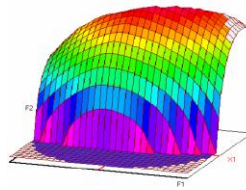




Année Universitaire : 2014-2015



**Master Sciences et Techniques CAC Agiq**  
**Chimiométrie et Analyse Chimique : Application à la gestion industrielle**  
**de la qualité**

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES  
Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

**Etude du problème de décarbonatation de l'eau  
minérale naturelle Ain Saiss par la méthodologie  
de plan d'expériences**

Présenté par:

**BOUGHDADI Jalal**

Encadré par:

- Mr.SAFFAJ Taoufiq à FST Fès
- Mm.ELAMRANI Jamila à SOTHERMA

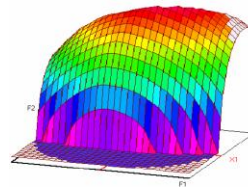
Soutenu Le 22 Juin 2015 devant le jury composé de:

- Mr E.M.EL HADRAMI
- Mr T.SAFFAJ
- Mr A.BOULAHNA

Stage effectué à : SOTHERMA service de laboratoire et contrôle de qualité



**Stage effectué à : SOTHERMA service de laboratoire et contrôle de qualité**



**Master ST CAC Agiq**

**Mémoire de fin d'études pour l'obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques**

**Nom et prénom: BOUGHDADI Jalal**

**Année Universitaire : 2014/2015**

**Titre: Etude du problème de décarbonatation de l'eau minérale naturelle Ain Saiss par méthodologie de plan d'expériences**

### **Résumé**

Le présent rapport est le fruit d'un travail durant la période de stage au sein de SOTHERMA, son objectif principal est de donner une solution pratique au niveau industrielle pour le problème de la décarbonatation de l'eau minérale naturelle Ain Saiss vécu par SOTHERMA.

Le problème de la décarbonatation est présenté par un dépôt de sel blanchâtre sur la surface de paroi des bouteilles en verre de l'eau minérale naturelle Ain Saiss. C'est pour cela nous avons commencé la partie pratique par une détermination de la nature chimique de ce sel blanchâtre. Ce dernier est se déposé par l'augmentation de la température qui est incontrôlable à l'échelle industrielle. Et c'est le vrai problème de SOTHERMA.

Une solution approchée de ce problème est donnée par l'application de plan de criblage :

Comme une première étape nous avons déterminé et étudié les effets des facteurs influents par la méthodologie de plan de criblage après nous avons recommandé de régler les facteurs révélés afin de minimiser l'effet de la température sur la décarbonatation de l'eau minérale naturelle.

**Mots clés :** décarbonatation, l'eau minérale naturelle, les facteurs influents, plan de criblage.



# Sommaire

## Pages

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

### Partie I : Partie bibliographique

#### **Chapitre 1 : Généralité sur l'eau minérale naturelle**

1) Définition et caractéristiques de l'eau minérale naturelle.....	2
a) Définition .....	2
b) Caractéristiques .....	2
2) L'origine et la composition chimique de l'eau minérale naturelle .....	3
a) L'origine de l'eau minérale naturelle .....	3
b) Composition chimique de l'eau minérale naturelle .....	3
3) Composition des principales eaux produites au Maroc .....	3
4) Principaux paramètres de contrôle de qualité des eaux minérales naturelles .....	4
a) Potentiel d'hydrogène .....	4
b) Conductivité électrique .....	5
c) La dureté totale ou le titre hydrotimétrique .....	5
d) Dosage de chlorure .....	5
e) Titre alcalimétrique simple .....	5
f) Titre alcalimétrique complet .....	5

#### **Chapitre 2 : Présentation de SOTHERMA**

1) Aperçu générale .....	6
2) Fiche technique .....	6
3) Activité de SOTHERMA .....	7
4) Organigramme de SOTHERMA .....	7
5) Service de qualité à SOTHERMA .....	8
a) Contrôle de matière première .....	8
b) Analyses physico chimiques .....	9
6) Chaîne de production de l'eau minérale naturelle Sidi Harazem & Ain Saiss .....	10
1) Schéma de production .....	10

2) Description des étapes de production .....	11
a) Captage de l'eau .....	11
b) Filtration .....	11
c) Traitement UV .....	11
➤ Processus d'embouteillage .....	11
d) Soufflage .....	11
e) Rinçage .....	12
f) Remplissage .....	12
g) Vissage .....	12
h) Etiquetage/datage .....	12
i) Package /mise en palette .....	12

### **Chapitre 3 : Généralité sur plan d'expériences**

1) Définition de plan d'expériences .....	13
2) Définitions complémentaires .....	13
3) Présentation de plan d'expériences .....	14
4) Les avantages et le domaine d'application .....	15
a) Les avantages de plan d'expériences .....	15
b) Domaine d'application .....	15
5) Les objectifs et méthodologie de plan d'expériences .....	16
a) Les objectifs .....	16
b) Méthodologie .....	16
➤ Exemple construction de plan de Plackett et Burman .....	17

### **Partie II : Partie pratique**

I- Introduction .....	19
II- Présentation de problématique .....	20
1) Les objectifs .....	21
2) Méthodologie du travail .....	21

### **Chapitre 4 : Identification de la nature chimique de sel blanchâtre**

I- Identification de la nature chimique de sel blanchâtre .....	22
1) Analyses qualitatives .....	23
a) Préparation de la solution .....	23

b) Test d'identification de $\text{Ca}^{2+}$ .....	23
c) Test d'identification de $\text{CO}_3^{2-}$ .....	23
2) Analyses quantitatives .....	24
a) Détermination de titre hydrotimétrique .....	24
b) Détermination de titre alcalimétrique simple et complet .....	25
c) Dosage de calcium et Magnésium.....	26
d) Dosage de chlorure .....	27
3) Résultats et interprétation .....	28
4) Dosage de sel blanchâtre .....	29
II- Conclusion des analyses .....	30
III- Principe de décarbonatation .....	30
a) Réaction de précipitation .....	30
b) Réaction de décarbonatation .....	30

## **Chapitre 5 : Détermination des facteurs influents**

I- Introduction .....	31
II- Détermination des facteurs influents .....	31
a) Etude du problème de décarbonatation dans les bouteilles de PET .....	31
b) Comparaison de calcium entre les deux bouteilles de PET .....	32
c) Interprétation et conclusion .....	32
d) Diagnostique par le principe de la méthode de brainstorming .....	33
e) Représentation graphique des causes par diagramme de causes effets .....	33
III- Description des facteurs d'entrée et de sortie .....	34
1) Facteurs d'entrée .....	34
2) Facteur de sortie (réponse) .....	36
IV- Construction de matrice d'expériences .....	36
1) Matrice d'Hadamard .....	37
V- Plan d'expérimentation et réalisation des essais .....	37
1) Plan d'expérimentation .....	37
2) Réalisation des essais .....	38
3) Résultats des essais .....	39
VI- Analyse des résultats .....	39
1) Analyse statistique .....	39

2) Analyse graphique .....	40
3) Conclusion des résultats .....	42
4) Recommandations .....	43
Conclusion générale .....	44

## Liste des figures

**Figure 1** : organigramme de SOTHERMA

**Figure 2** : domine expérimentale

**Figure 3** : présentation de plan d'expériences

**Figure 4** : construction de matrice d'Hadamard

**Figure 5** : le produit Danone Ain Saiss bouteille en verre

**Figure 6** : problème de sel blanchâtre dans les bouteilles de verre Danone Ain Saiss

**Figure 7** : test d'identification de carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$

**Figure 8** : bouteille PET à 40 °C

**Figure 9** : bouteille PET à T° ambiante

**Figure 10** : diagramme de causes effet de décarbonatation de l'eau minérale Ain Saiss

**Figure 11** : mesure du niveau de remplissage

**Figure 12** : les huit essais réalisés sur les bouteilles de ½ L

**Figure 13** : étude graphique des effets moyens

**Figure 14** : diagramme des effets de Pareto

**Figure 15** : digramme des effets cumulés



## Liste des tableaux

**Tableau 1** : Composition des principales eaux minérales produites au Maroc

**Tableau 2** : fiche technique de SOTHERMA

**Tableau 3** : les différents contrôles de matières effectués à SOTHERMA

**Tableau 4** : les différentes analyses physico-chimiques effectuées à SOTHERMA

**Tableau 5** : composition minéralogique de l'eau minérale naturelle Ain Saïss

**Tableau 6** : les sels les moins solubles en fonction de leurs solubilités

**Tableau 7** : comparaisons des caractéristiques chimiques entre une bouteille normale et une bouteille présente le problème de sel blanchâtre

**Tableau 8** : comparaison de la teneur en calcium entre l'eau minérale et le sel blanchâtre

**Tableau 9** : comparaison de la teneur en calcium entre deux bouteilles PET

**Tableau 10** : description des facteurs d'entrées et domaine expérimentale

**Tableau 11** : matrice d'expériences

**Tableau 12** : plan d'expérimentation

**Tableau 13** : les résultats de plan d'expériences

**Tableau 14** : les coefficients moyens des facteurs



*Dédicaces*

*Je dédie ce travail :*

*A mes parents*

*En témoignage de ma gratitude pour tant des années de sacrifices, de prières et d'encouragement, que dieu leur accord une longue vie.*

*A mes sœurs*

*Pour leurs affections.*

*A mes frères*

*Pour leur soutien moral.*

*A toute ma famille*

*Pour leurs encouragements.*

*A mes collègues*

*Zui n'ont pas cessé de m'encourager et m'aider*

*Lors de la réalisation de ce travail.*

*A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.*

*Merci à vous tous.*

## Remerciement

Tout d'abord, je félicité la direction de la **Société de Thermalisme Marocaine** pour le rôle qu'elle joue dans l'intégration des stagiaires.

Je tiens à témoigner toutes mes remerciements et ma reconnaissance à mon tuteur de stage **Mm Jamila EL AMRANI** le responsable de management qualité chez **SOTHERMA** pour ses encouragements et ses conseils fructueux depuis ma première journée à la société.

Je remercie aussi mon encadrant de stage et mon professeur **Mr Taoufiq SAFFAJ** qui m'a encadré et accompagné tout au long de cette expérience professionnelle avec beaucoup de patience et de pédagogie.

Je saisis cette occasion pour remercier toute les enseignants de la formation et le responsable de Master Sciences et Techniques : « **Chimométrie et Analyses Chimiques : Application à la gestion industrielle de qualité** »

Mes remerciements s'adressent également au jury : **Mr. T.SAFFAJ** et **Mr. Mr.E.M ELHDRAMI** et **A.BOULHANA** d'avoir accepté de juger ce travail.

Enfin je tiens à remercier tout les membres de laboratoire de contrôle qualité de **SOTHERMA**



# Introduction générale

## Introduction générale

Le marché marocain des eaux embouteillées est en pleine croissance. Durant les trois dernières années, la demande annuelle a enregistré un taux de croissance annuelle moyenne de 10.7 % par an. La Société du Thermalisme Marocaine SOTHERMA est l'une de plus grandes sociétés dans cette branche d'activité industrielle au Maroc.

Dans le cadre de ma formation en Master Sciences et Techniques « Chimométrie et Analyses Chimiques : Application à la gestion industrielle de la qualité » nous avons effectué un stage au sein de SOTHERMA au service du laboratoire et contrôle de qualité durant quatre mois, afin d'exploiter les connaissances acquises lors de mon cursus universitaire et les appliquer pour répondre aux questions pratiques observées lors de mon stage.

Ce rapport donne une réflexion sur les tâches accomplies lors de mon stage pour résoudre un problème vécu par SOTHERMA, c'est l'instabilité de composition minéralogique de l'eau minérale naturelle Ain Saïss au cours de stockage et qui se manifeste par un dépôt de sel blanchâtre. Ainsi, l'objectif de mon stage était d'apporter des éléments de réponse aux questions suivantes :

- ❖ Détermination de la nature chimique de sel blanchâtre
- ❖ Détermination des facteurs influents sur la formation de ce sel
- ❖ Etudier les effets de ces facteurs
- ❖ régler ces facteurs afin de garder la stabilité minéralogique de l'eau minérale naturelle Ain Saïss, et éliminer le dépôt de sel blanchâtre au cours de stockage.

C'est dans ce cadre, ce rapport a été rédigé sur le plan suivant :

- le premier chapitre de ce rapport concerne une généralité sur l'eau minérale naturelle
- le deuxième chapitre sera entamé par la présentation de SOTHERMA plus la chaîne de production de l'eau minérale naturelle
- le troisième chapitre présente un aperçu général sur le plan d'expériences
- le quatrième chapitre sera entamé par l'identification de la nature chimique de sel blanchâtre
- le cinquième chapitre donne les facteurs influents sur la formation de sel blanchâtre et les recommandations nécessaires pour résoudre ce problème.



