

FORMULATION D'UN DÉTERGENT LIQUIDE : OPTIMISATION

M. MOUSSAOUI, L. SACI, T. AHMED-ZAÏD, C.E. CHITOUR

*Département de génie chimique, École nationale polytechnique,
10, avenue Pasteur, El-Harrach, Alger, Algérie*

(Soumis en novembre 1994, accepté en novembre 1995)

RESUME

Le modèle expérimental de PLACKETT BURMAN est appliqué à la formulation d'un détergent liquide à cinq composés, afin de déterminer les composés qui affectent les différentes propriétés de la formulation.

L'analyse de régression et la programmation linéaire sont ensuite appliquées aux résultats en vue d'obtenir une formule optimale (rapport qualité/prix optimal).

ABSTRACT

Plackett-Burman experimental design is applied to a five-component dishwasher liquid detergent formulation to determine which components affect five different properties of the formulation.

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

I. INTRODUCTION.

La question que se pose toujours celui qui vient de mettre au point une formulation d'un détergent est la suivante: " Ma formule correspond-t-elle au meilleur rapport qualité/prix pouvant être obtenu avec les ingrédients utilisés?" En d'autres termes, existe-t-il d'autres façons (plus astucieuses) de combiner les produits de manière à optimiser ce rapport?

Pour répondre à ce genre de question, le fabricant est généralement tenté de procéder par approximations successives, guidé avant tout par l'expérience, l'empirisme, le flair, etc. En réalité, une telle démarche a souvent fort peu de chance d'aboutir dès lors qu'il s'agit d'un système à plusieurs composants. Les formules classiques d'un détergent liquide, pour donner un exemple approprié, comporte souvent plus d'une dizaine de composés différents. Quelques-uns parmi eux (tableau I), comme les azurants optiques, les colorants, les parfums, sont plus utiles pour la publicité que pour l'efficacité du lavage. Les autres, c'est à dire une grande majorité, jouent un rôle plus ou moins important dans l'efficacité du produit final.

Dans le présent travail, nous avons d'une part, évalué l'influence de certains composés (les plus importants), sur les diverses propriétés recherchées du produit, et d'autre part cherché la composition la plus économique mais qui respecte au mieux la qualité exigée.

Les propriétés physico-chimiques d'un détergent dépendent d'une manière souvent complexe de sa composition. Pour simplifier le problème, nous avons considéré des variations linéaires entre la propriété et la composition, en choisissant des intervalles de variation suffisamment petits de la composition, autour des valeurs moyennes recommandées. Dans ces conditions, l'erreur généralement commise dans l'approximation de la propriété reste acceptable.

TABLEAU I: CONTENU HABITUEL D'UN DETERGENT LIQUIDE

Groupe de composants	Exemples de composés
Substances tensio-actives	Alkylarylsulfonates , alcools sulfate
Contrôleurs de mousse	Savons, silicones
Renforçateurs de mousse	Alcanolamides d'acide gras
Hydrotropes	xylènesulfonate, urée
Agents antiredéposition	Hydroxyéthyl-cellulose
Agents séquestrants	Acides amino-carboxyliques
Azurants optiques	Stylbènes
Agents de viscosité	Chlorure de sodium
Enzymes	Protéases, amylases
Conservateur	Formaline
Parfums, colorants	

II. PLANS D'EXPERIENCES DE PLACKETT-BURMAN.

Afin d'établir les diverses relations propriétés-composition, nous avons opté pour un plan d'expériences dit de PLACKETT-BURMAN à deux niveaux. Cette méthode permet, moyennant un nombre réduit d'expériences, d'évaluer globalement l'effet de chaque composé ou groupe de composés, sur les propriétés du mélange. Ainsi, le plan de PLACKETT-BURMAN à deux niveaux permet d'estimer les effets de k composés en $(k+1)$ expériences. Cette méthode dispense donc d'un plan factoriel d'expériences et permet ainsi une économie de temps et de réactifs. Cette méthode a par ailleurs connu un champ d'application très étendu, allant de la mise au point de catalyseurs à la formulation de peintures [1,5].

Dans le tableau II ci-après, nous donnons un exemple d'étude d'un système soumis à l'action de sept paramètres ($k=7$) à deux niveaux codés (-) et (+) en huit $(k+1)$ expériences. La première ligne de la matrice de ce modèle est donnée par la table des plans d'expériences de PLACKETT-BURMAN [6].

