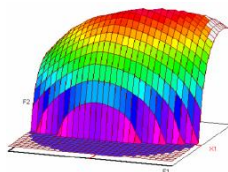




Année Universitaire : 2015-2016



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

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

**Solubilisation de la Couche Mince Métallique d'une
Peinture Décorative en Appliquant la Méthodologie des
Plans d'Expériences à l'Optimisation du pH et de
Viscosité**

Présenté par :

ALLOUSS Dalia

Encadré par :

- M^{me} LAKHEL Zoulikha société Midi Peinture

- Pr. ALILOU EL Houssine FST Fès

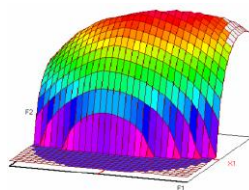
Soutenu Le 13 Juin 2016 devant le jury composé de :

Pr. EL Houssine ALILOU

Pr. Mohammed EL ASRI

Pr. Fouad OUZZANI CHAHDI

Stage effectué à : Midi Peinture



Master ST CAC Agiq

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

Nom et prénom : ALLOUSS Dalia

Année Universitaire : 2015/2016

Titre : Solubilisation de la Couche Mince Métallique d'une Peinture Décorative en Appliquant la méthodologie des plans d'Expériences à l'Optimisation du pH et de Viscosité.

Résumé

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'application de la méthodologie des plans d'expériences (DOE) à l'optimisation du pH et de viscosité avant une étude de criblage sur les facteurs entrant dans la formulation d'une peinture décorative nommée « YAKOUT » ainsi qu'une étude de stabilité de pH que son aspect brillant durant le stockage qui apparaît grâce à une couche mince métallisée.

Mots clés : plans d'expériences – plan de criblage – plan à surface de réponses – peinture bâtiment.



Dédicace

Avec l'aide de tout puissant, j'ai pu réaliser ce modeste travail que je dédie :

A mon très cher père,

Je voudrais partager ce succès avec lui, que dieu le protège et le garde.

A ma très chère maman,

Que dieu la protège pour moi, je ne pourrai jamais la remercier assez pour ce qu'elle fait pour moi.

A mes très chers frères et ma sœur,

Qui sont très présents pour me soutenir.

A toute ma famille,

Qui sont très chers et que j'ai omis de citer.

A mes chers amies et amis.

Qui m'ont beaucoup encouragé.

A tous mes professeurs,

Qui m'ont enseigné durant mon cursus universitaire.

Remerciement

Je tiens à remercier dans un premier temps, toute l'équipe pédagogique de **la Faculté des Sciences et Techniques FES** et les intervenants professionnels responsable de la formation **Chimiométrie et Analyse Chimique : Application à la Gestion Industrielle de la Qualité**.

Je tiens à adresser mes remerciements les plus vifs à mon encadrant **Pr. ALILOU** pour son soutien, son écoute et son disponibilité, sans oublier **Pr. M. EL ASRI** pour ses précieux conseils ainsi que son aide tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier toute l'équipe d'unité production de la société **Midi peinture**, pour leur accueil et leur collaboration.

Plus précisément, je tiens à remercier sincèrement :

- ✚ Monsieur A. SIDK, directeur technique, pour son accueil et la confiance qu'il m'a accordé dès mon arrivé à l'entreprise.
- ✚ Madame Z. LAKHAL, responsable industrialisation, pour m'avoir intégré rapidement au sein de l'entreprise ainsi que le temps qu'elle m'a consacrée durant mon stage, sachant répondre à toutes mes interrogations.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont concouru ce passage en entreprise agréable :

- ✚ Monsieur B. ESSAKENE, chargé de contrôle qualité, pour son accueil sympathique.
- ✚ Madame A. EZZEROUQI, chimiste, pour ses informations utiles concernant le contrôle qualité des matières premières.
- ✚ Monsieur A. LACHHAB, responsable production.

Je tiens à adresser mes remerciements les plus respectueux à les membres de jury composés de : Messieurs Pr. Fouad. OUZZANI CHAHDI, Pr. El houssine ALILOU et Pr. Mohammed EL ASRI.



SOMMAIRE

Introduction générale.....	10
Chapitre1 : Présentation générale de Midi Peinture	11
I. Introduction :.....	12
II. Organigramme de la société :.....	12
III. Processus de fabrication dans la société :.....	13
1. Réception des commandes :.....	14
2. Traitement des commandes :.....	14
3. Lancement de la production :.....	14
IV. Les différentes catégories des produits fabriqués :.....	14
chapitre2 : Etude bibliographique sur la peinture	15
I. Introduction :.....	16
II. Définition :	16
III. Types de peintures :	16
1. Peintures en phase aqueuse :.....	16
2. Peintures en phase solvant :.....	17
IV. Principaux constituants des peintures, vernis :.....	17
1. Les résines :.....	17
2. Les produits pulvérulents :.....	17
3. Les colorants :.....	18
4. Les solvants et les diluants :.....	18
5. Les additifs ou les adjuvants :.....	18

V. Les étapes de fabrication et le contrôle de qualité :	19
1. Contrôle qualité des matières premières :	19
2. Procédé de fabrication :	20
3. Contrôle de qualité des peintures :	21
Chapitre3 : Rappel sur les Plans d'Expériences	24
I. Introduction :	25
II. Formalisation du problème :	25
III. Choix de la stratégie :	26
1. Plan de criblage ou screening :	26
2. Plan d'optimisation ou à surface de réponse :	27
IV. Analyse des résultats :	27
1. Analyse mathématique :	27
2. Analyse graphique :	28
3. Analyse statistique :	28
Chapitre4 : Optimisation du pH&de viscosité de YAKOOT par plans d'expériences et la solubilisation de sa couche mince métallique pendant le stockage.	29
I. Formalisation du problème :	30
1. Variables de sorties ou réponses :	30
2. Variables d'entrée ou facteurs :	30
II. Criblage des facteurs :	31
1. Facteurs-modalités-domaine expérimentale-plan d'expérimentation :	31
2. Analyse globales des résultats d'essais :	32
2.1. Estimation des coefficients :	33

3.	Analyse graphique des résultats :.....	34
3.1.	Diagramme en bâton des effets pour la réponse pH :.....	34
3.2.	Diagramme de Pareto pour la réponse pH :.....	35
3.3.	Diagramme en bâton des effets pour la réponse viscosité :.....	35
3.4.	Diagramme de Pareto pour la réponse viscosité :.....	36
4.	Conclusion :.....	36
III.	Optimisation- plans à surfaces de réponses :.....	37
1.	Facteurs et niveaux :.....	37
2.	Réponses et objectifs :.....	37
3.	Choix du plan expérimental :.....	37
3.1.	Caractéristiques du problème :.....	37
4.	Construction et réalisation du plan d'expériences :.....	38
5.	Analyse globale des résultats d'essais :.....	39
6.	Analyse mathématiques des résultats d'essais :.....	40
6.1.	Estimation des coefficients pour les deux réponses : pH et viscosité.....	40
6.2.	Comparaison des réponses observées et des réponses calculées :.....	40
6.3.	Modélisation :.....	41
7.	Analyse statistique des résultats :.....	41
7.1.	Qualité des estimateurs des coefficients :.....	41
7.2.	Validité du modèle :.....	42
7.3.	Manque d'ajustement :.....	42
7.4.	Qualité descriptive du modèle :.....	43
8.	Analyse graphique :.....	43



8.1. Surfaces de réponses de pH et de viscosité :	43
8.2. Courbes iso-réponses :	44
IV. Solubilisation de la couche mince métallique de YAKOOT :	45
1. Evolution du pH et d'intensité de brillance :.....	45
2. Interprétation :.....	46
3. Conclusion :.....	47
Conclusion générale.....	49
Références.....	50

Liste des figures

Figure1 : jauge de finesse.....	22
Figure2 : pycnomètre.....	23
Figure3 : enregistreur du temps de séchage.....	23
Figure4 : viscosimètre Brookfield.....	24
Figure5 : pénétromètre.....	24
Figure6 : brillance mètre.....	24
Figure7 : spectrocolorimètre et le cercle chromatique des couleurs.....	25
Figure8 : boîte noire d'un système.....	28
Figure9 : plan de Box-Behnken pour 3 facteurs.....	30
Figure10 : différence entre plan de criblage et à surfaces de réponses.....	30
Figure11 : signification d'effet positif ou négatif du bâton.....	31
Figure12 : boîtes à moustaches des réponses du plan de criblage.....	36
Figure13 : graphe des effets de pH.....	37
Figure14 : diagramme de Pareto pour pH.....	38
Figure15 : graphe des effets de viscosité.....	38
Figure16 : diagramme de Pareto pour viscosité.....	39
Figure17 : boîtes à moustaches des réponses pour plan de Box-Behnken.....	42
Figure18 : surface de réponses des deux réponses.....	47
Figure19 : courbes d'iso-réponses des deux réponses.....	47
Figure20 : carte de contraste et applicateur du film.....	48