# **Partie I : Partie Bibliographique**



# **Chapitre 1 : Généralité sur l'eau minérale naturelle**

## 1. définition et caractéristiques de l'eau minérale naturelle

### a) Définition

Une eau minérale naturelle est d'origine souterraine et de composition physico-chimique constante dans le temps, qui satisfait à des exigences microbiologiques plus strictes que les autres eaux destinées à la consommation humaine et qui possèdent des propriétés favorables à la santé qui l'ont fait reconnaître par l'Académie de Médecine et le Ministère de la Santé.

Les eaux minérales naturelles peuvent être utilisées en soins dans des établissements thermaux ou pour la consommation humaine après embouteillage qui doit être autorisé par le Ministère de la Santé. Il veille également au maintien de la composition de cette eau par des contrôles tous les deux mois.

### b) Caractéristiques de l'eau minérale naturelle

L'eau minérale naturelle est distinguée de l'eau de boisson ordinaire (l'eau du robinet) du fait que:

- Elle est caractérisée par sa teneur en certains sels minéraux et la présence d'oligo-éléments
- Elle est caractérisée par sa pureté originelle
- Elle provient directement de nappes souterraines par des émergences naturelles ou forées pour Les quelles toutes les précautions devraient être prises afin d'éviter toute pollution ou influence extérieure sur les propriétés physiques et chimiques de l'eau minérale naturelle;
- Elle est constante dans sa composition chimique et stable dans son débit et sa température, compte dûment tenu des cycles de fluctuations naturelles mineures;
- Elle est captée dans des conditions qui garantissent la pureté microbiologique et la composition chimique de ses constituants essentiels;
- Elle est conditionnée à proximité de l'émergence de la source avec des précautions d'hygiène particulières;
- Elle n'est soumise à aucun traitement autre que ceux autorisés par la norme. (élimination des éléments instables  $Fe^{2+}$  et  $Mn^{2+}$ ).



## 2. L'origine et la composition chimique de l'eau minérale naturelle

### a) L'origine de l'eau minérale naturelle

La quasi-totalité des eaux minérales naturelles a une origine météorique : l'eau de pluie traverse l'atmosphère chargée en dioxyde de carbone. Au cours de son infiltration dans les sous sols, elle va solubiliser des sels minéraux des roches qui misent en contact avec cette eau par l'action de l'eau chargée en  $\text{CO}_2$ . Après dissolution les sels perdent leur individualité et mise en équilibre cation-anion.

Les eaux minérales naturelles séjournent très longtemps (parfois près de 10 000 ans) au contact de roches dans des couches profondes avant de revenir vers la surface par l'émergence

### b) Composition chimique de l'eau minérale naturelle

Les eaux minérales naturelles ne sont pas des eaux pures. Elles contiennent des espèces dissoutes nommées des sels minéraux qui se retrouvent dans l'eau sous forme d'ions. Ces ions sont :

- Les ions constitutifs ou originaux :  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$
- Les ions principaux :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$
- Les ions secondaires :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  etc

Plus ces ions certaines eaux minérales naturelles contiennent des gaz dissous tels :  $\text{CO}_2$  exemple Oulmès et  $\text{H}_2\text{S}$  exemple Moulay Yakoub.

## 3. Composition des principales eaux minérales naturelles produites au Maroc

L'eau minérale naturelle peut contenir en grande quantité des sels minéraux. Cette composition particulière leur confère bien souvent des propriétés thérapeutiques officiellement reconnues par l'Académie de médecine. Exemple au Maroc, Sidi Harazem, Ain Saiss Sidi Ali et Ain Atlas. Le tableau dans la page suivante donne ses compositions chimiques.

**Tableau 1** : Composition des principales eaux minérales produites au Maroc

Composition en mg/l	Ain Saiss	Sidi Harazem	Ain Atlas	Sidi Ali
<b>Calcium</b>	63.5	70	17.63	12.02
<b>Magnésium</b>	35.5	40	13.62	8.7
<b>Sodium</b>	1	120	50	25.5
<b>Potassium</b>	8	8	80	2.8
<b>Bicarbonate</b>	372	335	250.1	103.7
<b>Nitrate</b>	7	4	5.2	0.1
<b>Sulfate</b>	3	20	12.9	41.7
<b>Chlorure</b>	19	220	14.2	14.2

La différence de minéralisation entre ces eaux s'explique par la nature des roches qu'elles traversent. En général, les eaux fortement minéralisées séjournent très longtemps (parfois près de 10 000 ans) au contact des roches dans des couches profondes.

#### **4. Principaux paramètres de contrôle de la qualité des eaux minérales naturelles**

Les étiquettes des eaux minérales naturelles mentionnent les concentrations des sels minéraux en raison de la forte minéralisation de certaines eaux minérales naturelles qui sont déconseillées en cas de régime sans sel, ainsi qu'aux sujets hypertendus. Afin de vérifier que la composition indiquée sur l'étiquette correspond à celle de l'eau dans la bouteille, la détermination des certaines paramètres est exigée par la réglementation

##### **a) Potentiel d'hydrogène pH**

Le pH est une mesure de l'acidité de l'eau c'est-à-dire de la concentration en ions d'hydrogène ( $H^+$ ). L'échelle des pH s'étend en pratique de 0 (très acide) à 14 (très alcalin) ; la valeur médiane 7 correspond à une solution neutre à 25°C.

### b) Conductivité électrique

La conductivité électrique est une expression numérique de la capacité d'une solution à conduire le courant électrique. La plupart des sels minéraux en solution sont de bons conducteurs. La conductivité d'une eau naturelle est comprise entre 50 et 1500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  à 25°C.

### c) La dureté totale ou le titre hydrotimétrique TH

Le titre hydrotimétrique est une concentration en sels de calcium et magnésium ( $\text{Ca}^{2+}.\text{Mg}^{2+}$ ) excepté celles des métaux alcalins ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) et  $\text{H}^+$ . il est exprimé en degré hydrotimétrique ( $^{\circ}\text{TH}$ ) ou en degré français  $^{\circ}\text{f}$  correspond à une concentration en carbonate de calcium et magnésium de 10 mg/L d'eau. ( $1^{\circ}\text{TH} = 10 \text{ mg/L}$ ).

### d) Dosage de Chlorure

Les chlorures ( $\text{Cl}^-$ ) font généralement l'objet d'un suivi particulier. Une forte teneur en chlorures qui dépasse l'intervalle déterminé peut indiquer une pollution par des eaux usées domestiques (sels régénérant utilisés dans les lave-vaisselle) ou par certaines eaux usées industrielles. Les eaux usées de nombreuses industries peuvent également contenir des chlorures. Il est exprimé en mg/L

### e) Titre alcalimétrique simple TA

Titre alcalimétrique simple TA d'une eau permet de connaître sa concentration en carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) et en bases fortes ( $\text{OH}^-$ ), autrement dit son alcalinité, il est exprimé en degré français

$$\text{TA} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

### f) Titre alcalimétrique complet TAC

L'alcalinité d'une eau est fortement liée à sa dureté et donc à son caractère corrosif et à sa capacité d'entartrage des canalisations mesure l'ensemble des anions suivants :  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$

$$\text{TAC} = [\text{OH}^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$$

Le TA et le TAC. S'exprimaient en milliéquivalent par litre ou en degré français



## **Chapitre 2 : Présentation de SOTHERMA**

## 1. Aperçu générale sur SOTHERMA

La Société de Thermalisme Marocain dénommée également **SOTHERMA** est une filiale de SNI qui commercialise l'Eau Minérale Naturelle au Maroc depuis 1968. C'est la première société de la commercialisation de l'eau minérale naturelle au Maroc.

En 2002, avec la signature d'un accord de partenariat avec Danone, SOTHERMA a étendu son activité avec Une nouvelle marque Danone Aïn Saïss. Ainsi, SOTHERMA commercialise son eau minérale naturelle sous les marques Sidi Harazem et Danone Aïn Saïss.

## 2. Fiche technique de SOTHERMA

Le tableau suivant donner une idée sur l'identité de Sotherma :

Raison Sociale	Société du Thermalisme Marocain
<b>Date de démarrage</b>	1968
<b>Adresse</b>	Km 15, Route de TAZA Sidi Harazem
<b>Statut juridique</b>	Société Anonyme
<b>Capital Social</b>	3.750.000 DH
<b>Les associés</b>	SNI, DANONE
<b>Effectif Usine</b>	190 personnes
<b>Force de vente</b>	260 personnes
<b>Capacité de Production</b>	25.000 Bouteilles/Heure
<b>Moyen de distribution</b>	108 camions.
<b>Produits</b>	Eau Sidi Harazem + Eau Danone Aïn Saïss
<b>Surface Totale</b>	16.335 m <sup>2</sup>
<b>Surface Couverte</b>	5.672 m <sup>2</sup>

**Tableau 2** : fiche technique de SOTHERMA

### 3. Activité de SOTHERMA

L'activité de SOTHERMA consiste en :

- Le captage des eaux minérales aux sources de Sidi Harazem et d'Aïn Saïss, l'acheminement à l'usine au moyen de conduites.
- De la fabrication des bouteilles, leur remplissage et leur conditionnement
- L'élaboration des boissons aromatisées à base de l'eau minérale
- Gazéification de l'eau minérale naturelle
- Distribution à travers tout le Maroc et commercialisation à l'export.
- Innovation et Marketing.

### 4. Organigramme de SOTHERMA

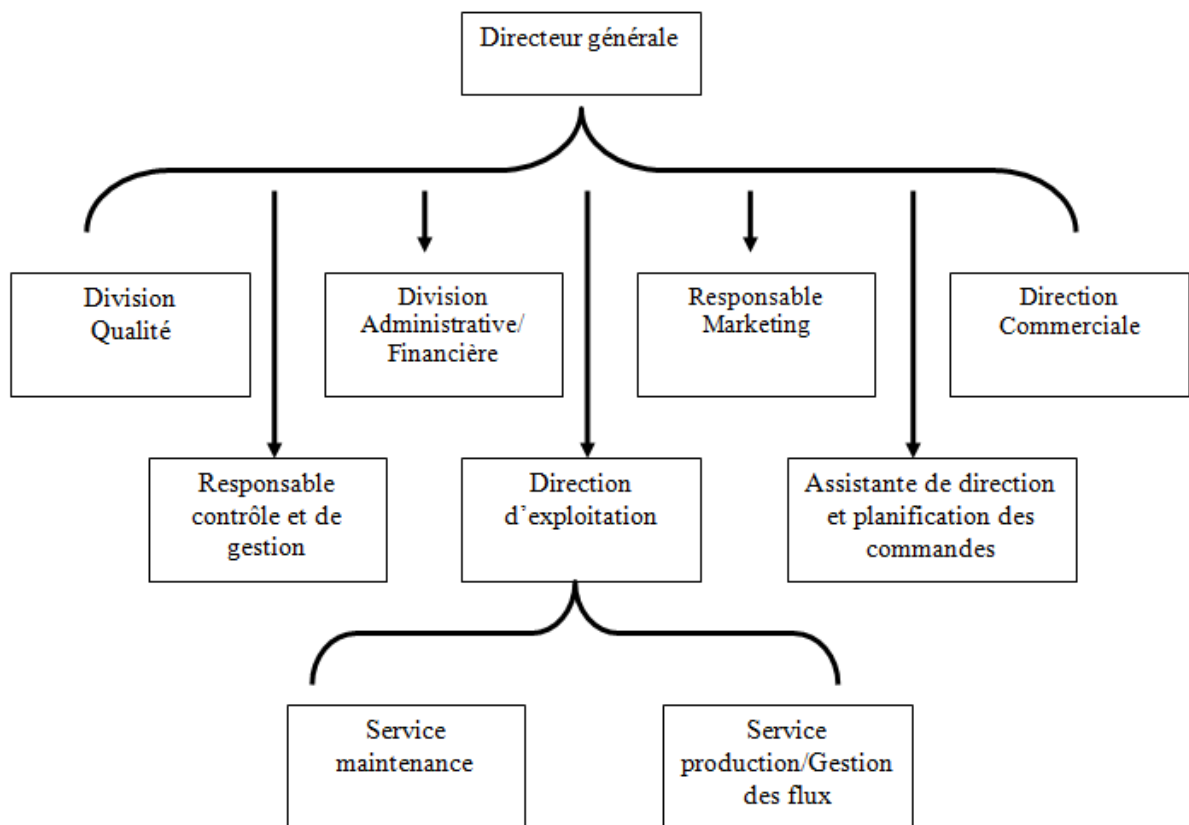


Figure 1 : organigramme de SOTHERMA

## 5. Service de qualité à SOTHERMA

SOTHERMA possède un laboratoire de contrôle équipé de matériel étalonné par LPEE pour veiller sur la qualité des produits depuis la réception jusqu'aux produits finis afin de fournir un produit micro biologiquement propre au client et chimiquement stable et pour maîtrise de la qualité