TABEAU II : MATRICE DU MODELE DE PLACKETT-BURMAN A HUIT EXPERIENCES.

ESSAI	VARIABLES INDEPENDANTES						
	A	B	C	D	E	F	G
1	+	+	+	-	+	-	-
2	+	+	-	+	-	-	+
3	+	-	+	-	-	+	+
4	-	+	-	-	+	+	+
5	+	-	-	+	+	+	-
6	-	-	+	+	+	-	+
7	-	+	+	+	-	+	-
8	-	-	-	-	-	-	-

Le signe (-) correspond au niveau inférieur que prend la variable et le signe (+) au niveau supérieur. La matrice du modèle de Plackett-Burman est générée par la permutation cyclique à gauche de la première ligne six fois puis on ajoute une ligne de signes (-).

III. DETERMINATION DES RELATIONS PROPRIETES-COMPOSITION.

Dans une première étape, nous avons évalué l'influence de cinq composés principaux:

- le dodécylbenzène sulfonate de sodium (LABSNa);
- le lauryléthersulfate de sodium (LESNA);
- le diéthanolamide d'acide gras de coco (CDEA);
- l'urée et
- le toluène sulfonate de sodium (TSS)

sur six propriétés:

- le pouvoir moussant (PM);
- la stabilité de la mousse (SM);
- l'alcalinité (ALC);
- le pouvoir détergent vis à vis des surfaces lisses (PDVSL);
- l'indice de trouble (IT) et
- la viscosité cinématique (VISC).

Pour chaque propriété, nous avons déterminé l'effet des différentes variables. Ce dernier est égal à la différence entre la moyenne des réponses lorsque la variable est à son niveau supérieur et la moyenne des réponses lorsque la variable est à son niveau inférieur.

Dans le cas où n=8 par exemple, l'effet de la variable A sur la propriété (réponse) Y est égale à:

$$\text{Effet de A} = (Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_5)/4 - (Y_4 + Y_6 + Y_7 + Y_8)/4$$

La signification au sens statistique de chaque effet individuel a été déterminée en utilisant le test de Student. Ce dernier fournit l'estimation de la probabilité que l'effet calculé est dû à la variation du paramètre étudié et non à une fluctuation due au hasard ou aux erreurs expérimentales. Le niveau de confiance a été fixé à 80%, c'est à dire que la probabilité qu'un effet est du au hasard ou à des erreurs expérimentales est 20%.

En nous inspirant des compositions centésimales de diverses formules de détergents liquides trouvées dans la littérature [7,8], ainsi que des recommandations de l'Entreprise Nationale des Détergents (unité de Sour-El-Ghozlane), nous avons établi le tableau III ci-dessous donnant les niveaux inférieur et supérieur (en pourcentage massique) choisis pour chaque composé entrant dans nos formules.

TABLEAU III : NIVEAUX ET COÛTS DES COMPOSÉS ENTRANT DANS LES FORMULES.

Composé	N i v e a u x		Coût (DA/kg)
	Inférieur (-)	Supérieur (+)	
LABSNa	15	25	21.85
LESNa	1	5	40.84
CDEA	1	2	28.41
UREE	2	5	8.78
TSS	0.1	0.3	28.00
NaCl	0.1	0.1	2.02
A	-	-	-
B	-	-	-

A et B sont deux variables muettes qui servent uniquement à évaluer l'erreur standard et la variance due aux erreurs expérimentales et aux interactions entre les variables.

Ainsi, la variance est égale à la moyenne des carrés des effets des variables muettes A et B,

$$V_{\text{effets}} = [(\text{effet}_A)^2 + (\text{effet}_B)^2] / 2$$

et l'erreur standard : $ES = (V_{\text{effets}})^{0,5}$.

Huit formules sont ainsi préparées et les propriétés de chacune d'elles évaluées selon les normes en vigueur ou selon des protocoles proches de celles-ci (tableau IV).

TABLEAU IV: PROPRIETES DES FORMULES PREPAREES.

