les sous-ensembles sur F_1 pour extraire les facteurs les plus influents constituant un sous-ensemble F_2 .



Figure 2 : Pré-classement selon Pareto des effets des 31 facteurs

Dans la troisième étape, on regroupe les sous-ensembles F_2 et \bar{F}_1 pour constituer un ensemble F_3 . On applique de nouveau les procédures de sélection pas à pas et la régression de tous les sous-ensembles à F_3 pour obtenir tous les facteurs réellement actifs. Ces derniers, au nombre de 10, constituent l'ensemble F_4 .

Dans la dernière étape, afin de réaliser une analyse plus fine des effets des facteurs du dernier sous-ensemble sélectionné F_4 , nous avons projeté ces variables dans un sous-espace à 10 dimensions et réalisé une analyse avec les outils classiques des plans d'expériences. Dans ces conditions, les coefficients du modèle sont estimés par la méthode des moindres carrés. Les résultats obtenus sont illustrés par l'équation du modèle mathématique suivante et par le diagramme des effets (Figure 3).

$$\hat{y} = 78.7 + 2.3 X_{13} + 3.6 X_{18} + 5.3 X_{19} - 2.3 X_{20} + 5.8 X_{24} - 5.1 X_{27} - 4.5 X_{28} + 4.4 X_{29} + 2.6 X_{30}$$

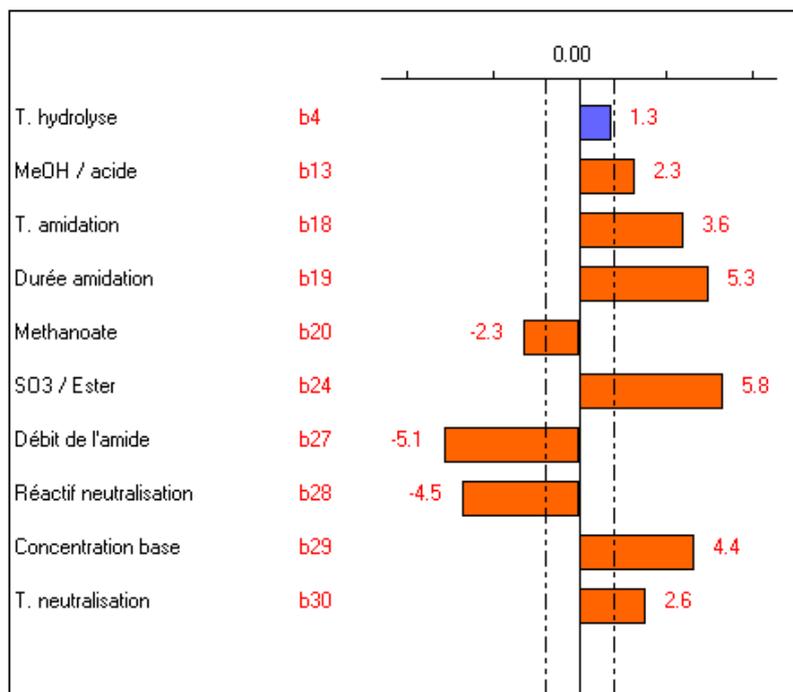


Figure 3: Diagramme des effets des facteurs retenus à la dernière étape de la procédure de sélection

L'analyse des résultats obtenus permet de distinguer parmi les 31 facteurs étudiés :

- 6 facteurs qui apparaissent comme fortement influents, à savoir :
 - U_{24} : Rapport molaire SO_3 / Ester (effet positif)
 - U_{19} : Durée de la réaction d'amidation (effet positif)
 - U_{27} : Débit d'addition de l'amide (effet négatif)
 - U_{28} : Nature du réactif de neutralisation (NaOH est meilleur)
 - U_{29} : Concentration du réactif de neutralisation (effet positif)
 - U_{18} : Température d'amidation (effet positif)
- 3 facteurs qui apparaissent beaucoup moins influents à savoir :
 - U_{30} : Température de la réaction de neutralisation (effet positif)
 - U_{13} : % MeOH lors de l'estérification (effet positif)
 - U_{20} : % catalyseur de l'amidation (méthanoate de sodium) (effet positif)