### a) Contrôle de matière première

Etape	Produit analysé	Paramètre déterminé	Fréquence
Réception	Préforme	Poids totale, $\Phi$ intérieur bague $\Phi$ sur filet, $\Phi$ fond filet, hauteur de bague, hauteur de préforme	Chaque réception
	Bouchons	Indice, poids totale, $\Phi$ de couronne, $\Phi$ d'étanchéité, hauteur de bouchons, aspect visuelle	
	Étiquettes	Longueur et largeur, grammage (g/cm <sup>2</sup> )	
	Cartons	Largeur. Longueur, hauteur, grammage, rétention de l'eau	
	Film rétractable	Largeur, épaisseur, diamètre	
au cours de production	Bouteilles PET vide Bouteilles verre	Poids total, hauteur, répartition de la matière	Chaque démarrage de production
Produit fini	Bouteille pleine	Couple de torsion par torque mètre, charge verticale, matière grasse	Chaque démarrage de production

**Tableau 3** : les différents contrôles de matières effectués à SOTHERMA

**b) Analyses physico-chimique**

	Produits analysés	Paramètres déterminés	Fréquence
Produit fini	L'eau minérale naturelle	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ pH</li> <li>➤ TH en °f</li> <li>➤ TA, TAC en °f</li> <li>➤ Conductivité (µS/cm)</li> <li>➤ Teneur en Calcium (mg/L)</li> <li>➤ Teneur en magnésium (mg/L)</li> <li>➤ Chlorures (mg/L)</li> </ul>	Chaque démarrage de production
	Les eaux gazéifiées	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Teneur en O2 (mg/L)</li> <li>➤ Teneur en CO2 (mg/L)</li> <li>➤ Température en °C</li> <li>➤ pH</li> </ul>	
	Les eaux aromatisées	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Degré Brix (quantité de sucre)</li> <li>➤ Teneur en O2 (mg/L)</li> </ul>	
Les eaux des égouts	Le rejet	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ pH</li> <li>➤ Conductivité</li> <li>➤ Chlorures</li> </ul>	1 fois par jour
Produits de nettoyage	P3oxonia Acide diffon la soude	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Concentration</li> </ul>	Chaque réception
L'eau de captage	L'eau de la source	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ pH</li> <li>➤ TH en °f</li> <li>➤ TA, TAC en °f</li> <li>➤ Conductivité (µS/cm)</li> <li>➤ Teneur en Calcium (mg/L)</li> <li>➤ Teneur en magnésium (mg/L)</li> <li>➤ Chlorures (mg/L)</li> </ul>	1 fois par semaine

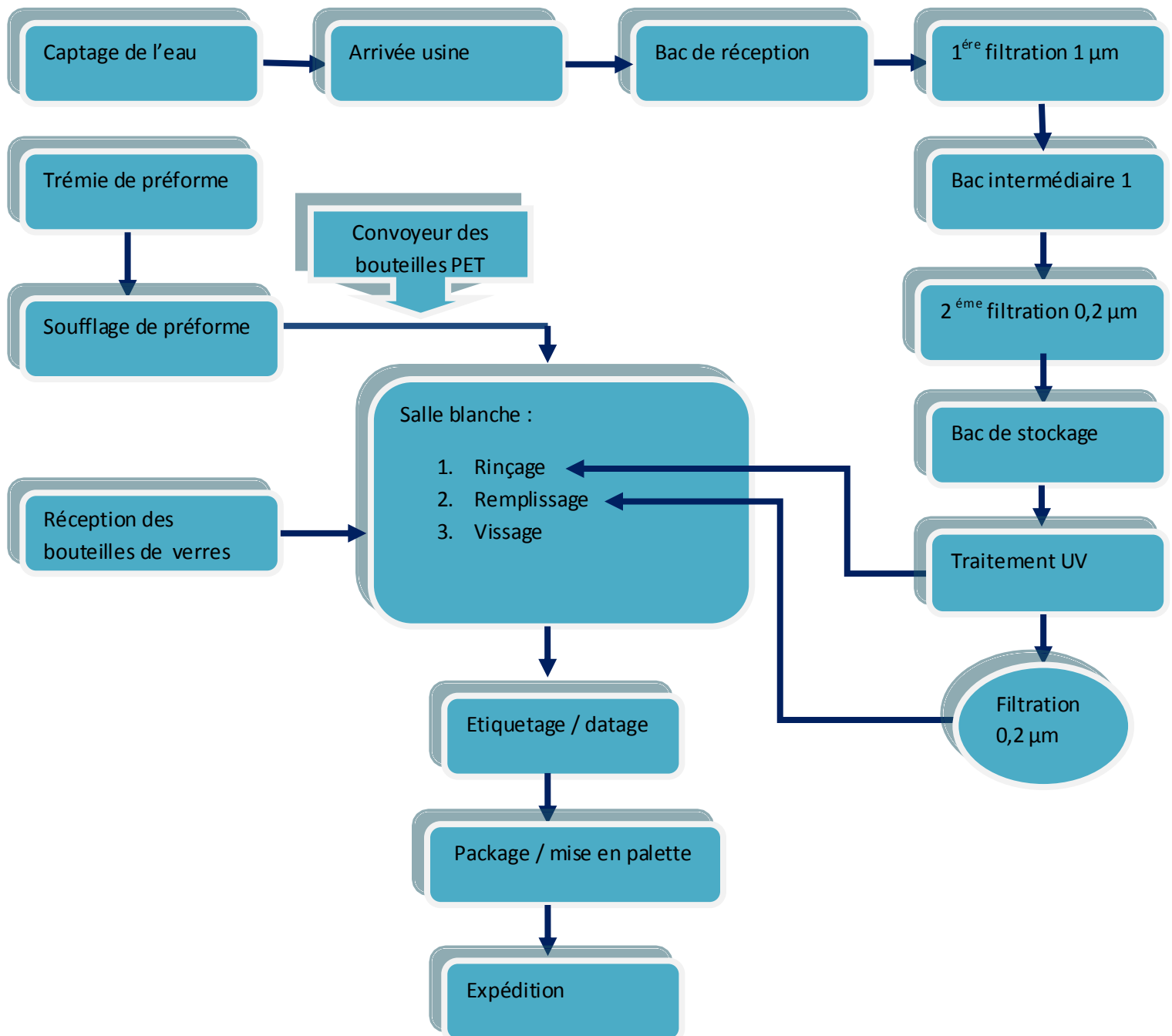
**Tableau 4** : les différentes analyses physico-chimiques effectuées à SOTHERMA



## 6. Chaîne de production de l'eau minérale naturelle Ain Saïss et Sidi Harazem

L'eau Sidi Harazem et Ain Saïss, sont captées et acheminée via des canalisations vers l'usine de Sidi Harazem. Elle est ensuite stockée dans des cuves. Avant son embouteillage, l'eau Sidi Harazem et Ain Saïss subissent deux filtrations pour plus de pureté.

### 1) Schéma de production Sidi Harazem & Danone Ain Saïss



## 2) Description des étapes de la production

La chaîne de production est intégralement automatisée de manière à réduire au maximum l'intervention humaine. Le facteur humain s'intervient seulement au contrôle des différentes machines.

Avant leur embouteillage les eaux minérales naturelles Sidi Harazem et Danone Ain Saiss suivent les étapes suivantes :

### a) Captage de l'eau :

Dans un premier temps les eaux minérales naturelles de Sidi Harazem et Danone Ain Saiss sont captées et acheminées via des canalisations inoxydables vers l'usine de Sidi Harazem. Les eaux minérales naturelles sont entrées par l'arrivée usine et stockées dans le bac de réception avant de subir la filtration

### b) Filtration :

Pour plus de pureté, les eaux minérales naturelles sont filtrées. La filtration permet d'éliminer la matière sèche en suspension ou toutes particules indésirables. Elle est réalisée en trois étapes : une première à 1  $\mu\text{m}$  et une seconde à 0.2  $\mu\text{m}$  et une troisième à 0.2  $\mu\text{m}$ .

### c) Traitement UV ou la stérilisation :

Le stérilisateur par ultra-violet de type HANOVIA est situé juste après la deuxième filtration. Le stérilisateur UV est un appareil ayant la particularité de détruire toute matière vivante et agissant contre les micro-organismes contenus accidentellement dans l'eau potable comme les bactéries, les virus, les champignons, les moisissures.

### ➤ Processus d'embouteillage

### d) Soufflage :

La préforme est dans un premier temps acheminée vers la souffleuse par trémie pour être chauffée à température de 110°C par infrarouge. Elle est ensuite étirée, soufflée grâce à une forte pression d'air comprimé (40 bars) pour prendre sa forme finale (produit fini). La bouteille est refroidie pour stabiliser le matériau puis dirigée via des convoyeurs aériens au bloc rinceuse-remplisseuse. La bouteille subit tout au long du parcours plusieurs contrôles d'épaisseur et de résistance et de conformité de manière générale.

**e) Rinçage :**

Le rinçage des bouteilles PET ou verre est une opération, effectuée avec de l'eau traitée Danone Ain Saïss ou Sidi Harazem, il permet d'assurer la propreté de la bouteille avant son remplissage.

**f) Remplissage :**

L'eau minérale naturelle traitée et filtrée Danone Ain Saïss ou Sidi Harazem est remplie dans des bouteilles de PET ou de verre par la remplisseuse ou la soutireuse, tandis que les bouteilles se dirigent vers le système de remplissage la soutireuse reçoit. Les bouteilles l'une après l'autre le produit issu du mélangeur. Cette étape nécessite une bonne synchronisation

**g) Vissage :**

Les bouteilles ainsi remplies sont fermées avec des bouchons ou capsules en fonction de la matière de la bouteille. Si la fermeture n'est pas optimale, l'eau et la bouteille sont mises au rebut.

**h) Etiquetage / datage :**

Les bouteilles sont emmenées à l'étiquetage où elles subissent une simple étape automatisée de collage d'étiquette. Une machine distribue des étiquettes prises sur des rouleaux, Les coupent et les placent sur les bouteilles. après ils sont datées par un jet de l'encre à l'aide d'une dateuse.

**i) Package / mise en palette :**

Des ensembles de 6 ou 12 bouteilles sont formés puis ils sont filmés et passés pendant un bref délai dans un four à haute température afin que l'enveloppe plastique prenne la forme du lot constitué ou ils sont mis en carton directement s'ils s'agissent de Danone Ain Saïss ½ ou 1L verre. Si une anomalie survient dans le nombre de lots, la chaîne est arrêtée manuellement. L'entreprise conditionne sous forme de palette de 6 unités.



## **Chapitre 3 : Généralité sur plan d'expériences**

## 1. Définition de plans d'expériences

On nomme **plan d'expériences** la suite ordonnée d'essais d'une expérimentation, chacune permettant d'acquérir de nouvelles connaissances en contrôlant un ou plusieurs paramètres d'entrée pour obtenir des résultats validant un modèle avec une bonne économie (nombre d'essais le plus faible possible, par exemple).

Selon la [Norme ISO 3534-3]: Les plans d'expériences constituent essentiellement une Planification d'expériences afin d'obtenir des conclusions solides et adéquates de manière efficace et économique

## 2. Définitions complémentaires

**Réponse:** Le résultat mesuré d'une étude. A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. L'ensemble des réponses forme la surface de réponse.

**Variables explicatives et notion d'interaction :** Les variables explicatives d'une étude sont les paramètres susceptibles de modifier les réponses de cette étude. Si l'effet d'une variable explicative dépend du niveau d'une autre variable explicative, on dit qu'il y a interaction entre ces deux variables explicatives.