Formule	P M (cm)	ALC (%)	PDVSL	I T (ml)	VISC (Csk)
1	11	0,257	100	22,0	380,8
2	10,1	0,226	102	21,1	20,4
3	10,3	0,213	103	22,1	106,8
4	9,4	0,241	57	20,7	3,7
5	9,8	0,205	98	20,8	32,8
6	9,3	0,208	54	21,8	31,3
7	9,5	0,245	52	21,5	32,8
8	8,2	0,190	50	19,9	4,6

TABLEAU V: EFFETS DES COMPOSES DE LA FORMULE SUR LES PROPRIETES ETUDIEES.

VARIABLE	PROPRIETE									
	PM		ALC		PDVSL		I T		VISC	
	Effet	test-t	Effet	test-t	Effet	test-t	Effet	test-t	Effet	test-t
LABS Na	1,175	10,381	0,017	4,214	47,50	16,29	0,513	1,910	117,06	1,701
LES Na	0,575	5,079	0,038	9,313	1,50	0,514	0,163	0,606	65,53	0,952
CDEA	0,650	5,742	0,015	3,682	0,50	0,171	1,263	4,704	122,60	1,782
UREE	-0,025	-0,221	-0,004	-1,054	-1,00	-0,34	0,163	0,606	-94,67	-1,376
TSS	0,400	3,534	0,009	2,179	0,50	0,171	0,213	0,792	71,04	1,033
A	0,100	-	0,005	-	1,00	-	0,113	-	-65,24	-
B	0,125	-	0,0025	-	4,00	-	0,363	-	-72,20	-

Les composés qui affectent de manière significative les diverses propriétés étudiées sont rapportés dans le tableau VI ci-dessous, dans l'ordre d'influence décroissante.

TABLEAU VI: COMPOSES AFFECTANT LES PROPRIETES ETUDIEES.

PROPRIETE	COMPOSES
Pouvoir moussant	LABSNa, CDEA, LESNa, TSS
Alcanilité	LESNa, LABSNa, CDEA, TSS
P D V S L	LABSNa
Indice de trouble	CDEA, LABSNa
Viscosité	CDEA, LABSNa, UREE, TSS.

Un Programme de régression linéaire multiple a été utilisé pour établir les corrélations propriétés-composition. Nous obtenons les modèles suivants :

TABLEAU VII : MODELISATION DES DIFFERENTES PROPRIETES

PROPRIETE	R ²	ES
PM = 5.54 + 0.11 LABSNa + 0.65 CDEA + 0.14 LESNa + 1.99 TSS	0.98	0,1
ALC = 0.1537 + 0.0096 LESNa + 0.0004 LABSNa + 0.0152 CDEA + 0.0449 TSS	0.97	0,004
PDVSL = -18 + 4.75 LABSNa	0.99	2,9
IT = 18.33 + 1.26 CDEA + 0.05 LABNa	0.89	0,3
VISC = -302.09 + 122.59 CDEA + 11.71 LABSNa - 31.66 UREE + 355.22 TSS	0.76	68,8

où R² est le coefficient de corrélation multiple.

Comme nous pouvons le constater d'après les valeurs du coefficient de corrélation et de l'erreur standard, la viscosité ainsi que l'indice de trouble sont des propriétés qui se prêtent difficilement à la modélisation linéaire. Des observations similaires ont été faites par Steinle et coll. [9] ainsi que par Chan et Kavanagh [3], bien que les systèmes étudiés ne soient pas tout à fait similaires.

IV. OPTIMISATION DE LA FORMULATION DU DETERGENT LIQUIDE.

L'objectif de cette optimisation est de trouver la formule la plus économique (coût minimum) dont les caractéristiques restent dans les limites imposées par les spécifications. En d'autres termes, il s'agit de déterminer les valeurs des variables étudiées (composition centésimale massique) qui minimisent la fonction économique Z:

$$Z = 0.01 \times (21.853 \text{ LABSNa} + 40.841 \text{ LESNa} + 28.416 \text{ CDEA} + \dots \\ + 8.78 \text{ UREE} + 28 \text{ TSS} + 2.015 \text{ NaCl})$$

avec les contraintes linéaires suivantes:

$$\begin{aligned} 4.46 < 0.11 \text{ LABSNa} + 0.65 \text{ CDEA} + 0.14 \text{ LESNa} + 1.99 \text{ TSS} < 5.46 \\ 0.0004 \text{ LABSNa} + 0.0096 \text{ LESNa} + 0.0152 \text{ CDEA} + 0.0449 \text{ TSS} < 0.0943 \\ 4.75 \text{ LABSNa} > 118 \\ 3.17 < 1.26 \text{ CDEA} + 0.05 \text{ LABSNa} < 3.77 \\ 502.09 < 122.59 \text{ CDEA} + 11.71 \text{ LABSNa} - 31.66 \text{ UREE} + 355.22 \text{ TSS} < 572.29 \\ 15 < \text{LABSNa} < 25 \\ 1 < \text{LESNa} < 5 \\ 1 < \text{CDEA} < 2 \\ 2 < \text{UREE} < 5 \\ \text{NaCl} &= 0.1 \end{aligned}$$