Liste des tableaux

Tableau1 : fiche technique de la société.....	12
Tabeleau2 : lignes génératrices d'un plan de criblage.....	29
Tableau3 : niveaux des facteurs du plan de criblage.....	34
Tabeleau4 : plan d'expérimentation du plan de criblage.....	35
Tableau5 : résultats d'essais du plan de criblage.....	33
Tabeleau6 : estimation des poids des facteurs b_i	35
Tabeleau7 : facteurs fixés pour le reste de l'étude.....	39
Tabeleau8 : domaine expérimental du plan à surface de réponses.....	40
Tabeleau9 : matrice d'expériences associées au plan de Box-Behnken.....	41
Tabeleau10 : plan d'expérimentation du plan Box-Behnken.....	41
Tabeleau11 : statistique descriptive des deux réponses.....	42
Tabeleau12 : estimation des coefficients pour plan Box-Behnken.....	43
Tabeleau13 : analyse des coefficients pour le modèle de degré 2.....	44
Tabeleau14 : analyse de régression pour la réponse pH.....	45
Tabeleau15 : analyse de régression pour la réponse viscosité.....	45
Tabeleau16 : analyse de manque d'ajustement pour la réponse pH.....	45
Tabeleau17 : analyse de manque d'ajustement pour la réponse viscosité.....	46
Tabeleau18 : qualité descriptive des deux modèles.....	46

Liste des graphes

Graphe1 : comparaison de viscosité calculée avec l'expérimentale.....	43
Graphe2 : comparaison du pH calculé avec l'expérimental.....	43
Graphe3 : évolution du pH et d'intensité de brillance (pH=5.8).....	48
Graphe4 : évolution du pH et d'intensité de brillance (pH=6.5).....	49
Graphe5 : évolution du pH et d'intensité de brillance (pH=7).....	49

Liste des schémas

Schéma1 : liste des produits fabriqués par Midi Peinture.....	15
Schéma2 : processus de fabrication des peintures.....	22
Schéma3 : démarche méthodologique des plans d'expériences.....	27

Introduction Générale

La peinture résulte d'un mélange intime de résine ou émulsion, de pigment et de solvant. Cependant, et vue son indispensabilité dans le domaine de la construction, la peinture a été et reste toujours sujet à de multiples travaux d'études et de recherche.

Dans le contexte concurrentiel actuel, les objectifs de qualité et de fiabilité sont au cœur de la conception des produits. L'utilisation d'un plan d'expériences est intéressante dans le sens où elle fait réduire le nombre des expériences tout en faisant varier plusieurs facteurs à la fois.

L'objectif de ce présent travail est de voir l'influence des différents constituants d'une peinture décorative « YAKOUT » sur la variation du pH ainsi que la viscosité afin d'optimiser ces deux réponses tout en ciblant sur la solubilisation de la couche mince métallique aussi que la stabilité de pH durant le stockage.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres :

- ✓ Chapitre1 : montre une présentation générale de la société Midi peinture.
- ✓ Chapitre2 : présente une étude bibliographique sur le domaine de la peinture.
- ✓ Chapitre3 : traite de la théorie et de la démarche méthodologique des plans d'expériences.
- ✓ Chapitre4 : présente l'étude expérimentale effectuée au sein de laboratoire de l'entreprise.

Enfin, une conclusion générale résumera tout le travail effectué pendant la durée de stage.

Chapitre1 : Présentation générale de Midi Peinture

I. Introduction :

L'entreprise Midi peinture existe depuis 1984, fabrique et produit des peintures bâtiment d'une capacité 400 T/an.

Les peintures du Midi sont spécialisées dans la production des peintures bâtiment. Répondant au besoin du marché, l'offre s'est récemment élargie aux peintures décoratives à plus forte valeur ajoutée. Par ailleurs, une filiale apporte à l'entreprise les produits de type enduit pour façade.

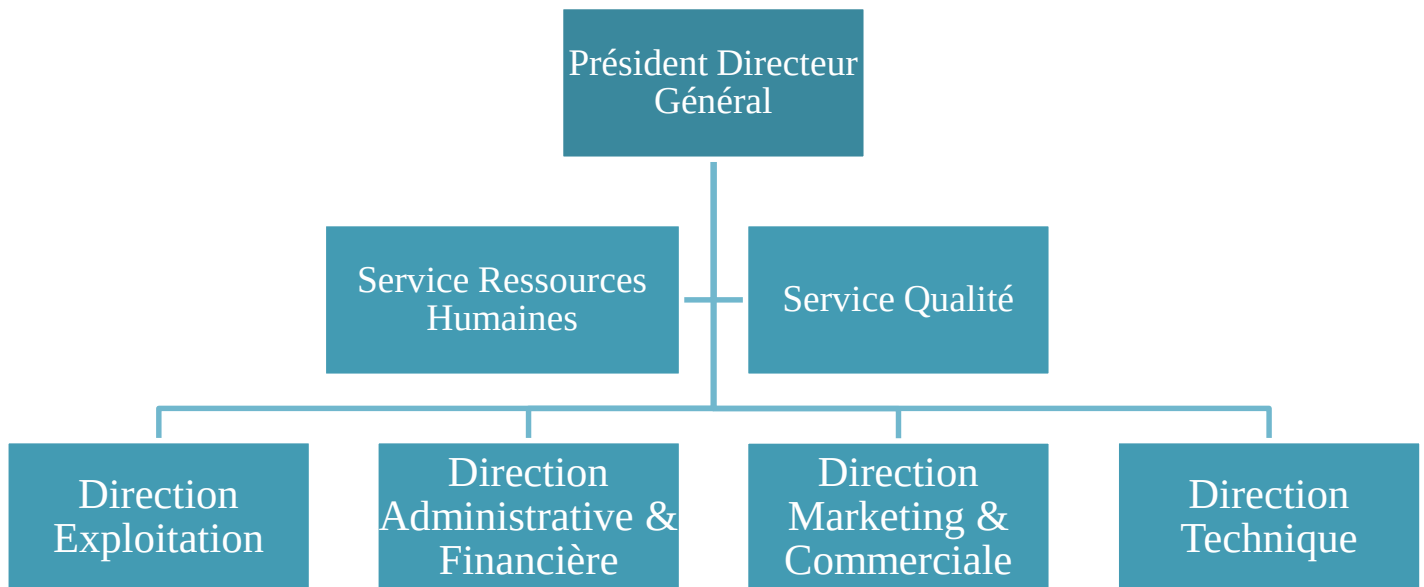
Placée à Oujda, l'entreprise s'est d'abord attachée à répondre la clientèle locale, puis elle s'est intéressée à d'autres régions : Fès-Meknès, le sud et plus récemment Tanger- Tétouan- Al Hoceima.

L'entreprise a connu une croissance rapide, passant de 10 employés en 1987 à plus de 131 employés actuellement. La part de marché estimée est de l'ordre de 4 à 5%, ce qui place les peintures du Midi parmi les dix premiers producteurs distributeurs de peintures marocains.

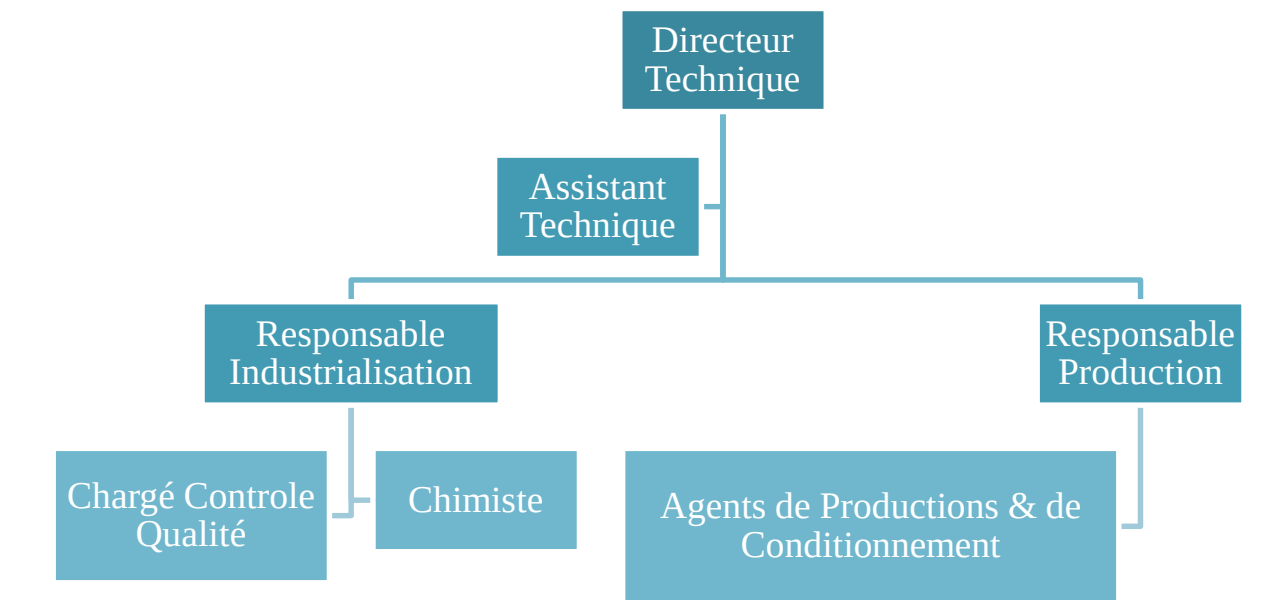
Raison sociale	Les peintures du Midi
Forme juridique	SA
siège	Zone industrielle - B.P.334 - 60 000 - Oujda
téléphone	0536687017/ 0536690113
Fax	0536689932
Capital	28 800 000 dirhams
Date de création	1984
Date d'activité	1986
N° registre commercial	13877
N° de la patente	10602360
Identification fiscale	05 300 513
CNSS	1204114

Tableau1 : fiche technique de la société

II. Organigramme de la société :



- **Organigramme de la direction technique :**



III. Processus de fabrication dans la société :

Le processus de fabrication des produits finis se base sur les commandes reçues du client qui se passe sur plusieurs phases afin de lancer la fabrication.

1. Réception des commandes :

Le service commercial ou le service magasin recueille les commandes fermes qui ont été confirmées par la clientèle.