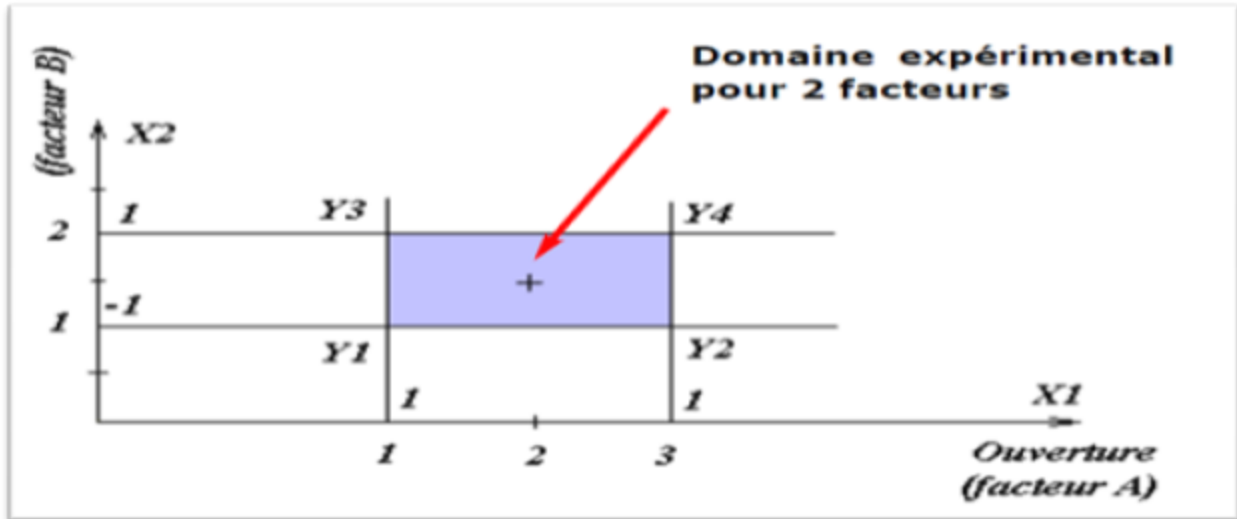
**Niveaux d'une variable explicative :** Les différents états que peut prendre cette variable explicative

**Notion d'effet significatif :** L'effet d'une variable explicative sur la réponse  $y$  s'obtient en comparant les deux résultats de mesure  $y_1$  et  $y_2$  de réponse, mesurée lorsque la variable Explicative passe d'un niveau (0) à un niveau (+). Si l'écart entre  $y_1$  et  $y_2$  est important on dit Que le facteur est influent ou significatif.

**Variables codées et variables naturelles :** Les variables naturelles  $x_i$  sont les valeurs qui correspondent à chaque niveau d'une variable explicative. Pour comparer les effets des variables naturelles sur la réponse, il est nécessaire de les remplacer par les variables codées  $X_i$  qui sont sans unité.

**Matrice d'expériences :** Matrice d'expérience est un tableau de  $n$  lignes et  $k$  colonnes, regroupant les conditions expérimentales d'un plan d'expériences.  $N$  et  $k$  correspondent respectivement au nombre d'expériences et au nombre des variables codées.

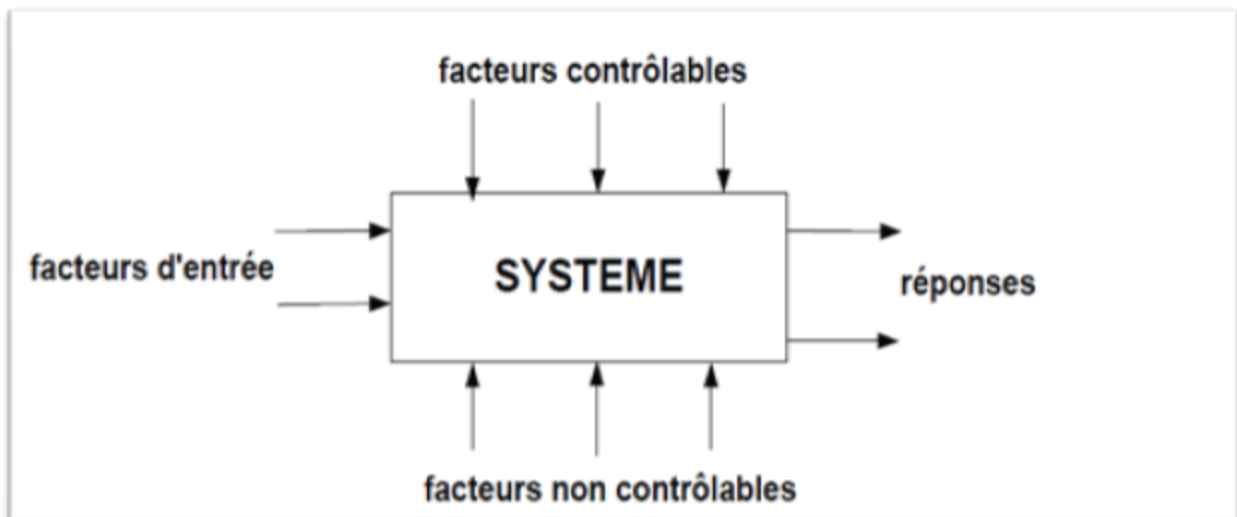
**Domaine expérimental** : limites de variation des facteurs.



**Figure 2** : domine expérimentale

### 3. Présentation de plan d'expériences

Vous êtes confrontés à un problème technique complexe : de multiples paramètres ou facteurs sont susceptibles d'influer sur la performance du système étudié. La performance que vous cherchez à améliorer est caractérisée par une ou plusieurs réponses. Pour visualiser cette évolution, en établissant des relations de cause à effet entre les réponses et les facteurs.



**Figure 3** : présentation de plan d'expériences

Parmi les facteurs on distinguera:

- **les facteurs contrôlables** qui dépendent directement du choix du technicien (pression, température, matériau ...)
- **les facteurs non contrôlables** qui varient indépendamment du choix du technicien (conditions climatiques, environnement d'utilisation...)
- **les facteurs d'entrée** dont on cherche à analyser une influence (matière première, vitesse d'agitation, température, rendement ...)

#### 4. Les avantages et le domaine d'application de plan d'expériences

##### a) Les avantages de plan d'expériences

Le plan d'expériences est plus efficace que les méthodes d'expérimentation classiques il nous permet de :

- diminuer le nombre des essais
- rechercher les facteurs influents
- détecter les interactions entre facteurs
- calculer des effets et des interactions
- détecter les optimaux
- la meilleure précision des résultats
- optimisation des résultats
- modélisation des résultats

##### b) Domaine d'application

Les plans d'expériences sont utilisés dans les études industrielles en recherche développement.

Ils interviennent dans de nombreux domaines industriels. On peut notamment citer :

- industries chimiques, pétrochimiques et pharmaceutiques,
- industrie agroalimentaire
- industries mécaniques et automobiles
- industries métallurgiques
- aux essais de laboratoire

## 5. Les objectifs et méthodologie de plan d'expériences

### a) Les objectifs :

**Le criblage des facteurs** : découvrir les facteurs les plus influents sur une réponse donnée en un minimum d'expériences.

**Les études quantitatives des facteurs** : quantification des influences principales et les interactions éventuelles;

**Les études quantitatives des réponses** : modélisation prévisionnelle du phénomène étudié;

**L'optimisation** : déterminer un ou plusieurs points de fonctionnement optimaux.

### b) Méthodologie de plan d'expériences

Quel que soit les objectifs d'utilisation de plan d'expériences il faut suivre les étapes suivantes :

- **Étape 1 : identifier le problème**

Identifier le problème : est-ce un dysfonctionnement "produit" et/ou "processus», un taux de rebut important, une performance insuffisante, une mise au point à réaliser? Déterminer les objectifs à atteindre

- **Étape 2 : sélectionner les paramètres**

Sélectionner les paramètres et fixer leurs modalités (qualitatives ou quantitatives) ainsi que leurs niveaux de variation (niveau max et min).

- **Étape 3 : construire le plan d'expériences**

Dans cette étape, il s'agit de bâtir la matrice d'expérience c'est-à-dire de définir chacune des expériences à mener. Cette construction se présente sous forme d'un tableau appelé matrice d'expérience. Les essais sont affectés aux lignes et les paramètres sont affectés aux colonnes en tenant compte dans certains cas des interactions



➤ **Exemple : construction de plan de Plackett et Burman (Matrice d'Hadamard)**

Les matrices d'expériences d'Hadamard permettent d'estimer les "poids" ou les coefficients ( $b_j$ ) de  $k$  facteurs en  $n$  expériences, avec une variance :  $\text{var}(b_j) = s^2/n$

Les matrices d'Hadamard sont orthogonales et ont pour élément 1 ou -1, ils sont des variables codées déterminées par la relation suivante :

$$X_{ij} = \frac{U_{ij} - U_{0j}}{\Delta U_j}$$

$X_{ij}$  : valeur de la variable codée (+1 ou -1)  $j$  à l'expérience  $i$

$U_{ij}$  : valeur de la variable naturelle  $j$  à l'expérience  $i$

$U_{0j}$  : valeur de la variable  $j$  au centre de domine

$\Delta U_j$  : pas de variation de la variable naturelle  $j$

➤ **Construction de la matrice d'Hadamard**

- ❖ Elles se construisent selon un algorithme qui donne la 1ère ligne de la matrice d'expériences, présentée ci-dessous,
- ❖ Les autres lignes sont générées par permutation circulaire horizontale (ou verticale) de cette ligne.
- ❖ La dernière ligne de la matrice d'Hadamard est toujours une ligne ne comportant que des signes (-).

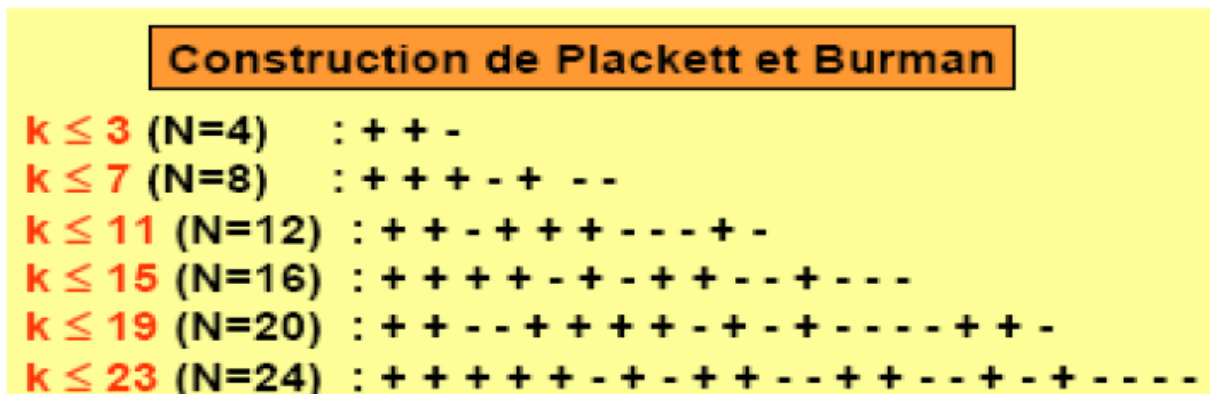


Figure 4 : construction de matrice d'Hadamard

- **Etape 4 : réaliser les essais**

Il s'agit de suivre toutes les combinaisons des essais indiquées dans le plan d'expériences de chaque ligne. Il ne faut pas arrêter avant de compléter toutes les essais.

- **Etape 5 : analyser les résultats**

Il existe deux analyses complémentaires :

**Analyse statistique** : elle permet de distinguer les effets probablement **significatifs** des facteurs. L'analyse statistique fait appel à la mise en œuvre des **tests statistiques**

Ce test statistique est résumé comme suit

1% < Significativité % < 5% Test significatif, souvent symbolisé par \*

1 % < Significativité % < 1% Test très significatif, souvent symbolisé par \*\*

Significativité % ≤ 1% Test hautement significatif, souvent symbolisé par \*\*\*

**Analyse graphique** : Elle donne une représentation simple des résultats sous forme des graphes tirés à partir de logiciel **Nemrowd**. Elle permet de visualiser l'influence des paramètres et de leurs interactions.

- **Diagramme des effets**

Le diagramme des effets ou diagramme en bâton donne les effets des facteurs en fonction de surface:

- Les effets négligeables ont petite surface
- Les contrastes significatifs ont une grande surface

- **Etape 6 : conclure**

L'objectif de cette dernière étape est de faire la synthèse des résultats obtenus et de décider des actions à entreprendre (réglages des paramètres). L'essai de confirmation doit permettre la décision à entreprendre soit :

- accepter le niveau de qualité obtenu après réglage,
- mettre en œuvre un nouveau plan pour améliorer le résultat,
- changer de stratégie d'analyse ou de conception du procédé

# **Partie II : Partie pratique**

## I- Introduction

La consommation de l'eau minérale naturelle au Maroc connaît une croissance continue et stable depuis quelques années, et de plus en plus les consommateurs marocains se tournent vers une consommation plus régulière d'eau minérale naturelle avec une croissance de + 10.7 % par an.