Le premier groupe de contraintes est relatif aux valeurs imposées aux différentes propriétés (spécifications), tandis que le second groupe porte sur les compositions centésimales massiques (recommandations de l'entreprise ENAD).

La résolution de ce problème d'optimisation avec contraintes linéaires a été faite par ordinateur (logiciel utilisé: EUREKA : The Solver). Dans le tableau VIII ci-dessous, nous rapportons quelques solutions de ce problème.

TABEAU VIII : LES SOLUTIONS POSSIBLES DU PROBLEME D'OPTIMISATION.

COMPOSE	1	2	3	4
LABSNa	24.85	24.85	25.00	25.00
LESNa	1.90	1.00	1.50	2.00
CDEA	1.61	1.91	1.70	1.80
UREE	2.00	2.00	2.00	2.00
T S S	0.29	0.29	0.29	0.29
NaCl	0.10	0.10	0.10	0.10

PROPRIETE	1	2	3	4
P M (cm)	10.1	10.2	10.2	10.3
PDVSL	100	100	100	100
ALC (%Na ₂ O)	0.218	0.215	0.217	0.223
I.T. (ml)	21.5	21.9	21.7	21.8
VISC (Csk)	226	263	239	251
% mat. active	13.67	13.67	13.75	13.75
Coût matière (DA/kg)	6.9	6.6	6.8	7.0

A partir de ce tableau, il est aisé de déduire que la formule optimale correspond à la solution 2 (coût minimum 6.6 DA/kg).

Si l'on tient compte des autres ingrédients qui entrent dans la composition finale du produit (azurant optique, parfum, conservateur), ainsi que son emballage (bouteille en PEHD), le prix de revient serait de 10.2 DA/kg. Il y a lieu également de préciser que le coût matière ne représente que 70 % du prix de vente du produit. Le produit commercialisé reviendrait à 31.9 DA/kg (source ENAD).

Ainsi, les résultats obtenus lors de cette optimisation nous semblent intéressants vu que la formule optimale reviendrait nettement moins chère que celle commercialisée par l'ENAD. De plus, les performances d'un échantillon de produit commercialisé se sont avérées nettement moins bonnes que celles de cette formule optimale.

En conclusion, nous pouvons dire que l'application d'un plan factoriel fractionnaire tel que celui de PLACKETT-BURMAN, de la régression linéaire multiple et de la programmation linéaire constitue un moyen efficace pour optimiser la formulation d'un détergent liquide.

En outre, la méthode peut aisément être étendue à la recherche de formulation d'autres produits commerciaux souvent complexes tels que les poudres à laver, les shampooings, les insecticides etc.

REFERENCES

- [1] D.V. PANDYA et S.K. ROY, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 56(8): 714 (1977)
- [2] P.E. KAVANAGH, *J. Oil. Col. Chem. Assoc.*, 61:146 (1978)
- [3] K.Y. CHAN et P.E. KAVANAGH, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 65:1971 (1988)
- [4] G.N. LE PATEUREL et E.M. TAYEB, *J. Stored Prod. Res.* 24(4):207 (1988)
- [5] K.Y. CHAN et P.E. KAVANAGH, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 69: 690 (1992)
- [6] R.L. PLACKETT, J.P. BURMAN, *Biometrika*, 30:305 (1946)
- [7] A. DAVIDSON, B.M. MILDWIDSKY, "Synthetic Detergents",
5th ed. Leonard Hill, London (1972)
- [8] G. JAKOBI, A. LOHR, "Detergent and Textile Washing:
principles & practice", VCH ed., Weinheim (1987)
- [9] E.C. STEINLE, C.D. HENDRIX, R.R. FIELDS, *J. Am. Oil Chem. Soc.*
48: 198 (1971)