2. Traitement des commandes :

Après avoir enregistré les prises des commandes par l'assistante commerciale ou le service magasin. Ce dernier traite les commandes, afin de les planifier dans le planning de charge de la société.

Dans le cas d'une commande habituelle, le client est livré le même jour mais si la commande est spéciale, le client ne peut être livré qu'après 48 heures.

Dans le cas de demande d'une grande quantité, le responsable magasin est obligé de lancer une préparation de fabrication au service technique afin d'assurer la stabilité du stock pour éviter les ruptures.

3. Lancement de la production :

Dès la réception de la préparation de fabrication au service technique, le responsable production la traite et la contrôle afin de lancer les fabrications.

Ensuite, le produit fini passe par un contrôle de qualité pour vérifier les caractéristiques spécifiques selon les exigences internes de l'entreprise.

Au cas de validation du contrôle, le produit passe au poste de conditionnement et après livrer au magasin accompagné d'un bon d'entrée pour comparer la quantité demandée à celle fabriquée.

IV. Les différentes catégories des produits fabriqués :

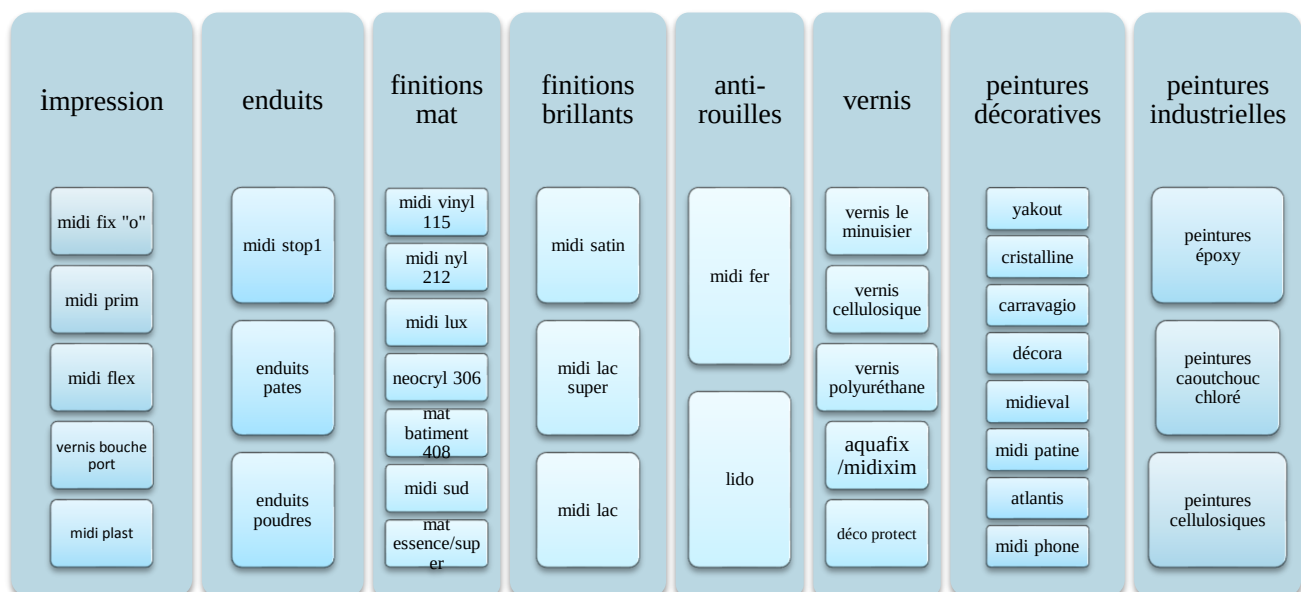


Schéma 1 : liste des produits fabriqués par Midi peinture

chapitre2 : Etude bibliographique sur la peinture

I. Introduction :

Exclus quelques matériaux nobles comme l'or, la pierre de taille et le marbre, tous les supports doivent être revêtus d'un film de peinture dans le but soit de les protéger contre différentes attaques, soit de les rendre plus décoratifs, soit enfin d'assurer une fonction technique.

II. Définition :

Une **peinture** (en anglais paint) est une préparation **fluide** qui peut s'étaler en couches minces sur différentes supports ou subjectiles (mur, bois, papier, verre..) pour former par évaporation d'un solvant un film ou **feuil** adhérent, résistant, **opaque**, blanc ou coloré.

Un **vern**is (en anglais varnish) diffère d'une peinture du fait de la transparence de son film qui ne masque pas le support mais qui peut cependant être coloré avec un colorant soluble dans le milieu et non un pigment.

III. Types de peintures :

Le type de peinture est lié mécaniquement à la nature du liant (acrylique, glycérophthalique...), en conséquence, il existe deux grandes catégories : la peinture en phase aqueuse et la peinture en phase solvant.

1. Peintures en phase aqueuse :

Les peintures en phase aqueuses ou à l'eau sont de plus en plus utilisées depuis une trentaine d'années, en effet, elles présentent de nombreux avantages par rapport aux peintures à l'huile : séchage rapide, nettoyage des outils à l'eau et peu d'émissions d'odeurs.

Leur principal composant étant l'eau, on peut distinguer deux catégories de peintures à l'eau :

- Les hydrodiluable avec 2 à 5% d'agents de coalescence (hydrocarbures, éthers de glycol) qui ralentissent la formation du film sont surtout employées dans le secteur de bâtiment.
- Les hydrosolubles composées de 10 à 20% de Co-solvants qui réduisent la viscosité et donnent une bonne tenue de la peinture.

2. Peintures en phase solvant :

Les peintures en phase solvants contiennent des solvants organiques essentielles pour la mise en dispersion des liants qui les constituent. Elles sont caractérisées et classifiées selon le type de résine (glycérophthaliques, cellulosiques,...).

On classe les solvants en trois catégories :

- Solvants légers : point d'ébullition inférieure à 100°C.
- Solvants moyens : point d'ébullition inférieure à 130°C.
- Solvants lourds : point d'ébullition supérieure à 130° C.

Dans un film de peinture, l'évaporation des solvants doit être continue et régulière, sans paliers pour éviter leur emprisonnement, les solvants légers partant en premières.

IV. Principaux constituants des peintures, vernis :

1. Les résines :

C'est un **composant essentiel** dans la formulation d'une peinture ou d'un vernis et il est l'élément **filmogène** qui joue le rôle de **liant** des autres éléments tels que les pigments, les charges et les additifs. Ces résines ou liants confèrent certaines caractéristiques spécifiques aux peintures qui portent souvent leur nom, par exemple les peintures acryliques ou vinyliques.

2. Les produits pulvérulents :

• Les pigments :

Un pigment est un corps pulvérulent blanc ou coloré, naturel ou artificiel, organique ou minéral, **insoluble** dans le milieu de dispersion dans lequel il reste en suspension en lui communiquant sa couleur et son opacité.

Le pigment possède deux caractères essentiels :

- Pouvoir colorant : la capacité d'un pigment à communiquer sa couleur propre à un milieu ou à un mélange pigmentaire.
- Pouvoir couvrant : sa capacité à recouvrir la surface d'un support à deux zones contrastées : noir et blanc.

- Les charges :

Une charge est un produit pulvérulent insoluble dans le milieu de dispersion tandis qu'il possède un pouvoir opacifiant négligeable. Elle est naturelle, fréquemment blanche ou légèrement grisâtre ou jaunâtre en fonction des quantités mineures d'impuretés incluses.

Le rôle des charges peut consister à **modifier les propriétés rhéologiques** comme le fait la bentonite qui est une poudre composée d'aluminosilicates de fer, calcium...etc. pouvant gonfler par hydratation, à **réduire la brillance** comme le font les silices fossiles et certains silices artificiels , à **augmenter les propriétés mécaniques** du film, c'est le rôle du talc ($3\text{MgO}, 4\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$) à **réduire le prix de revient** par utilisation des CaCO_3 .

3. Les colorants :

Contrairement aux pigments, les colorants sont des composés **solubles** dans le couple solvant/résine, et sont utilisés dans la formulation **des vernis**. Le produit fini est transparent et non opaque.

4. Les solvants et les diluants :

Ce sont des liquides très volatils, permettant de mettre une matière en solution (solvant) ou de modifier la fluidité d'un produit au cours de la mise en œuvre (diluant).

Leur rôle est de rendre la peinture assez fluide pour faciliter son application puis, après élimination par évaporation, de retrouver une phase solide. On emploie des mélanges à points d'ébullition progressifs pour favoriser l'élimination des composés volatils.

5. Les additifs ou les adjuvants :

Ce sont des produits ajoutés en quantités relativement faibles afin d'apporter ou de modifier un certain nombre de propriétés.

Au stade de la fabrication, on ajoutera plusieurs additifs tels que :

- ✓ **Les agents épaississants** : permettent l'augmentation de viscosité ainsi que la stabilité au stockage des peintures par exemple : les éthers cellulosiques, les gels de silice....
- ✓ **Les agents anti-peaux** : sont ajoutés aux peintures séchant par oxydation à l'air par exemple cyclohexanoxime, heptanaldoxime....
- ✓ **Les agents dispersants** : facilitent la dispersion des charges et pigments comme les sels d'acides poly carboxyliques, lécithine de soja, polyacrylates....

- ✓ **Les agents anti mousses** : ont pour rôle d'éviter la formation de mousse lors de la fabrication, du conditionnement et de l'utilisation des peintures en phase aqueuse.
- ✓ **Les agents fongicides** : évitent le développement des moisissures comme par exemple : tétrachlorophénol, phénylmmercure....