La concurrence au marché marocain de l'eau en bouteille est demeurée très concentrée par deux grands opérateurs, Les Eaux minérales d'Oulmès et SOTHERMA, ils captent à eux seuls, une part de marché de plus de 90%. Ces deux opérateurs cherchent toujours à diversifier et à compléter leurs gammes de produits à travers le lancement de nouveaux produits et de nouveaux conditionnements et de nouveaux formats afin de se différencier sur ce marché, Tout en assurant la sécurité alimentaire de produit et la stabilité de sa composition minéralogique.

En 2006 SOTHERMA a lancé un nouveau conditionnement de l'eau minérale naturelle Ain Saiss, c'est **Danone Ain Saiss bouteille en verre format ½ L et 1 L** avec un prix de vente de 6 DH .mais le verre qui valorise l'eau minérale, et qui est bien adapté à une consommation de prestige il n'a pas la capacité de garder la stabilité de l'eau minérale naturelle en leur composition en sels minéraux au cours de stockage.



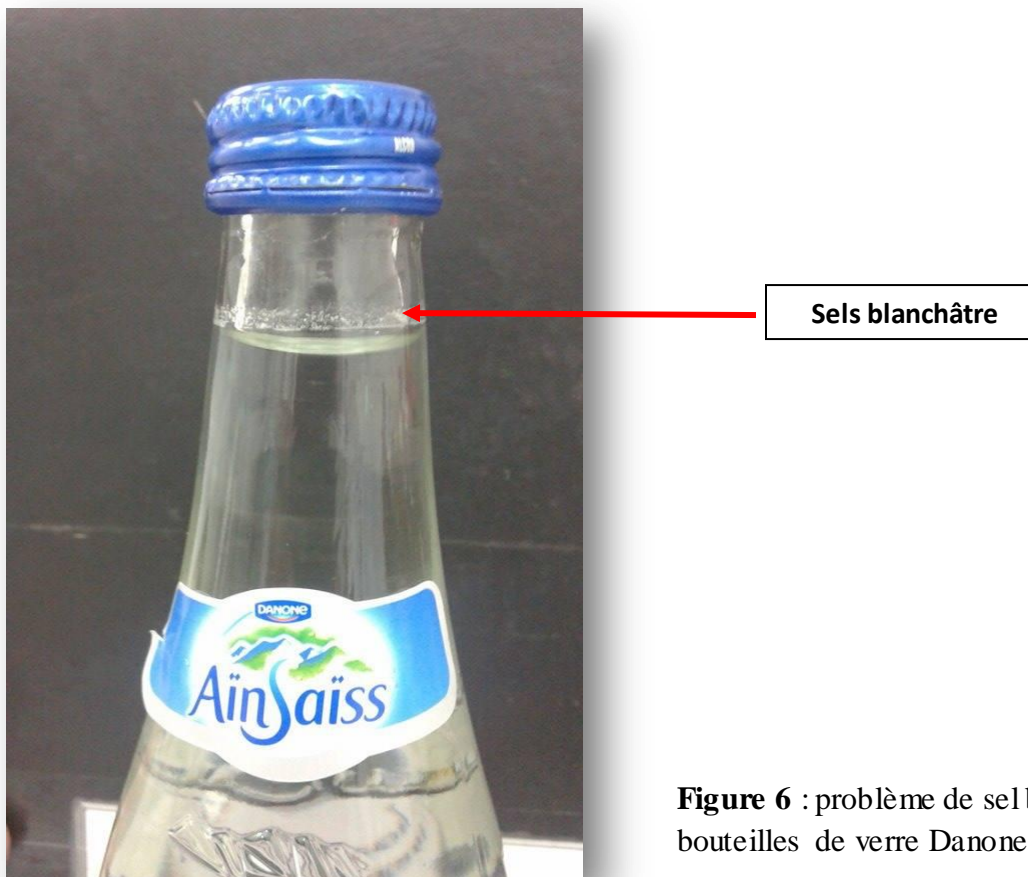
**Figure 5** : le produit Danone Ain Saiss bouteille en verre

## I- Présentation de problématique

Au cours de mon stage le responsable de management qualité à SOTHERMA Mme Jamila El AMRANI m'a chargé de traiter un problème de formation d'un sel blanchâtre sous forme d'anneau entouré la bague des bouteilles de verre de l'eau minérale naturelle Ain Saiss.

L'eau minérale naturelle Ain Saiss conditionnée dans les bouteilles de verre connaît ce problème de l'instabilité de ces sels minéraux au cours de stockage et surtout en été.

Donc afin de maîtriser la qualité du produit pendant le stockage, il est nécessaire de déterminer et d'étudier l'effet de certains facteurs qui déclenche certaines réactions de précipitation et par la suite la stabilité des sels minéraux qui entraîne une perte de la qualité sensorielle de l'eau minérale Ain Saiss et l'image de la société chez les clients, et surtout que la société est certifiée ISO 9001 version 2008.



**Figure 6** : problème de sel blanchâtre dans les bouteilles de verre Danone Ain Saiss

## 1. Les objectifs

Afin de résoudre ce problème, il faut atteindre les objectifs suivants :

- ❖ Détermination de la nature chimique de sel blanchâtre
- ❖ Détermination des facteurs influents sur la formation de ce sel
- ❖ Etudier les effets de ces facteurs
- ❖ Optimisation de ces facteurs afin de garder la stabilité chimique de l'eau minérale naturelle Ain Saiss.

## 2. Méthodologie du travail

Dans cette partie pratique nous allons commencer par l'identification de la nature chimique du sel blanchâtre par des analyses qualitatives et quantitatives après nous allons déterminer les facteurs influents sur la formation du sel blanchâtre en commençant par l'étude de ce problème dans les bouteilles de PET. Ensuite les effets des facteurs déterminés seront étudiés en détail par un plan de criblage enfin nous allons optimiser les facteurs criblés et terminer par une conclusion générale.



## **Chapitre 4 : Identification de la nature chimique de sel blanchâtre**

## I- Identification de la nature chimique du sel blanchâtre

Les eaux minérales naturelles Ain Saiss contiennent des ions (cations et anions) sous forme des sels minéraux dissouts en concentrations différentes en mg/l :

**Tableau 5** : composition minéralogique de l'eau minérale naturelle Ain Saiss

Cations	Teneur en mg/L	Anions	Teneur en mg/L
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>63.5</b>	<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>372</b>
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	<b>35.5</b>	<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>19.8</b>
<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>8</b>	<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>7</b>
<b>K<sup>+</sup></b>	<b>1</b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>3.8</b>

Ces cations et anions de l'eau minérale naturelle Ain Saiss sont en équilibre dans une température de 19 °C et à un pH neutre. Le changement de ces conditions déplace l'équilibre dans le sens inverse de dissolution qui est caractérisé par la formation d'un dépôt blanchâtre.

D'après la formation acquise sur la solubilité des ions dans l'eau nous déduisons que les sels minéraux qui peuvent être précipités, doivent avoir une solubilité faible et une concentration élevée. Le tableau suivant montre les sels qui peuvent précipités dans l'eau Ain Saiss en fonction de leurs solubilités

Les sels	Solubilité en g/L de l'eau en 20°C
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	<u><b>6.17*10<sup>-3</sup></b></u>
<b>MgCO<sub>3</sub></b>	0.39
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	745
<b>MgCl<sub>2</sub></b>	546

**Tableau 6**: les sels les moins solubles en fonction de leurs solubilités

- D'après ce tableau .le sels le plus probable de se déposer est CaCO<sub>3</sub>



## 1) Analyses qualitatives

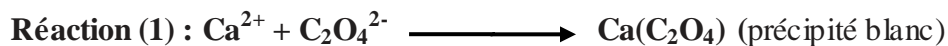
Les analyses qualitatives permettent de déterminer la nature des espèces chimiques présentes dans un échantillon donné.

### a) Préparation de la solution

- Nous solubilisons le sel blanchâtre par quelques gouttes d'un acide concentré (HCl)
- Nous ajoutons une quantité suffisante de l'eau distillée afin de diluer la solution

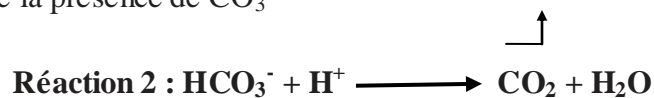
### b) Test d'identification de $\text{Ca}^{2+}$

Lorsqu'on ajoute 6 gouttes de l'oxalate de sodium  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  à la solution il ya formation d'un précipité blanc de  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  ce qui indique la présence de  $\text{Ca}^{2+}$ .



### c) Test d'identification de $\text{CO}_3^{2-}$

L'ajout de l'acide chlorhydrique concentré à la solution entrainé un dégagement de  $\text{CO}_2$  qui mise en évidence par le barbotage de ce gaz dans l'eau de la chaux .la perturbation de cette dernière indique la présence de  $\text{CO}_3^{2-}$



**Figure 7:** test d'identification de carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$

## 2) Analyses quantitative

Il s'agit d'une comparaison des paramètres physico- chimiques entre deux bouteilles en verre de l'eau minérale naturelle Ain Saiss l'une de ces deux bouteilles présente le problème.

**a) Détermination du titre hydrotimétrique TH :**

➤ **Principe de dosage : complexométrie**

C'est une réaction de complexation de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  par l'EDTA (éthylène diamine tétra acétique et noté pour plus de commodité  $\text{H}_4\text{Y}$ ) en milieu basique (pH=10).

L'anion  $\text{Y}^{4-}$  est un ion qui donne, avec de nombreux cations, des complexes stables Les réactions de complexation s'écrivent:



**$\text{Y}^{4-}$  : EDTA (Ethylène Diamine Tétra Acétique)**

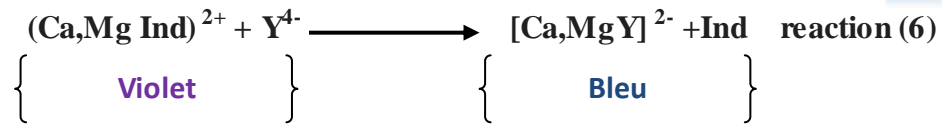
Tous ces ions donnent des solutions incolores. Le repérage de l'équivalence nécessite donc l'utilisation d'un indicateur coloré (le N.E.T: noir ériochrome T), noté Ind. Il est bleu à pH 10.

➤ **Mode opératoire :**

**N.B :** pour la bouteille qui présente le problème on la transverse dans béccher à l'aide d'une pipette pour éviter la dissolution de sel blanchâtre au cours de prise des volumes de dosage. les autres étapes sont les même

- Introduire dans un erlenmeyer de 250 ml, 100 ml de l'eau minérale naturelle DAS mesurée à l'aide d'une éprouvette
- Ajouter 5 ml de la solution tampon de pH10
- Ajouter un peu de l'indicateur coloré NET
- Titrer à la burette à l'aide de la solution EDTA (0.01 mol/L). au terme de la réaction la solution passe du rouge au bleu
- Noter le volume d'EDTA utilisé  $V_{\text{EDTA}}$

➤ **Réaction de dosage**



$\text{Y}^{4-}$  : EDTA (Ethylène Diamine Tétra Acétique)

➤ Expression des résultats selon le mode opératoire de la société

La dureté de l'eau est exprimée par le degré français (°f). Un degré français correspond à 10 mg de carbonate de calcium par litre. Le calcul de la dureté est se fait par la relation suivante

Equation 1

$$\text{TH (}^\circ\text{f)} = 2 * V_{\text{EDTA}} \text{ (ml)}$$

b) Détermination de titre alcalimétrique simple TA et titre alcalimétrique complet TAC

1) Principe de dosage : réaction acide-base :

Les titres alcalimétriques (simple et complet) d'une solution sont déterminés à partir de la neutralisation de cette solution par l'acide chlorhydrique. Ce dosage correspond à la formation de  $\text{H}_2\text{CO}_3$



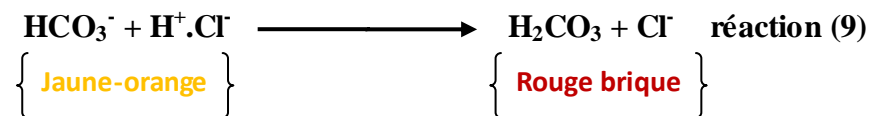
- $\text{TA} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$  (premier point équivalent)
- $\text{TAC} = [\text{OH}^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$  (deuxième point équivalent)