3- Discussion

L'analyse de l'ensemble des résultats obtenus à partir des deux plans de criblage réalisés en vue d'étudier la robustesse du procédé de synthèse est conduite en considérant la variance globale de la réponse comme critère d'évaluation. Cette méthode, proposée par Vander Heyden et al. [17],

suggère de vérifier que la variance globale de la réponse dans le plan supersaturé reste inférieure à une variance de référence définie comme étant la limite tolérée au-delà de laquelle le procédé est jugé non robuste. Cette variance de référence a été choisie comme étant celle estimée à partir de la replication des expériences numérotées 1, 5, 8 et 12 du plan de Plackett et Burman et désignée par variance de répétabilité (Tableaux V et VII).

Tableau VII : Analyse de la variance

Source de variation	$\sum (y_i - \bar{y})^2$	ddl	Variance
Variance totale de la réponse du plan de Plackett et Burman	4867	11	442
Variance totale de la réponse du plan supersaturé (agent de neutralisation : NaOH)	1471	8	184
Variance totale de la réponse du plan supersaturé (agent de neutralisation : KOH)	1241	8	155
Variance de répétabilité estimée par la replication des expériences 1, 5, 8 et 12 du plan de Plackett et Burman	275	4	69

y_i : réponse mesurée à la $i^{\text{ème}}$ expérience ;

\bar{y} : moyenne des réponses mesurées.

Etant donné que le facteur U_{28} , réactif de neutralisation, est qualitatif, l'étude de la robustesse du procédé est conduite en considérant séparément les deux modes de neutralisation du produit (avec NaOH ou KOH). Les estimations de la variance globale de la réponse relative au plan de Plackett et Burman, au plan supersaturé avec les deux modes de neutralisation et de la répétabilité sont indiquées au tableau VII.

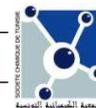
L'examen des valeurs obtenues montre clairement que les fluctuations du rendement de la réaction ont été atténuées en passant du plan de Plackett et Burman au plan supersaturé pour les deux modes de neutralisation. Les deux variances relatives au deux parties du plan supersaturé sont comparables mais sont relativement élevées comparées à celle de la répétabilité. Dans ces conditions, il est difficile de considérer le procédé comme étant robuste.

Pour fixer les conditions assurant le minimum de fluctuation du procédé et le maximum de rendement, on peut se baser sur les valeurs des coefficients traduisant les effets des facteurs estimés par la méthode de régression multilinéaire.

On choisit NaOH comme réactif de neutralisation car il lui correspond un rendement moyen de la réaction égal à 87% contre 70% pour KOH. Nous avons en effet estimé que le rendement ne peut être inférieur à 80% pour que le produit ait effectivement les propriétés d'un agent dispersant pour le savon de calcium. Les faibles rendements traduisent une forte teneur de sulfate libre dans le produit.

Les cinq effets significatifs mis en évidence lors de l'étape « projection » permettent de choisir les conditions opératoires suivantes :

- un rapport molaire SO_3 / Ester égal à 2 : niveau moyen de U_{24} pour éviter un excès de sulfate libre dans le produit ;
- un débit d'addition d'amide inférieur ou égal à 0,333g/min : niveau inférieur de U_{27} car, il a un effet négatif sur le rendement ;
- une durée de la réaction d'amidation égale à 12h : niveau moyen de U_{19} pour réduire le coût de la préparation ;
- une concentration massique de la soude égale à 20% : niveau supérieur de U_{29} car il a un effet positif ;
- une température de la réaction d'amidation égale à 130°C : niveau supérieur de U_{18} .



Il est à noter, que cette méthode de choix des conditions opératoires n'est pas très rigoureuse dans la mesure où les valeurs estimées des coefficients ne traduisent pas réellement les effets purs des facteurs correspondants mais plutôt des alias (les effets principaux des facteurs et leurs interactions sont concomitants) [17].