V. Les étapes de fabrication et le contrôle de qualité :

1. Contrôle qualité des matières premières :

A chaque arrivage, les matières premières sont contrôlées d'une manière rigoureuse afin de s'assurer aux exigences internes de la société, plus le contrôle des bulletins d'analyses.

- Pour les émulsions :
 - La viscosité
 - Le pH
 - L'extrait sec
 - L'aspect du film
 - L'abrasion humide
- Pour les résines :
 - La viscosité
 - L'extrait sec
 - Le temps de séchage
- Pour les pigments :
 - La prise d'huile
 - La finesse
 - La couleur et la force colorante
- Pour les charges :
 - La prise d'huile
- Pour les solvants :
 - La densité
 - La compatibilité avec la résine.
- Pour les additifs : on vérifie que les bulletins d'analyses.

2. Procédé de fabrication :

La fabrication de peinture peut être classifiée comme traitement par lots. On distingue deux grands groupes de procédés de fabrication des peintures. Il s'agit des procédés à bases de solvants organiques basés sur la dissolution des matières dans le solvant, et des procédés à base d'eau qui impliquent une dispersion de polymère dans la phase aqueuse.

La fabrication se compose de quatre processus principaux :

- ✓ **empattage** : les matières premières liquides avec les matières pulvérulentes sont assemblées et puis **mélangées** dans les récipients pour former un matériel visqueux.

Notons que la différence majeure entre les deux procédés réside dans l'utilisation de solvant ou d'eau.

- ✓ **Broyage, meulage et dispersion des pigments** : cette étape implique l'incorporation du pigment dans la peinture afin de permettre la dispersion des particules.
 - ✓ **Mélange et finition du produit** : des spécifications du produit final telles que la couleur, la viscosité, et d'autres caractéristiques liées à la peinture sont réalisées dans l'étape de finition du produit. La plupart des solvants et des teintes sont ajoutés lors de cette étape. Les peintures à base de solvants impliquent l'ajoute de diverses combinaisons de solvants organiques et de résines. Pour les peintures à base de l'eau, un agent anti-mousse, une émulsion et de l'eau sont ajoutés dans cette étape du processus de fabrication.
 - ✓ **Remplissage et emballage du produit** : pendant l'étape de remplissage, la filtration par des tamis est effectuée pour enlever des impuretés et pour attraper les petites particules.
- La figure ci après reprend les différents étapes de production.

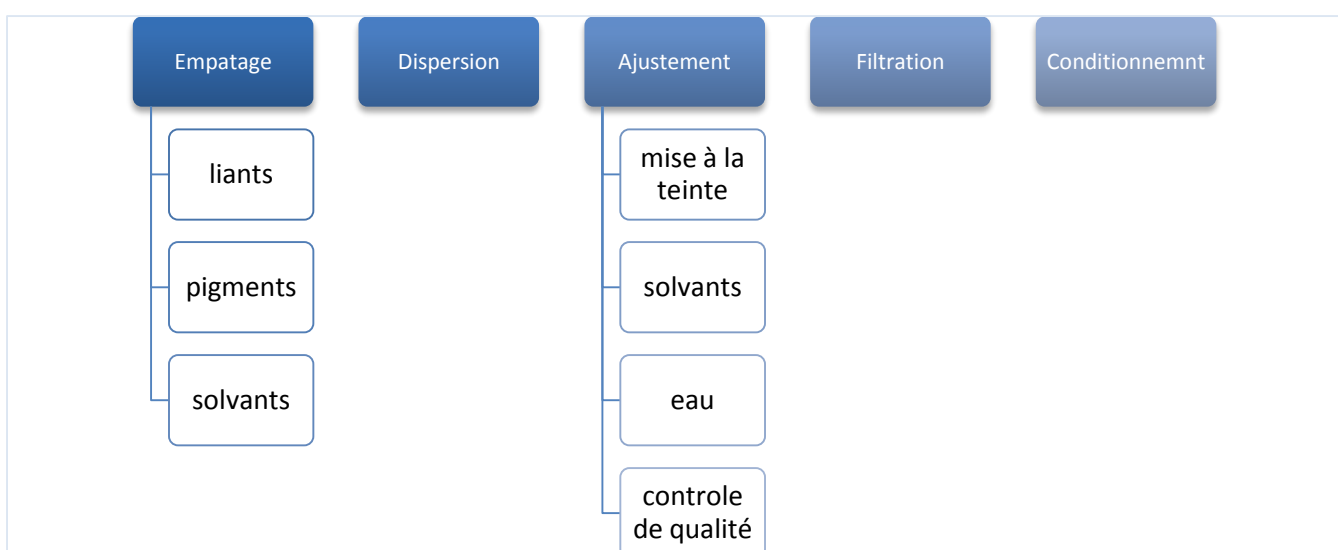


Schéma2 : processus de fabrication des peintures

3. Contrôle de qualité des peintures :

Pour savoir l'état de la peinture avant son application et son comportement après, il faut contrôler plusieurs paramètres :

- a. La finesse : jauge de finesse permet de déterminer avec précision la taille des particules et la finesse de grain lors de broyage des pigments.

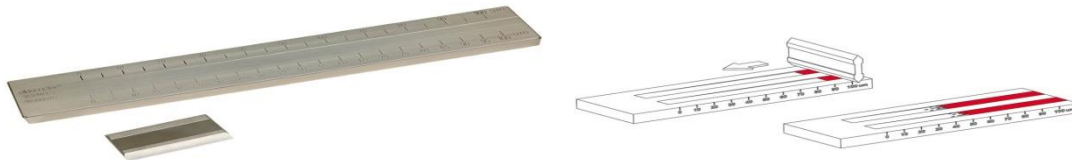


Figure 1 : jauge de finesse

- b. Densité : on utilise un pycnomètre métallique d'une capacité 100 cm³ constitué d'une cuve et d'un couvercle muni d'un jet d'écoulement du trop-plein qui facilite l'évacuation de peinture liquide ou pâteuse.

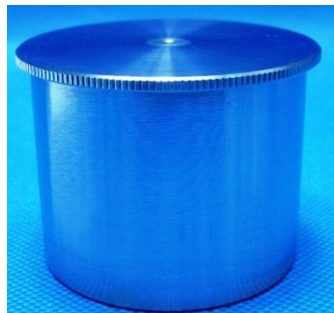


Figure 2 : pycnomètre

- c. Le temps de séchage : définit le temps de dessiccation d'un revêtement, exclusivement pour les peintures à base de solvants et les vernis.



Figure 3 : enregistreur du temps de séchage

- d. La viscosité : c'est un paramètre fondamental dans les comportements des peintures liquides, durant le processus de fabrication comme pendant son application. On la mesure à l'aide d'un viscosimètre de Brookfield à une température de 25 ± 3 °C qui affiche directement les valeurs en unités KU, g et Cps.



Figure 4 : viscosimètre Brookfield

On utilise un pénétromètre pour déterminer la viscosité d'une peinture pâteuse.



Figure 5 : pénétromètre

- e. La brillance : on utilise une brillance mètre qui analyse la brillance des peintures laquées sous 3 angles différents 20°, 60° et 85°.



Figure 6: brillancemètre

- f. Le pH : par nature, la peinture a un caractère basique à cause de pH de ces constituants qui sont compris entre 8-9. Pour atteindre cette valeur, on ajoute lors de fabrication des agents basiques.

- g. la teinte ou la couleur : le spectrophotomètre constitue la solution idéale pour corriger la couleur ainsi que de lire l'indice de blancheur.

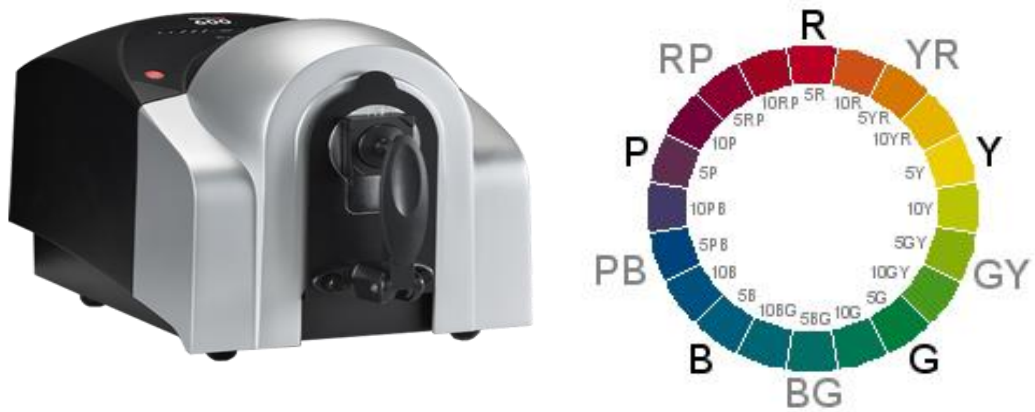


Figure 7 : spectrophotomètre et le cercle chromatique (selon Munshell)

Chapitre3 : Rappel sur les Plans d'Expériences

I. Introduction :

Les plans d'expériences (DOE, design of experiments) catalysent l'innovation, la résolution des problèmes et la découverte. Les DOE comprennent une stratégie et un corps de méthode qui sont les instruments permettant d'améliorer la qualité des produits, des services et des processus.

Les plans d'expériences sont indispensables à l'amélioration continue et au développement du produit. En effet, lorsque le but initial est d'identifier les facteurs influents d'autres analyses, les **plans de criblage** peuvent être utiles. Mais, si l'objectif est d'optimiser une réponse, alors les **plans à surface de réponse** jouent un rôle critique.