Le TA et le TAC. S'exprimaient en milliéquivalent par litre ou en degré français

➤ Mode opératoire :

- Introduire dans un erlenmeyer de 250 ml, 100 ml de l'eau minérale naturelle DAS mesurée à l'aide d'une éprouvette
- Ajouter quelques gouttes de la phénolphthaléine
- Faire le titrage par une solution de l'acide chlorhydrique jusqu'au virage rose à l'incolore de la phénolphthaléine
- Noter le volume de HCl versé  $V_1$
- Ajouter quelques gouttes de méthyle orange
- Compléter le dosage jusqu'au virage rouge brique, noter le volume  $V_2$

➤ **Réaction de dosage**



➤ **Expression des résultats selon mode opératoire de la société**

*Equations 2*

$$\text{TA (}^\circ\text{f)} = 2 * V_1 \text{ (ml)}$$

$$\text{TAC (}^\circ\text{f)} = 5 * V_2 \text{ (ml)}$$

$$[\text{HCO}_3^-] \text{ (mg /l)} = \text{TAC} * M$$

**M : la masse molaire de bicarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ) égale 12.2 g/mol**

c) **Dosage de Calcium et Magnésium**

➤ **Principe de dosage : complexométrie**

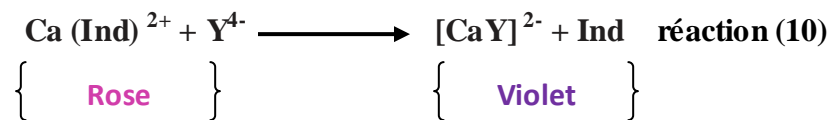
Dans ce dosage on dose seulement les ions  $\text{Ca}^{2+}$  contenus dans une eau minérale naturelle par une solution de l'EDTA .la teneur en  $\text{Ca}^{2+}$  peut être évaluée à un pH au moins égal à 12, en présence de murexide. En effet, à ce pH les ions  $\text{Mg}^{2+}$  sont précipités sous forme de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et ne sont pas dosés. La teneur en  $\text{Mg}^{2+}$  s'obtient par différence entre la dureté totale et la dureté calcique.

➤ **Mode opératoire :**

- Pipeter 20 ml de l'eau minérale naturelle à l'aide de pipette
- Introduire dans un erlenmeyer de 250 ml
- Ajouter 3 à 4 ml de la solution de KOH
- Ajouter l'indicateur coloré Murexide
- Titrer par l'EDTA jusqu'à au point du virage rose au violet et noter le volume  $V_2$

➤ **Réaction de dosage :**

A pH environ 12 l'indicateur coloré NET n'est plus utilisable ; on choisit alors un autre indicateur de fin de réaction : Murexide (Ind)



$\text{Y}^{4-}$  : EDTA (Ethylène Diamine Tétra Acétique)

➤ **Expression des résultats selon le mode opératoire de la société**

Equations 3

$$\begin{array}{l} [\text{Ca}^{2+}] (\text{mg/l}) = V_2 (\text{ml}) * M_1 \\ [\text{Mg}^{2+}] (\text{mg/l}) = (V_{\text{EDTA}} (\text{ml}) / 5 - V_2 (\text{ml})) * 2 * M_2 \end{array}$$

$M_1$ : la masse molaire de Calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) égale 40 g/mol

$M_2$ : la masse molaire de Magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) égale 12.15 g/mol

d) **Dosage de Chlorure  $\text{Cl}^-$  :**

➤ **Principe de dosage : précipimétrie**

Le chlorure est titré par nitrate d'argent en présence de chromate de potassium comme indicateur le terme de la réaction mise en évidence par la formation de chromate d'argent (orange). Réaction (12)



➤ **Mode opératoire :**

- Prélever 100 ml de l'eau minérale naturelle à l'aide de l'éprouvette et introduire dans un erlenmeyer de 250 ml.
- Ajouter quelques gouttes de chromate de potassium  $K_2CrO_4$
- Titrer par une solution de nitrate d'argent  $AgNO_3$  jusqu'au virage orange et noter le volume  $V$

➤ **Réaction de dosage**



➤ **Expression des résultats selon le mode opératoire de la société**

*Equation 4*

$$[Cl^-](mg/l) = V (ml) * M$$

**M : la masse molaire de Chlorure ( $Cl^-$ ) égale 35.5 g/mol**

**3) Résultats & interprétation**

Une comparaison des caractéristiques de l'eau minérale naturelle Ain Saiss entre une bouteille normale et une bouteille présente le problème du sel blanchâtre donnant les résultats présentés dans le tableau suivant :

**Tableau 7 :** comparaisons des caractéristiques chimiques entre une bouteille normale et bouteille présente le problème de sel blanchâtre

	TH (°f)	TA (°f)	TAC (°f)	$HCO_3^-$ (mg/l)	$Ca^{2+}$ (mg/l)	$Mg^{2+}$ (mg/l)	$Cl^-$ (mg/l)
bouteille normale	<u>34.4</u>	<b>0</b>	<u>30</u>	<u>366</u>	<u>60</u>	<b>47.14</b>	<b>42,6</b>
bouteille présente le problème	<u>29.3</u>	<b>0</b>	<u>27</u>	<u>329,4</u>	<u>40</u>	<b>46.9</b>	<b>42,6</b>

➤ **Interprétation**

D'après les résultats obtenus dans les tableaux ci-dessus on peut tirer les remarques suivantes :

- ✓ Diminution importante du TH et du TAC dans la bouteille présentant le problème du sel blanchâtre.

- ✓ Diminution importante de la teneur du calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et du bicarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ) dans la bouteille qui présente le problème du sel blanchâtre.
- ✓ La teneur du chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) n'est pas changée.

Par conséquent nous avons soupçonné que le sel blanchâtre est constitué de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ . Pour confirmer cette constatation nous avons procédé au dosage de  $\text{Ca}^{2+}$  dans le sel blanchâtre

#### 4) Dosage de sel blanchâtre

Je dose la sel selon ce mode opératoire suivant :

##### ➤ Mode opératoire

- Solubiliser le sel qui reste dans la bouteille par quelques gouttes de l'acide chlorhydrique
- Remplir la bouteille par 500 ml de l'eau distillée
- Ajouter l'indicateur coloré rouge de méthyle
- Ajouter la solution d'ammoniaque jusqu'au changement du colore (jaune-rouge)
- Prendre 20 ml de la solution préparée et doser selon le mode opératoire de dosage du calcium

##### ➤ Résultats

Les résultats des analyses sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau 8** : comparaison de la teneur en calcium entre l'eau minérale et le sel blanchâtre

Bouteille présente le problème	$\text{Ca}^{2+}$ (mg/l)
L'eau minérale naturelle Ain Saiss	<b>40</b>
Sel blanchâtre	<b>20</b>

##### ➤ Interprétation

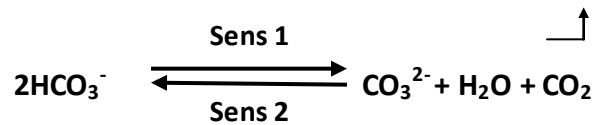
- ✓ La quantité perdue en eau minérale naturelle Ain Saiss est celle de sel blanchâtre

## II- Conclusion des analyses

D'après les résultats des analyses qualitatives et quantitatives nous concluons que le sel blanchâtre est le carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ . Il est formé par **la décarbonatation** de l'eau minérale naturelle Ain Saiss selon principe suivant

## III- Principe de décarbonatation

A chaud les hydrogénocarbonates de calcium  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  se décomposent suivant le bilan si dessous :

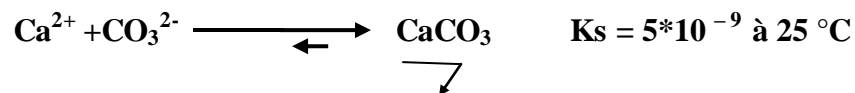


Le dégagement de dioxyde de carbone déplace largement l'équilibre vers le sens 1

Les ions calcium et les ions carbonate précipitent car les carbonate de calcium sont peu solubles dans l'eau la « disparition » des ions carbonate de la solution contribue aussi à rendre la réaction précédente quasi-totale (sens 1)

### a) Réaction de précipitation :

La réaction de précipitation de  $\text{CaCO}_3$  est une réaction quasi-totale à cause de son faible constante de solubilité  $K_s$



### b) Réaction de décarbonatation :

La réaction de décarbonatation dans l'eau est :







## **Chapitre 5 : Détermination des facteurs influents**

## I- Introduction

Le problème de la décarbonatation de l'eau Ain Saiss est un phénomène naturel est causé par l'augmentation de la température. Ce dernier facteur est difficilement contrôlable surtout à l'échelle industrielle. Donc afin de résoudre ce problème il fallait répondre aux questions suivantes :

- ✚ Est-ce qu'il ya d'autre facteurs influents sur la décarbonatation de l'eau Ain Saiss ?
- ✚ Qu'est-il la nature de cet effet ? est ce qu'il favorise la décarbonatation de l'eau Ain Saiss ou non ?
- ✚ Comment régler ces facteurs afin de résoudre le problème de décarbonatation ?

Pour répondre à ces questions nous somme servis de la méthodologie de plan d'expériences afin de fixer et d'optimiser les facteurs ayant de fixer et de régler les facteurs ayant une influence sur le problème de décarbonatation

## II- Détermination des facteurs influents

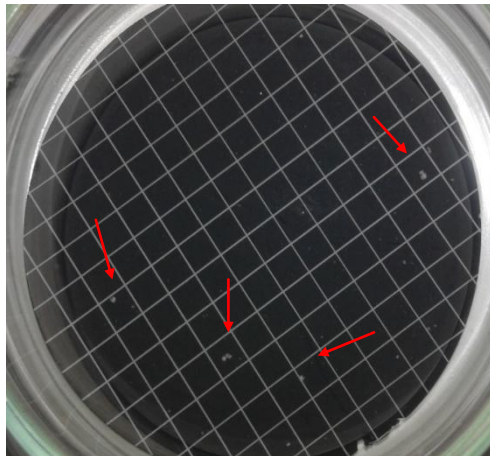
### a) Etude du problème de décarbonatation dans les bouteilles de PET

#### ➤ objectifs

Afin de déterminer les facteurs influents sur le problème de décarbonatation de l'eau minérale naturelle Ain Saiss. J'ai pris deux bouteilles de PET ½ L de l'eau minérale naturelle Danone Ain Saiss et j'ai mis l'une de ces deux bouteilles dans une étuve de 40 ° C et l'autre je garde comme un témoin à une température ambiante.

Après 15 jours j'ai pris les deux bouteilles et j'ai remarqué que la bouteille de PET mis à 40 °C : elle est contient des petites graines blanches dispersées dans l'eau minérale naturelle.

La filtration deux bouteilles sur un filtre noire donne les résultats qui apparaissent sur les figures 8 et 9 dans la page suivante :



**Figure 8** : bouteille PET à 40 °C



**Figure 9** : bouteille PET à T° ambiante

**b) Comparaison du calcium entre les deux bouteilles**

➤ **Résultats**

Le dosage du calcium dans les deux bouteilles de PET donne les résultats dans le tableau suivant :

**Tableau 9** : comparaison de la teneur en calcium entre deux bouteilles PET

	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)
<b>bouteille PET à T° ambiante</b>	<b>60</b>
<b>bouteille PET à 40 °C</b>	<b>56</b>

D'après le tableau on remarque :

- ✓ Une diminution de la teneur du calcium dans la bouteille de PET mis à 40 °C
- ✓ La teneur du calcium dans la bouteille de PET mis à T° ambiante n'est pas changée.

**c) Interprétation et conclusion**

L'eau minérale naturelle Ain Saiss dans la bouteille PET qui 'on a mis à une température de 40 °C est subit le problème de la décarbonatation ce qui explique la diminution de la teneur du calcium.

Donc les eaux minérales naturelles Ain Saiss conditionnées dans les bouteilles de PET peuvent aussi avoir le problème de la décarbonatation alors la nature du conditionnement n'a pas d'influence.

#### d) Diagnostique par le principe de la méthode de brainstorming

Le brainstorming ou remue-méninges est une technique de résolution créative de problème sous la direction d'un animateur, un remue-méninge étant plus spécifiquement une réunion informelle de collecte d'idées. Elle a été conçue en 1935 par Alex Osborn. Elle permet de produire un maximum d'idées en un minimum de temps.

Pour le diagnostic, le principe de la technique de brainstorming est choisi afin de faire sortir les différentes causes qui peuvent être à l'origine de l'anomalie en un minimum de temps.