CONCLUSION

Nous avons cherché à tester la robustesse du procédé de préparation de sulfate-amide des acides gras de l'huile de grignons d'olive, c'est à dire à déterminer si de faibles changements des conditions opératoires influent sur la conduite du procédé et par conséquent sur la qualité du produit. A cette fin, nous avons appliqué la méthodologie des plans d'expériences en réalisant deux plans de criblage. Le premier, du type Plackett et Burman, a permis de mettre en évidence l'influence statistiquement significative de 4 facteurs parmi 11 considérés au début comme étant potentiellement actifs.

Le deuxième plan du type supersaturé a permis de distinguer parmi tous les 31 facteurs recensés, 5 facteurs ayant une influence significative sur le rendement de la réaction globale. La comparaison des variances globales du rendement avec celle de la répétabilité a montré la non robustesse du procédé. Ceci implique qu'un contrôle strict, des niveaux des facteurs influents, s'impose lors de la mise en œuvre du procédé. Plus particulièrement, le facteur « débit de l'amide », compte tenu de son effet négatif élevé, pourrait être responsable d'une chute importante du rendement de la réaction. L'estimation des effets des facteurs à partir du plan supersaturé a aussi permis de fixer les meilleures conditions assurant le maximum du rendement global de la réaction de synthèse.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F. Rais, R. Baati, N. Damak, A. Kamoun, M. Chaabouni, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2008**, 85, 869-877.
- [2] M. Linfield, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1978**, 55, 87-92.
- [3] R. G. Bistline, W. R. Noble, F. D. Smith, W. M. Linfield, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1977**, 54, 371-374
- [4] Y. Vander Heyden, D. L. Massart, *Review of the use of robustness and ruggedness in analytical chemistry*, pp. 79-147 in *Robustness of analytical chemical methods and pharmaceutical technological products*, M.W.B. Hendriks, J.H. de Boer, A.K. Smilde (Editeurs), Elsevier, Amsterdam, **1996**.
- [5] A. Kamoun, M. M. Chaabouni et H. F. Ayedi, *Plans d'expériences et traitements de surface : Etude quantitative des effets et interactions*. [M 1 428], in *Techniques de l'Ingénieurs*, Base documentaire « Matériaux » **2011**.
- [6] A. Kamoun, M. M. Chaabouni et H. F. Ayedi, *Plans d'expériences et traitements de surface : Méthodologie des surfaces de réponses*. [M 1 429], in *Techniques de l'Ingénieurs*, Base documentaire « Matériaux » **2011**.
- [7] R. L. Plackett, J. P. Burman, *Biometrika*, **1943**, 33, 305-325.
- [8] J. Goupy, Introduction aux plans d'expériences, 4ème édition, Dunod, Paris, **2009**.
- [9] R. Cela, R. Phan-Tan-Luu, M. Claeys-Bruno, *Screening Strategies*, Chapter 1.10. pp. 251-300 in *Comprehensive Chemometrics*, S.D. Brown, R. Tauler, B. Walczak, (Editeurs), Elsevier, Amsterdam, **2009**.
- [10] D. K. J. Lin, *Technometrics*, **1993**, 35, 28-31.
- [11] M. Claeys-Bruno, M. Dobrijevic, R. Phan-Tan-Luu, M. Sergent, *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, **2009**, 95, 86-93.
- [12] B. Dejaegher, Y. Vander Heyden, *Analytical Bioanalytical Chemistry*, **2008**, 390, 1227-1240.
- [13] S. Yamada, *Quality Engineering*, **2004**, 16, 4, 501-513.
- [14] F. Rais, A. Kamoun, M. Chaabouni, M. Claeys-Bruno, R. Phan-Tan-Luu, M. Sergent, *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, **2009**, 99, 71-78.
- [15] D. Mathieu, J. Nony, R. Phan-Tan-Luu, NEMROD-W software version 2000, LPRAI, **2006**, Marseille, France.
- [16] X. Lu, X. Wu, *J. Qual. Tech.* **2004**, 36, 4, 392-399.
- [17] Y. Vander Heyden, S. Kuttatharmmakul, J. Smeyers-Verbeke, D. L. Massart, *Anal. Chem.* **2000**, 72, 2869-2874