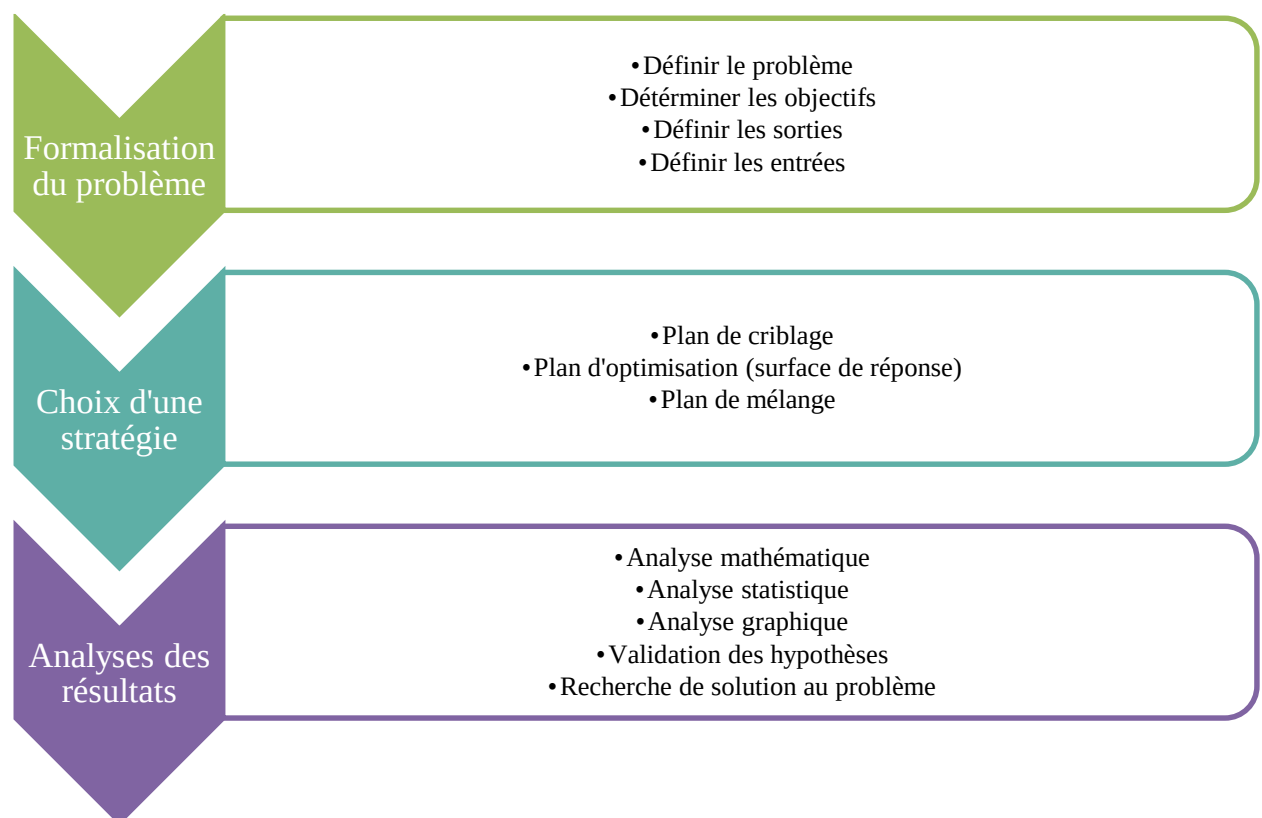


Schéma 3 : démarche méthodologique des plans d'expériences

II. Formalisation du problème :

Les **plans d'expériences** constituent essentiellement une stratégie de **planification** d'expériences afin d'obtenir des conclusions solides et adéquates de manière efficace et **économique**. La

méthodologie des plans d'expériences se base sur le fait qu'une expérience convenablement organisée, conduira fréquemment à une analyse et à une interprétation statistique relativement simple des résultats (Norme ISO 3534-3).

Le scientifique est souvent amené à comprendre comment réagit un système en fonction des facteurs susceptibles de le modifier. Pour visualiser cette évolution, il mesure une réponse et va ensuite essayer d'établir des relations de cause à effet entre les réponses et les facteurs.

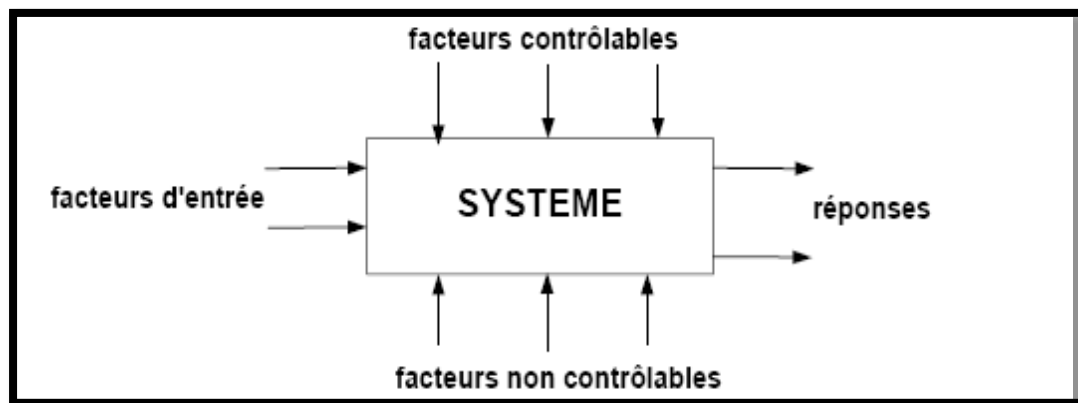


Figure 8 : boîte noire d'un système

III. Choix de la stratégie :

La méthodologie des plans d'expériences consiste à fabriquer un modèle approximatif qui apportera des éléments d'informations à l'expérimentateur encore appelée **modèle empirique**.

Pour cela, le choix du plan d'expériences à mettre en œuvre dépend du problème posé. Dans ce rapport, seuls deux types de plans seront abordés : les **plans de criblage** et les plans d'optimisation ou **surface de réponse**.

1. Plan de criblage ou screening :

Il consiste à rechercher de façon grossière et très rapide quels sont, parmi un ensemble de facteurs potentiellement influents, ceux qui le sont effectivement dans un domaine expérimental fixé.

On utilise les matrices d'Hadamard ou Plackett et Burman comme matrice d'expériences, qui ne contiennent que des valeurs ou bien deux niveaux -1 et +1. Le nombre d'expériences N qui les compose est toujours un multiple de 4.

Nombre de facteurs	Nombre d'expériences	Ligne de départ
$k \leq 3$	4	++-
$4 \leq k \leq 7$	8	+++--
$8 \leq k \leq 11$	12	++-+++--
$12 \leq k \leq 15$	16	++++-+---

Tableau 2 : lignes génératrices d'un plan de criblage

2. Plan d'optimisation ou à surface de réponse :

On applique souvent le plan d'optimisation à la suite de plan de criblage, puisque logiquement, on n'utilise que les facteurs jugés influents.

Il existe trois plans importants d'optimisation : plan composite centré, **plan de Box-Behnken** et plan de Doelert.

Box et Behnken ont proposé en 1960 ces plans qui permettent d'établir directement des modèles du second degré c.-à-d. modèles quadratiques. Tous les facteurs ont trois niveaux : -1, 0 et +1.

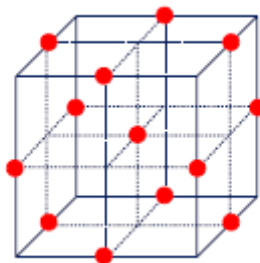


Figure 9 : plan de Box-Behnken pour 3 facteurs

IV. Analyse des résultats :

L'analyse des résultats obtenus seront traités par le **logiciel Nemrodw**.

1. Analyse mathématique :

Elle consiste à estimer les b_i coefficients du modèle choisi en utilisant la méthode des moindres carrées.

Etude des X : plan de criblage	Etude des Y : plan à surface de réponses
$\hat{y} = b_0 + \sum b_i x_i$	$\hat{y} = b_0 + \sum b_i x_i + \sum b_{ii} x_i^2 + \sum b_{ij} x_i x_j$
b_0, b_i : estimateurs des β	b_0, b_i, b_{ii}, b_{ij} : estimateurs des β
Modèle additif	Modèle polynomiale

Figure 10 : différence entre plan de criblage et à surface de réponses

2. Analyse graphique :

Pour les plans de criblage, il existe deux types de graphes utilisés : le **diagramme en bâton** et le **diagramme de Pareto** dans le but de faciliter l'interprétation des résultats trouvés.