- ✓ Température de stockage
- ✓ Position de stockage
- ✓ Etanchéité
- ✓ Niveau de remplissage
- ✓ Epaisseur de paroi de la bouteille

#### e) Représentation graphique des causes par diagramme Causes-Effets

Les premiers diagrammes ont été développés par le professeur Kaoru Ishikawa en 1943. le diagramme est appelé également :

- ✓ Diagramme d'Ishikawa
- ✓ Diagramme en arrêtes de poisson
- ✓ Diagramme de 5M car il regroupe les causes par familles de 5 M selon :

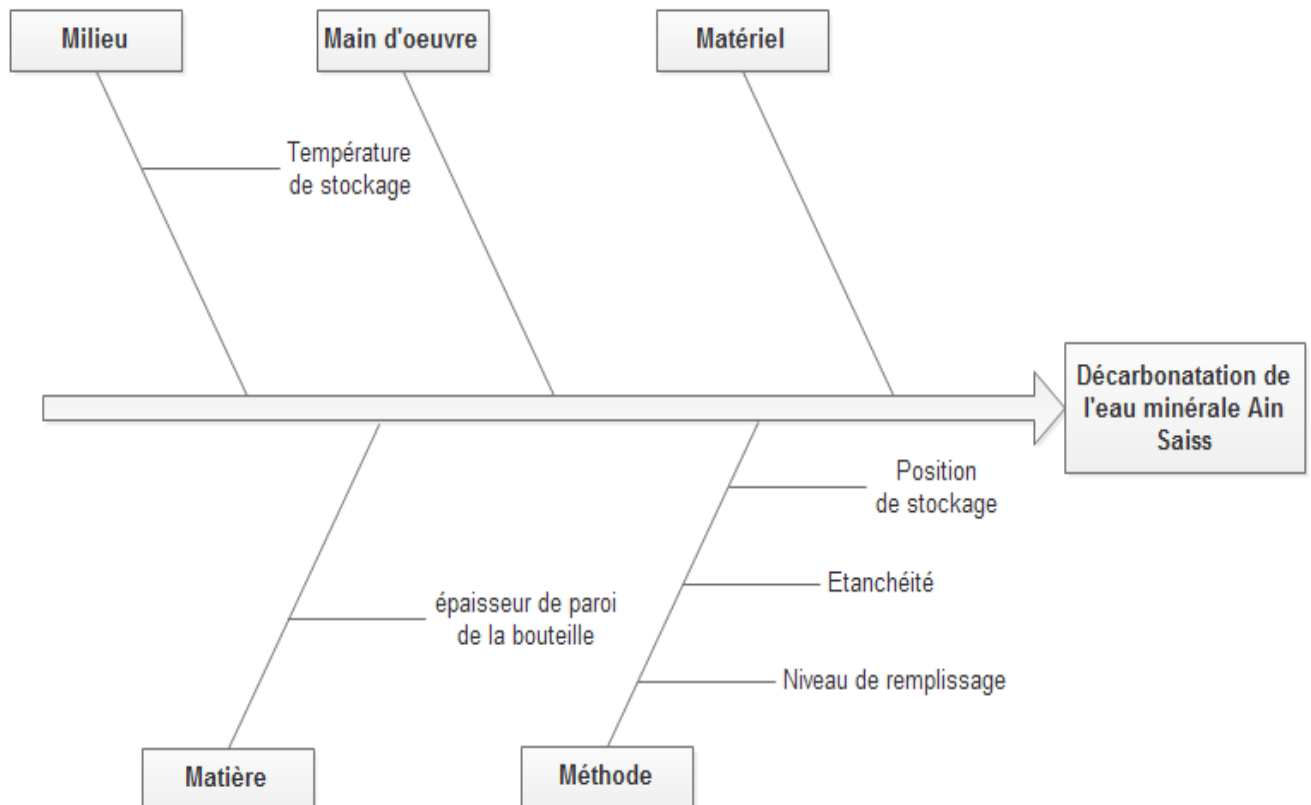
**Main d'œuvre :** les collaborateurs, leurs compétences...

**Matières :** les matières concernées, la qualité... Pour une fabrication, les composants entrant dans l'élaboration du produit...

**Matériels :** Les moyens de production, les équipements...

**Méthodes :** les techniques, les procédures, modes opératoires...

**Milieu :** l'environnement de travail, la concurrence...



**Figure 10 :** diagramme de causes effet de décarbonatation de l'eau minérale Ain Saiss

### III- Description des facteurs d'entrées et de sorties (réponse)

#### 1) Facteurs d'entrée

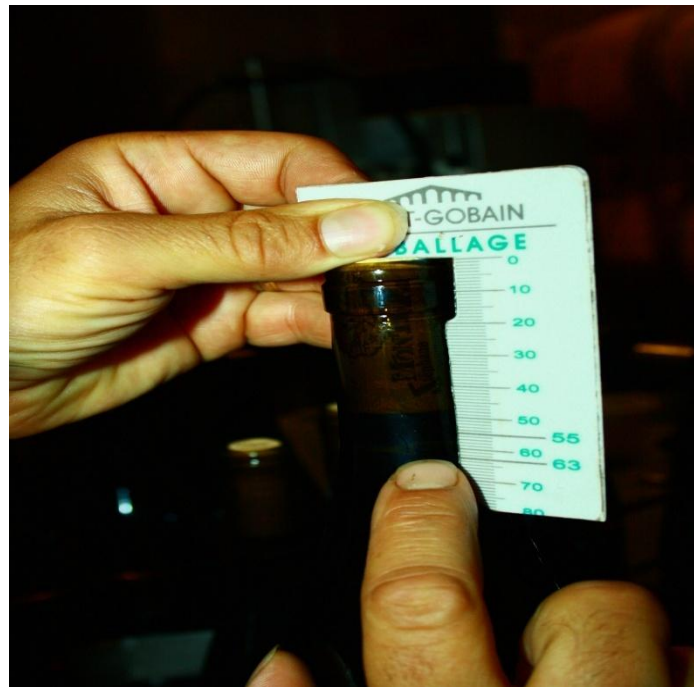
SOTHERMA cherche à garder la stabilité chimique de l'eau minérale naturelle Ain Saiss conditionnée dans les bouteilles de verre au cours de stockage, et les facteurs intervenants sont :

**Température de stockage :** la société stocke le produit Danone Ain Saiss ½ et 1 L verre dans un endroit à l'abri du soleil, sa température maximale en été 40°C et minimale 20°C.

**Position de stockage :** la société stocke le produit Danone Ain Saiss ½ et 1 L verre à l'envers de façon à voir la base de la bouteille vers le haut pour remédier au problème de la décarbonatation. Ce facteur est qualitatif.

**Étanchéité** : elle est mesurée par un torque mètre et exprimée en Nm. elle donne une idée sur l'application du bouchon sur la bouteille. La visseuse est réglée pour donner une étanchéité moyenne des bouteilles de 1.2 Nm alors que la **norme interne de la société** exige une étanchéité comprise entre 0.9 et 1.6 Nm.

**Niveau de remplissage** : il est mesuré par rapport au plan d'arasement au moyen d'un pied à coulisse et la lecture se fait en bas de ménisque. Il est exprimé en mm. La valeur moyenne de niveau de remplissage est 20 mm et la valeur minimale exigée par la réglementation est 53 mm équivalant à 0.5 L et la valeur maximale exigée par la **norme interne de la société** est 14 mm équivalant à 0.55 L.



**Figure 11** : mesure du niveau de remplissage

**Épaisseur de paroi de la bouteille** : après le cassement de la bouteille l'épaisseur de paroi est mesurée en mm à l'aide d'un pied à coulisse. Nous avons deux bouteilles de verre ½ L Danone Ain Saiss épaisseur de paroi 2 mm et Sidi Ali 3.5 mm.

**Tableau 10:** description des facteurs d'entrées et domine expérimentale

facteurs	Maximum Niveau +1	Minimum Niveau -1	Standard ou moyenne
Température de stockage (°C)	40	20	30
Position de stockage	2	1	-
Etanchéité (Nm)	1.6	0.9	1.2
Niveau de remplissage (mm)	14	53	25
Epaisseur de paroi de la bouteille	3.5	2	2

## 2) Facteur de sortie (réponse)

D'après les analyses quantitatives effectuées la réponse représentative de la décarbonatation est la teneur en calcium. Cette dernière doit être comprise entre 60 et 64 mg/L qui est la teneur en calcium dans l'eau minérale naturelle Ain Saïss quand elle arrive à l'usine. En effet la décarbonatation de l'eau entraîne une diminution de la teneur en calcium quantifiable en mg/L par la méthode de dosage volumétrique de calcium citée précédemment. Cette méthode d'analyse de calcium est une méthode normalisée d'après la livre « méthode d'analyse de l'eau » de Jean Rodier

## IV- Construction de matrice d'expériences

### 1) Matrice d'Hadamard

Vu l'objectif atteindre notre choix est la matrice d'Hadamard permettant de déterminer sans ambiguïté les facteurs influents et leurs effets. Le tableau suivant présente la matrice d'expérience réalisée :

Numéro d'expérience	X1	X2	X3	X4	X5
1	1	1	1	-1	1
2	-1	1	1	1	-1
3	-1	-1	1	1	1
4	1	-1	-1	1	1
5	-1	1	-1	-1	1
6	1	-1	1	-1	-1
7	1	1	-1	1	-1
8	-1	-1	-1	-1	-1

Tableau 11 : matrice d'expériences

## V- Plan d'expérimentation et réalisation des essais

### 1) Plan d'expérimentation

La mise en œuvre de plan d'expérimentation ne pose pas un problème grâce au logiciel **Nemrodw** qui donne les valeurs naturelles ou réelles à partir des valeurs codées (+1,-1).

N°Exp	Température de stockage	Position de stockage	Etanchéité	Niveau de remplissage	Epaisseur de paroi de la bouteille
unités	°C		Nm	mm	mm
1	40	2	1.6	14	3.5
2	20	2	1.6	53	2
3	20	1	1.6	53	3.5
4	40	1	0.9	53	3.5
5	20	2	0.9	14	3.5
6	40	1	1.6	14	2
7	40	2	0.9	53	2
8	20	1	0.9	14	2

Tableau 12 : plan d'expérimentation



## 2) Réalisation des essais

Nous avons procédé à réaliser les essais dans l'ordre du tableau 12 et suivant les étapes ci-dessous :

- 1- Nous avons pris 8 bouteilles en verre de l'eau minérale naturelle 0.5 L : 4 bouteilles de Sidi Ali ont une paroi de 3.5 mm d'épaisseur et 4 bouteilles de Danone Ain Saiss 2 mm l'épaisseur de paroi
- 2- Nous avons marqué ces 8 bouteilles par des numéros de 1 jusqu'à 8 après nous avons mis ces bouteilles dans la chaîne de production de l'eau minérale naturelle Ain Saiss bouteille en verre.
- 3- Nous avons réglé la remplisseuse et la visseuse afin d'avoir les conditions des essais indiquées selon leurs numéro (exemple essai 1 : remplissage de 520 mL c'est-à-dire niveau de remplissage 14 mm et vissage : étanchéité 1.6 Nm).
- 4- Le stockage de ces 8 bouteilles est fait dans deux étuves l'une de ces étuves est réglée à 40 °C et l'autre à 20 °C .le stockage se fait en respectant la position de stockage pour chaque essai.



Figure 12 : les huit essais réalisés sur les bouteilles de ½ L

### 3) Résultats des essais

Après 15 jours de stockage nous avons dosé le calcium dans les 8 bouteilles selon le mode opératoire cité précédemment. Les résultats sont présentés dans le tableau 13. il faut noter que la teneur du calcium avant les essais a été 60mg/L

N°Exp	Température de stockage	Position de stockage	Etanchéité	Niveau de remplissage	Epaisseur de paroi de la bouteille	Teneur en Ca <sup>++</sup>
	°C		Nm	mm	mm	mg/L
1	40	2	1.6	14	3.5	57.33
2	20	2	1.6	53	2	58.66
3	20	1	1.6	53	3.5	58.66
4	40	1	0.9	53	3.5	48.00
5	20	2	0.9	14	3.5	58.66
6	40	1	1.6	14	2	56.00
7	40	2	0.9	53	2	49.33
8	20	1	0.9	14	2	57.33

Tableau 13 : les résultats de plan d'expériences

## VI- Analyse des résultats

### 1) Analyse statistique

L'analyse statistique permet d'identifier les coefficients ou les effets **probablement significatifs** des facteurs par l'estimation de l'intervalle de confiance. Le tableau 14 illustre les effets significatifs de chaque facteur étudié.