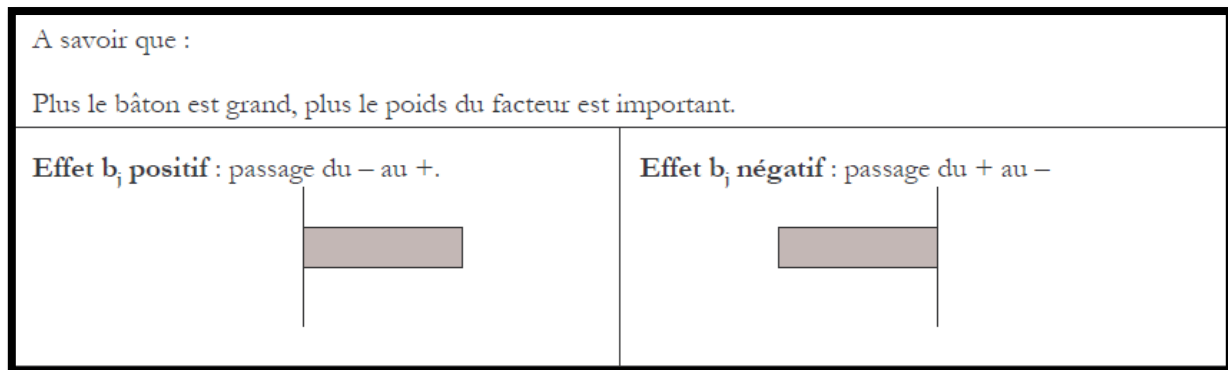


Figure 11 : signification d'effet positif ou négatif du bâton

3. Analyse statistique :

- ✚ Test de chaque coefficient : on fait ce test dans l'intérêt de connaître les coefficients explicatifs qui contribuent d'une manière significative à expliquer la réponse.
- ✚ Indices de qualité : R^2 est le coefficient de détermination c.-à-d. le pourcentage de variabilité expliquée par le modèle et $R^2_{\text{ajusté}}$ traduit le pourcentage de variance expliqué par le modèle. Ce dernier est parfois préféré par certains utilisateurs car « corrigé » par les degrés de liberté.
- ✚ Analyse de régression ou ANOVA : on vérifie la validité du modèle en testant la significativité de la pente (pente $\neq 0$).
- ✚ Manque d'ajustement : on vérifie si le modèle postulé est adéquat avec le modèle réel.

***Chapitre4 : Optimisation du
pH&de viscosité de YAKOOT par
plans d'expériences et
solubilisation de sa couche mince
métallique pendant le stockage***

I. Formalisation du problème :

Le but de cette étude est d'estimer l'effet des composants entrant dans la formulation d'une peinture décorative à l'eau « YAKOUT » afin de connaître ceux qui ont une influence significative sur la variation des réponses choisies, et ensuite, on réalise un plan d'optimisation pour bien maîtriser les réponses choisies.

1. Variables de sorties ou réponses :

Les réponses observées sont :

- ✓ Le **pH** : naturellement, pH de la peinture est basique (8-9) mais lors de notre étude, on a intérêt de réduire le pH (<7) parce que cette peinture contient une couche mince métallique soluble dans le milieu basique durant le stockage.
- ✓ La **viscosité** : chaque peinture est caractérisée d'une telle viscosité d'où l'intérêt de la conserver ($300 - 400 \text{ }_{1/10} \text{ mm/5''}$) parce qu'elle joue un rôle très important lors d'application de la peinture.

2. Variables d'entrée ou facteurs :

Les facteurs choisis sont :

- ✓ Agent épaississant : additif rhéologique.
- ✓ Charge silice : adjuvant permet de réduire la glissance des peintures.
- ✓ Charge CaCO_3 : réduit le prix de revient.
- ✓ Agent dispersant : aide à la dispersion des pigments.
- ✓ Agent stabilisant : résulte une stabilisation de l'émulsion qui se marque par une amélioration de la fluidité ainsi que c'est un inhibiteur de corrosion.
- ✓ Argile : réglage de la consistance de la peinture.
- ✓ Pigment nacre 1 }
✓ Pigment nacre 2 } Pigments minéraux à base de mica à effet décoratif
- ✓ Solvant : agent coalescent.
- ✓ Liant : constituant principal et assure le lien entre tous les composants.
- ✓ Biocide : élimine ou limite le développement des bactéries.
- ✓ Anti mousse : enlève la mousse de systèmes de peintures aqueuses.
- ✓ Polyéthylène : sous forme de couche mince métallisée.

✓ Solution acide : utilisée pour réduire le pH.

II. Criblage des facteurs :

1. Facteurs-modalités-domaine expérimentale-plan d'expérimentation :

Nombre de facteurs : 14
Nombre de niveaux : 2
Nombre d'expériences : 16

L'influence des facteurs sur la variation des réponses a été menée via un plan de criblage (**matrice d'Hadamard**) qui nécessitait deux valeurs par facteur.

Tous les facteurs présentent deux niveaux, ces derniers sont reportés dans le tableau 1.

Facteurs/niveaux	-1	+1
U1 : agent épaississant	3	3.8
U2 : charge silice	13	17
U3 : charge CaCO ₃	8	9
U4 : agent dispersant	15	20
U5 : agent stabilisant	0	0.5
U6 : argile	13	16
U7 : pigment nacre 1	19	25
U8 : pigment nacre 2	32.5	37.5
U9 : solvant	4	6
U10 : liant	55	60
U11 : biocide	1	2.5
U12 : anti mousse	0	1
U13 : polyéthylène	2	2.8
U14 : solution acide	35	55

Tableau 3 : niveaux des facteurs du plan de criblage

Essais	épaississant	silice	CaCO ₃	dispersant	stabilisant	argile	nacre 1
1	3.8	17	9	20	0	16	19
2	3	17	9	20	0.5	13	25
3	3	13	9	20	0.5	16	19
4	3	13	8	20	0.5	16	25
5	3.8	13	8	15	0.5	16	25
6	3	17	8	15	0	16	25
7	3	13	9	15	0	13	25
8	3.8	13	8	20	0	13	19
9	3.8	17	8	15	0.5	13	19

10	3	17	9	15	0	16	19
11	3.8	13	9	20	0	13	25
12	3	17	8	20	0.5	13	19
13	3.8	13	9	15	0.5	16	19
14	3.8	17	8	20	0	16	25
15	3.8	17	9	15	0.5	13	25
16	3	13	8	15	0	13	19

essais	nacre 2	solvant	liant	biocide	anti mousse	P éthylène	S acide
1	37.5	6	55	1	1	2	35
2	32.5	6	60	1	0	2.8	35
3	37.5	4	60	2.5	0	2	55
4	32.5	6	55	2.5	1	2	35
5	37.5	4	60	1	1	2.8	35
6	37.5	6	55	2.5	0	2.8	55
7	37.5	6	60	1	1	2	55
8	37.5	6	60	2.5	0	2.8	35
9	32.5	6	60	2.5	1	2	55
10	32.5	4	60	2.5	1	2.8	35
11	32.5	4	55	2.5	1	2.8	55
12	37.5	4	55	1	1	2.8	55
13	32.5	6	55	1	0	2.8	55
14	32.5	4	60	1	0	2	55
15	37.5	4	55	2.5	0	2	35
16	32.5	4	55	1	0	2	35

Tableau 4 : plan d'expérimentation du plan de criblage

2. Analyse globales des résultats d'essais :

Les résultats d'essais pour chacune des réponses sont reportés dans le tableau 3.

essais	pH	Viscosité ($_{1/10\text{mm}/5}$)
1	7	367
2	6.86	380
3	6.57	355
4	6.88	375
5	7.15	359
6	6.5	344
7	7	385
8	7.37	339
9	6.56	356
10	7.4	367
11	6.87	367
12	6.68	375

13	6.03	354
14	6	374
15	6.85	350
16	6.90	383

Tableau 5 : résultats d'essais du plan de criblage

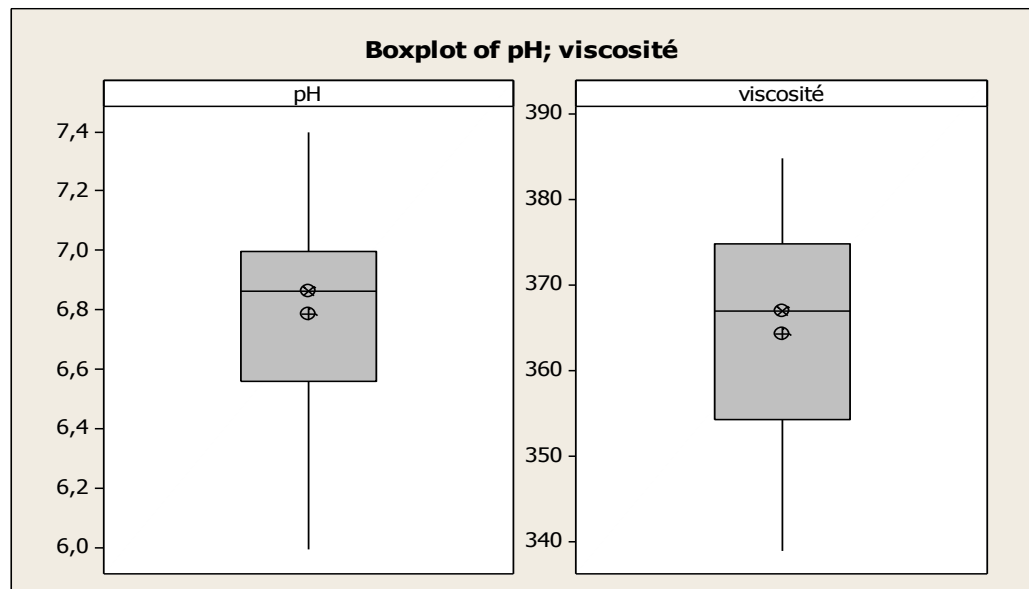


Figure 12 : Boite à moustaches des réponses du plan de criblage

Les deux réponses (pH et viscosité) ont des étendues homogènes sans valeur aberrante dans le domaine expérimental.

2.1. Estimation des coefficients :

Facteurs / coefficient	pH	Viscosité (1/10mm/5')
b0 : constante	6,789	364,375
b1 : agent épaississant	-0,060	-6,125
b2 : charge silice	-0,058	-0,25
b3 : charge caco ₃	0,034	1,25
b4 : agent dispersant	-0,010	2,125
b5 : agent stabilisant	-0,091	-1,375
b6 : argile	-0,097	-2,5
b7 : pigment nacre 1	-0,025	2,375
b8 : pigment nacre 2	0,101	-5,125
b9 : solvant	-0,014	-1,875
b10 : liant	0,075	0
b11 : biocide	0,086	-7,75
b12 : anti mousse	0,154	4,5
b13 : polyéthylène	0,069	-3,75
b14 : solution acide	-0,262	-0,625

Tableau 6 : estimation des poids des facteurs b_i

La constante représente la valeur moyenne des résultats trouvés. On remarque l'importance du poids de l'agent anti mousse sur la variation du pH ainsi que sur la viscosité. On observe que le poids du facteur liant sur la variation de la viscosité est nul.