Nom	Coefficient	Ecart-Type si	t.exp.	Signif. %
b0	55.496	0.16625	333.81	< 0.01 ***
b1	-2.831	0.16625	-17.03	0.343 **
b2	0.499	0.16625	3.00	9.5
b3	2.166	0.16625	13.03	0.584 **
b4	-1.834	0.16625	-11.03	0.812 **
b5	0.166	0.16625	1.00	42.3

**Tableau 14** : les coefficients moyens des facteurs

D'après le tableau les facteurs ayant une influence significative sont :

- la température de stockage b1
- l'étanchéité de la bouteille b3
- le niveau de remplissage b4

Le tableau 15 donne les coefficients statistiques lié à cette estimation

R2	0.997
R2A	0.988
Nombre de degrés de liberté	2

**Tableau 15** : les coefficients statistiques

## 2) Analyse graphique

Etude graphique des effets est présentée sous forme de digramme en bâtons dans la page suivante (figure 18). La surface de chaque bâton est proportionnelle à la valeur de l'effet de ce facteur sur la variation de la réponse. A savoir qu'**effet positif** : passage - vers + et **effet négatif** : passage + vers -.

### ➤ Diagramme des effets

Pour la réponse « teneur en calcium » traduisant la formation de carbonate de calcium, le diagramme des effets moyens fait sortir immédiatement les effets des facteurs influents sur la décarbonatation de l'eau minérale naturelle Ain Saïss

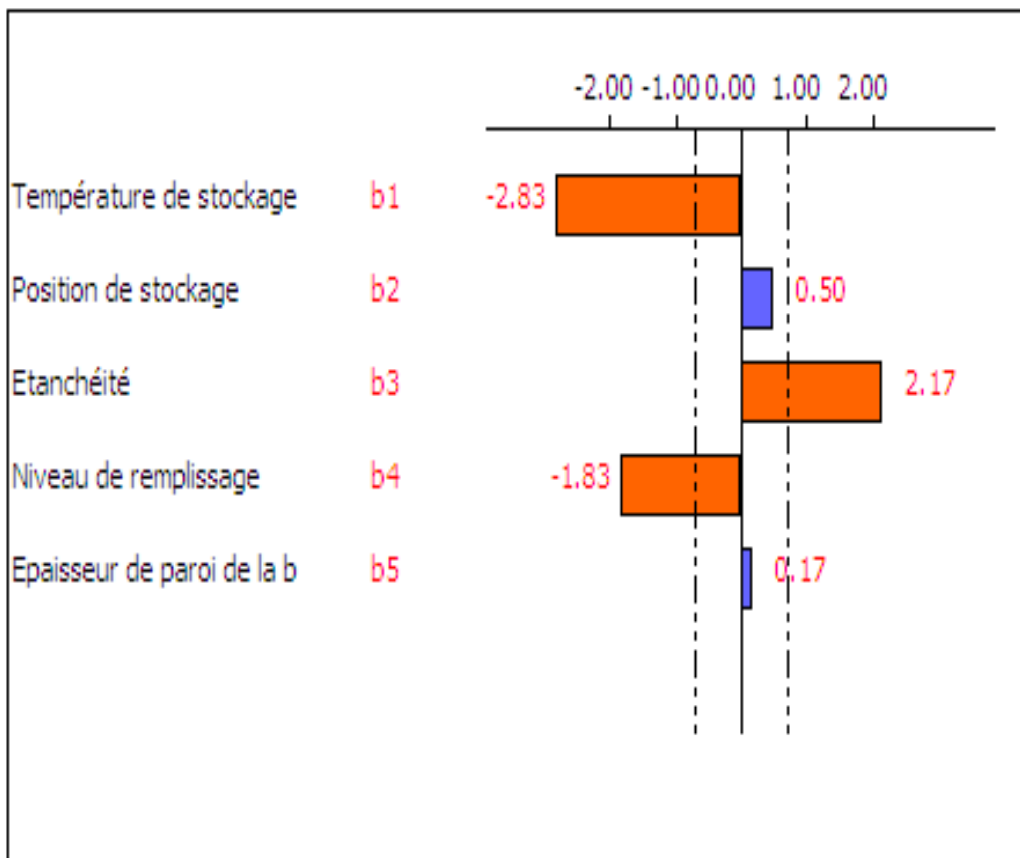


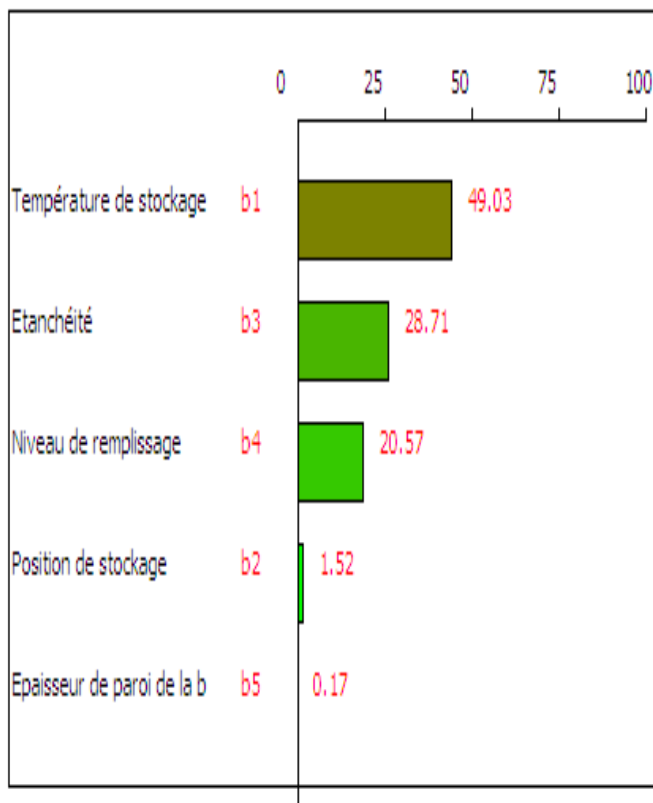
Figure 13 : étude graphique des effets moyens

➤ **Interprétation**

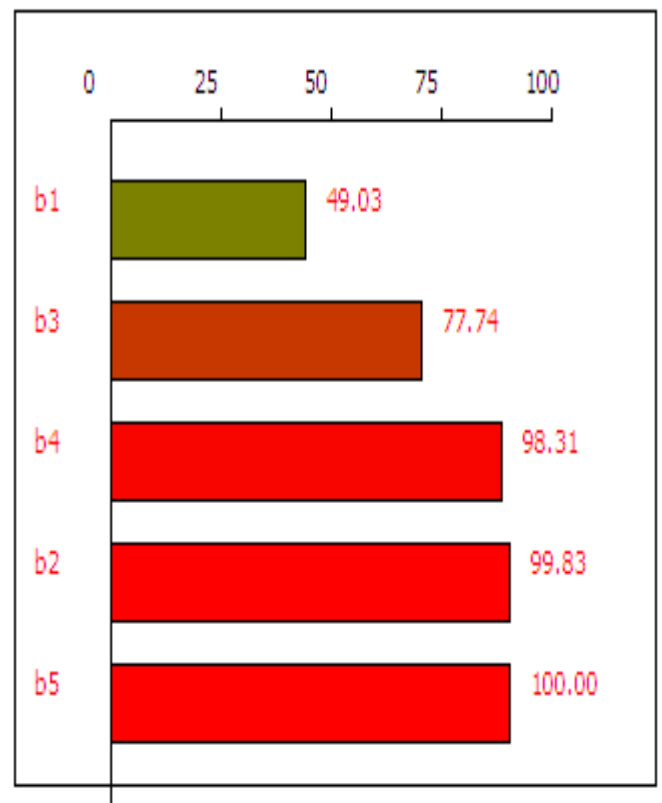
La température a un effet négatif le plus important sur la réponse ( $b_1 = -2.83$ ) suivie par l'effet positif de l'étanchéité ( $b_3 = 2.17$ ) puis le niveau de remplissage qui apparaît comme facteur à un effet significatif ( $b_4 = -1.83$ ) avec une influence négative sur la teneur de calcium dans l'eau Ain Saïss et positive sur la décarbonatation. La position de stockage et l'épaisseur de paroi de la bouteille sont des facteurs ayant une action moins importante sur la décarbonatation comparée à l'effet de la température de stockage.

➤ **Diagramme des effets de Pareto**

Le diagramme de Pareto est un complément du diagramme des effets moyens. Il nous permet de déterminer les facteurs par ordre de contribution décroissante dans la variation de réponse en se basant sur la loi de Pareto : 80% de variation de réponse expliquée par 20% des facteurs.



**Figure 14 :** diagramme des effets de Pareto



**figure 15 :** diagramme des effets cumulés

### ➤ **Interprétation**

Le diagramme des effets de Pareto renforce la dominance de l'effet de la température sur la décarbonatation de l'eau minérale Ain Saiss qui apparaisse le premier avec une contribution de 49.03%, il est suivie par l'étanchéité qui contribue 28.71% dans la variation de réponse et si nous voyons le digramme des effets cumulés (figure 15) nous pouvons dire que la décarbonatation de l'eau minérale naturelle Ain Saiss est expliquée par les trois facteurs premiers, ils expliquent tous seuls 98.31% de la variation de la réponse.

### **3) Conclusion des résultats**

En conclusion, ce plan de criblage a mis en évidence la nature des effets des facteurs qui ont une influence significative sur la variation de la réponse qui sont : la température de stockage, le niveau de remplissage et l'étanchéité, ainsi que les facteurs qui sont moins influents la position de stockage et l'épaisseur de paroi de la bouteille.

### **4) Les recommandations**

D'après les analyses graphiques des résultats qui ont permis de sélectionner le niveau de remplissage et l'étanchéité de la bouteille comme des facteurs influents sur la décarbonatation de l'eau minérale naturelle Ain Saiss plus la confirmation de l'effet négatif de la température. Nous aurons donc recommandé de :

- ✓ D'augmenter l'étanchéité des bouteilles jusqu'à 1.6 Nm ou les valeurs qui sont au plus près de lui, puisque c'est la limite supérieure de tolérance pose la norme interne de la société
- ✓ De remplir les bouteilles au niveau de remplissage à l'entour de 53 mm puisque c'est un optimum où nous n'avons pas la décarbonatation de l'eau minérale naturelle Ain Saiss.
- ✓ De diminuer l'effet de la température au maximum possible : par exemple en utilisant des ventilateurs à l'endroit de stockage.

## **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Le stage ainsi réalisé au sein de la **Société de Thermalisme Marocaine SOTHERMA**, était une expérience enrichissante pour connaître le processus de mise en bouteille de l'eau minérale naturelle surtout que cette société est l'une de plus grande société produisant l'eau minérale naturelle au Maroc.

Lors de ce stage j'ai traité un problème de la décarbonatation de l'eau minérale naturelle Ain Saiss qui se manifeste par un dépôt de carbonate de calcium sur la paroi de la bouteille en verre. Pour résoudre le problème de décarbonatation des investigations ont été mené à travers

- la détermination de la nature chimique de dépôt
- la détermination des facteurs influents
- l'étude de l'influence des facteurs

Au terme de ces investigations, nous avons constaté que les facteurs suivants influencent sur la décarbonatation de l'eau minérale naturelle Ain Saiss.

- ✓ La température de stockage
- ✓ L'étanchéité de la bouteille
- ✓ Le niveau de remplissage

Par ailleurs des recommandations ont été proposées pour résoudre ce problème.

Le plan de criblage est un outil efficace pour déterminer et étudier les facteurs influents et aussi pour faciliter la tâche d'une étude plus précise des facteurs



## Référence bibliographique

- LES EAUX MINÉRALES D'OULMES S.A. DOSSIER D'INFORMATION
- Université de Picardie Jules Verne / Jacques Beauchamp QUALITE ET POLLUTION DES EAUX SOUTERRAINES
- NORME CODEX POUR LES EAUX MINÉRALES NATURELLES
- Maurice Engalenc : EAUX MINÉRALES quand le mieux est l'ennemi du bien
- Mode opératoire des analyses chimiques SOTHERMA
- Karam sandrine : thèse de docteur de l'université de Limoges : Discipline / Spécialité : Electronique des hautes fréquences et optoélectroniques
- Chapitre C1 : Les eaux de consommation
- Les eaux naturelles
- Chimiste en herbe : René CAHAY, Andréas JAKOBS, René LINARD, Vincent TADINO
- Cours de plan d'expériences