3. Analyse graphique des résultats :

Une communication des résultats sous forme graphique facilite souvent l'interprétation des informations obtenues

Il existe différents types de graphiques pour illustrer les effets des facteurs : les plus utilisés sont le diagramme en bâton et le diagramme de Pareto.

3.1. Diagramme en bâton des effets pour la réponse pH :

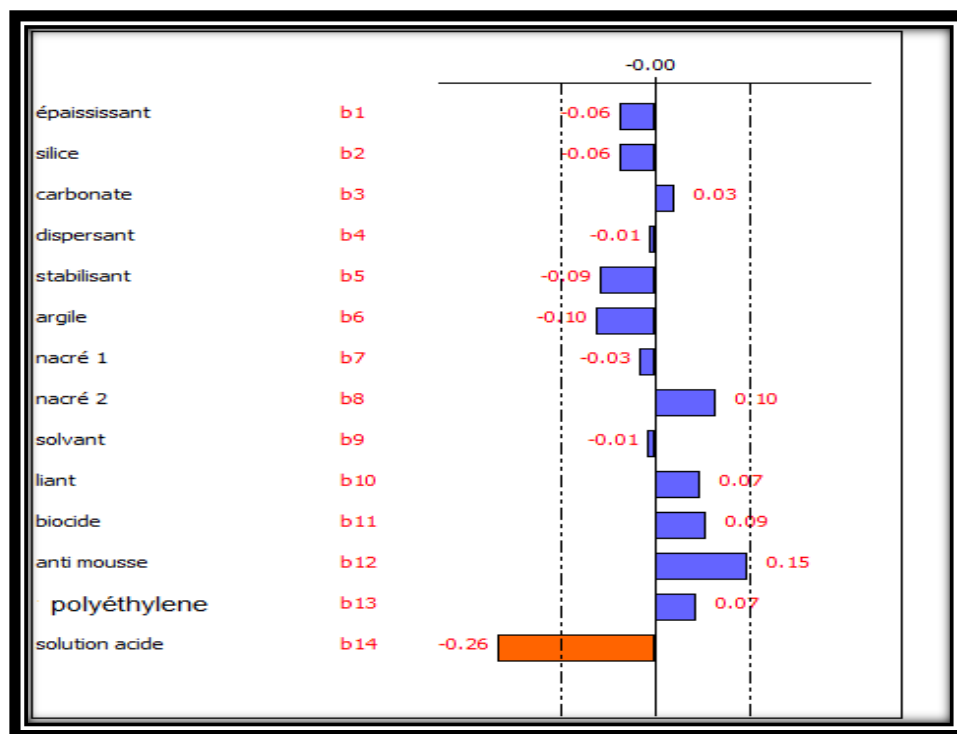


Figure 13 : graphe des effets de pH

On remarque que la solution d'acide ainsi que l'agent anti-mousse sont plus influents sur le pH, mais ils sont de sens opposés.

L'effet du facteur « solution acide » est négatif cela signifie que la réponse baisse quand le facteur passe du niveau bas (35g) au niveau haut (55g), par contre l'effet du facteur « anti-mousse » est positif cela signifie que la réponse augmente quand le facteur passe du niveau bas au niveau haut.

On a les facteurs biocide et nacre 2 ont des poids positifs importants sur la variation du pH par contre, le stabilisant et l'argile ont des poids négatifs niveau haut.

3.2. Diagramme de Pareto pour la réponse pH :

Il permet de déterminer les facteurs influents par ordre de contribution décroissante.

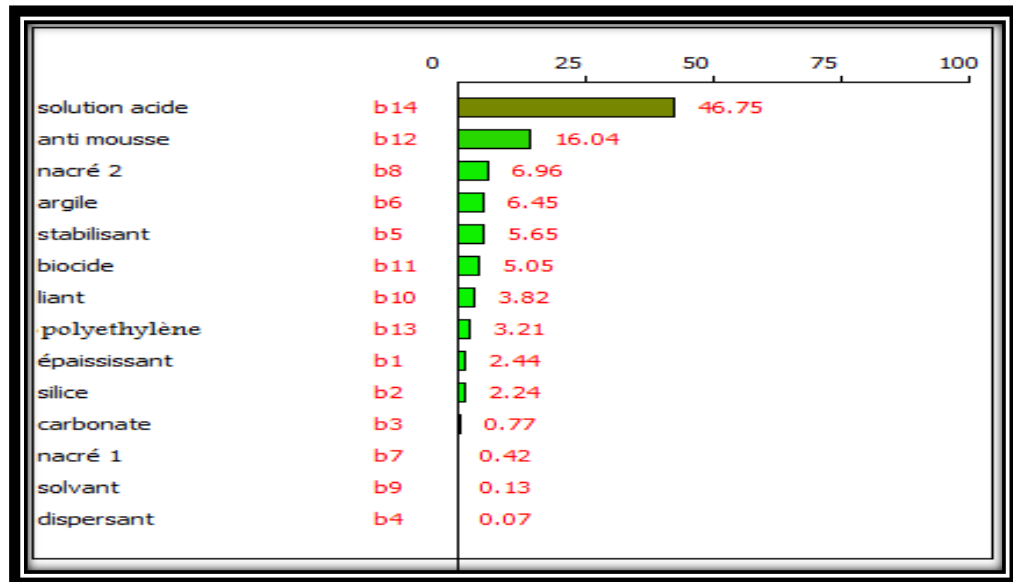


Figure 14 : diagramme de Pareto pour pH

Les trois premiers facteurs expliquent 70% de la variation de la réponse pH.

3.3. Diagramme en bâton des effets pour la réponse viscosité :

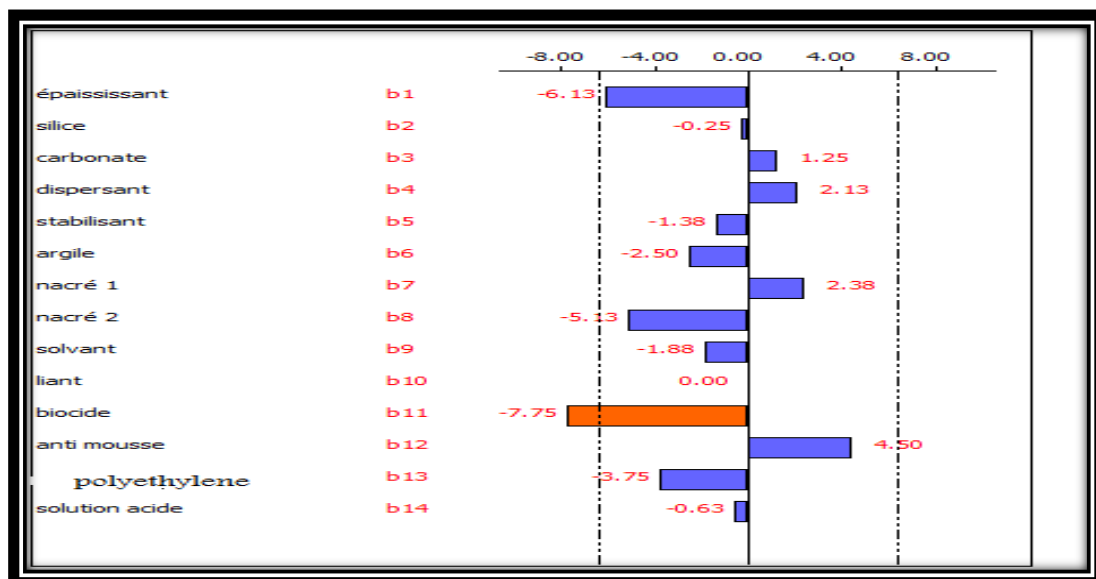


Figure 15 : graphe des effets de viscosité ($_{1/10} mm/5''$)

Les facteurs « biocide, épaississant, polyéthylène et nacré 2 » ont des effets négatifs cela signifie que la réponse baisse quand on passe du niveau bas (-1) au niveau haut (+1).

Le facteur anti-mousse a un effet positif cela montre que la réponse augmente quand on passe du niveau bas au niveau haut.

3.4. Diagramme de Pareto pour la réponse viscosité :



Figure 16 : diagramme de Pareto pour viscosité ($1/10mm/5'$)

Les quatre premiers facteurs expliquent 79,17 % de la variation de la réponse viscosité.

4. Conclusion :

Après une longue discussion, les paramètres les plus importants dans le contrôle de la variation des deux réponses sont donc : la solution acide, l'agent anti mousse et le pigment nacré 2.

Le tableau 5 résume les valeurs prises pour les facteurs fixés pour la suite de l'étude :

Epaississant	Silice	CaCO ₃	dispersant	stabilisant	Nacre1	Solvant	liant	biocide	P ethylene
3,8	13	9	15	0,5	25	6	60	2,5	2,8

Tableau 7 : facteurs fixés pour le reste de l'étude

En conclusion, ce plan de criblage met bien en évidence les paramètres qui ont peu d'influences sur le système et permet de choisir au mieux, ceux qui semblent les plus importants pour une étude ultérieure plus précise. Un **plan d'expériences à surface de réponse** permettra d'obtenir un réglage plus affiné de ces facteurs correspondant à une optimisation de pH et de la viscosité.

C'est ce que nous allons d'écrire dans la suite de ce chapitre.

III. Optimisation- plans à surfaces de réponses :

Les plans d'expériences pour l'étude des surfaces de réponses constituent souvent une deuxième étape, après un plan de criblage destiné à identifier les facteurs les plus influents.

1. Facteurs et niveaux :

Les 3 facteurs utilisés ont été déterminés lors de l'analyse de plan de criblage : le pigment nacre 2, l'agent anti-mousse et la solution acide.

Facteur	Centre	Pas de variation	Niveau -1	Niveau +1
U1 : nacre 2	35	2.5	32.5	37.5
U2 : anti-mousse	0.75	0.25	0.5	1
U3 : solution acide	55	5	50	60

Tableau 8 : domaine expérimental du plan à surface de réponses

2. Réponses et objectifs :

On a choisi deux réponses qui sont : un pH compris entre 5.5 et 6.5 ainsi qu'une viscosité comprise entre 300 et 400 $_{10}/mm/5''$.

On cherchera donc des conditions de préparation de la peinture qui conduisent à une valeur souhaitable de ces deux réponses.

3. Choix du plan expérimental :

Nous avons choisi un domaine cubique, plan de Box-Behnken, avec un modèle polynomial du second degré qui s'écrit sous la forme générale suivante :

$$\hat{y}_i = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k b_{ij} x_i x_j$$

Dans le cas présent, le modèle polynomial de forme générale s'écrit donc :

$$y_i = b_0 + b_1 * X_1 + b_2 * X_2 + b_3 * X_3 + b_{1-1} * (X_1 * X_1) + b_{2-2} * (X_2 * X_2) + b_{3-3} * (X_3 * X_3) + b_{1-2} * (X_1 * X_2) + b_{1-3} * (X_1 * X_3) + b_{2-3} * (X_2 * X_3)$$

3.1. Caractéristiques du problème :

Nombre de variables : 3

Nombre d'expériences : 16

Nombre de coefficients : 10

Nombre de réponses : 2

4. Construction et réalisation du plan d'expériences :

Le nombre des essais d'une matrice d'expériences destinée à l'étude de surface de réponse croît très rapidement en fonction du nombre de facteurs. Ainsi, l'emploi de cette méthode se limite à l'étude de quatre ou cinq facteurs tout au plus.

essais	X1	X2	X3
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0
16	0	0	0

Tableau 9 : matrice d'expériences associées au plan du Box-Behnken

Nous allons utiliser les relations de codage des facteurs pour transformer la matrice d'expériences en plan d'expérimentations. Le tableau 8 représente le plan d'expérimentations à effectuer ainsi que les résultats d'essais obtenus.

Essais	nacre2	anti-mousse	solution acide	pH	viscosité
1	32.50	0.50	55.0	6.94	378
2	37.50	0.50	55.0	6.55	376
3	32.50	1.00	55.0	7	373
4	37.50	1.00	55.0	6.67	383
5	32.50	0.75	50.0	6.55	372
6	37.50	0.75	50.0	6.80	365
7	32.50	0.75	60.0	5.80	381
8	37.50	0.75	60.0	6.62	359

9	35.00	0.50	50.0	6.32	358
10	35.00	1.00	50.0	6.85	371
11	35.00	0.50	60.0	6.50	369
12	35.00	1.00	60.0	6.62	364
13	35.00	0.75	55.0	6.57	374
14	35.00	0.75	55.0	6.45	373
15	35.00	0.75	55.0	6.42	370
16	35.00	0.75	55.0	6.50	369

Tableau 10 : plan d'expérimentations du plan Box-Behnken

5. Analyse globale des résultats d'essais :

Une analyse statistique descriptive a été réalisée sur les deux réponses : pH et viscosité ($1/10\text{mm}/5$).

Réponses	moyenne	Ecart-type	Minimum	médiane	maximum	Coeff variation %
pH	6,5725	0,2794	5,8	6,56	7	4,25093
Viscosité	370,94	7,04	358	371,5	383	1,89727

Tableau 11 : statistique descriptive des deux réponses

- ✓ Les résultats expérimentaux des deux réponses présentent une distribution relativement symétrique (médiane $\sim$ moyenne).
- ✓ La figure 7 confirme que la distribution des résultats est presque symétrique, ainsi qu'une forte valeur du pH qui est considéré comme atypique.

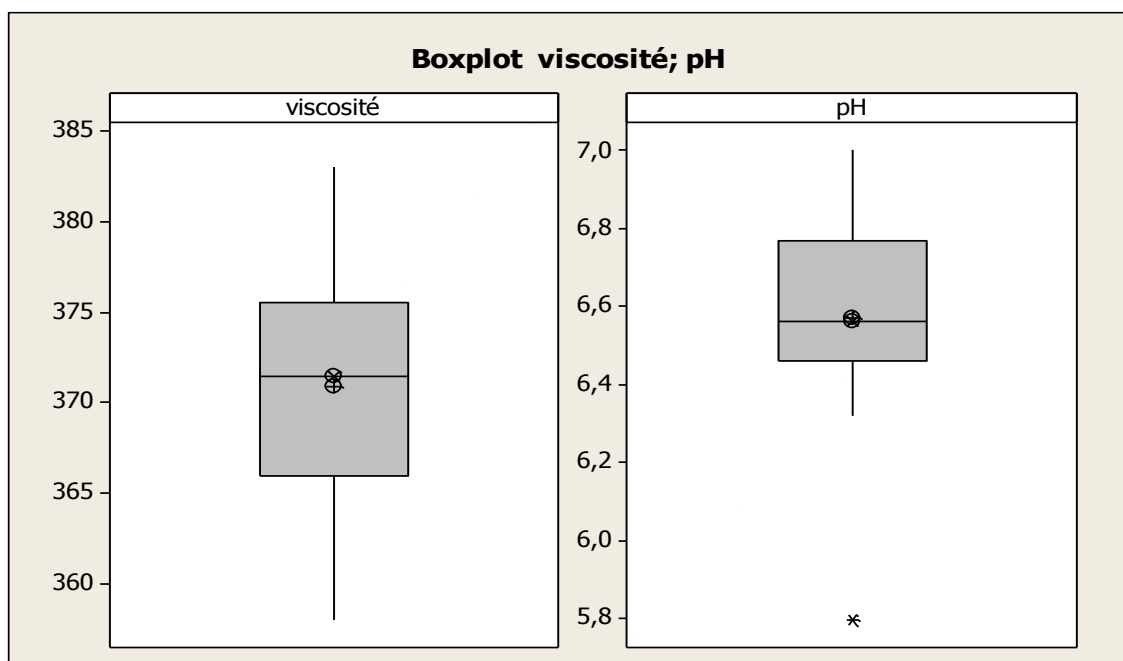


Figure 17 : boîtes à moustaches des deux réponses pour plan Box-Behnken

6. Analyse mathématiques des résultats d'essais :

L'analyse mathématique consiste à estimer, grâce à la méthode des moindres carrés, les coefficients du modèle et les écarts entre les valeurs observées et les valeurs prévues par le modèle pour chaque essai.

6.1. Estimation des coefficients pour les deux réponses : pH et viscosité

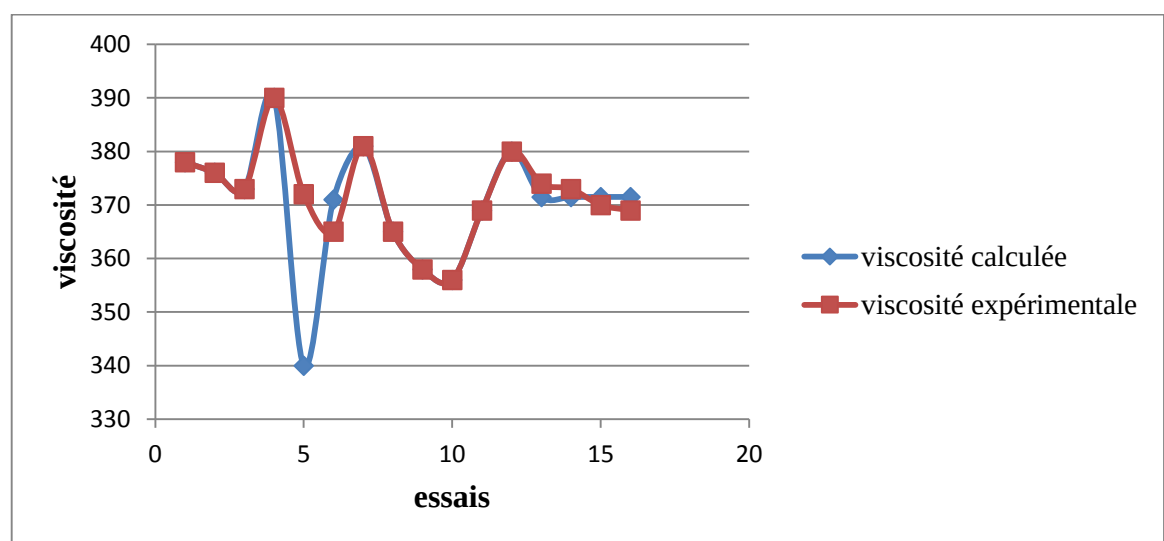
Les estimations des coefficients pour les deux modèles des deux réponses sont indiquées dans le tableau 10.

Coefficient	pH	Viscosité
b0	6.485	371.5
b1	-0.158	3.75
b2	0.115	2.25
b3	-0.012	8.75
b11	-0.011	3.125
b22	0.339	4.625
b33	-0.251	-10.375
b12	0.038	4.75
b13	0.568	-11.75
b23	-0.102	3.25

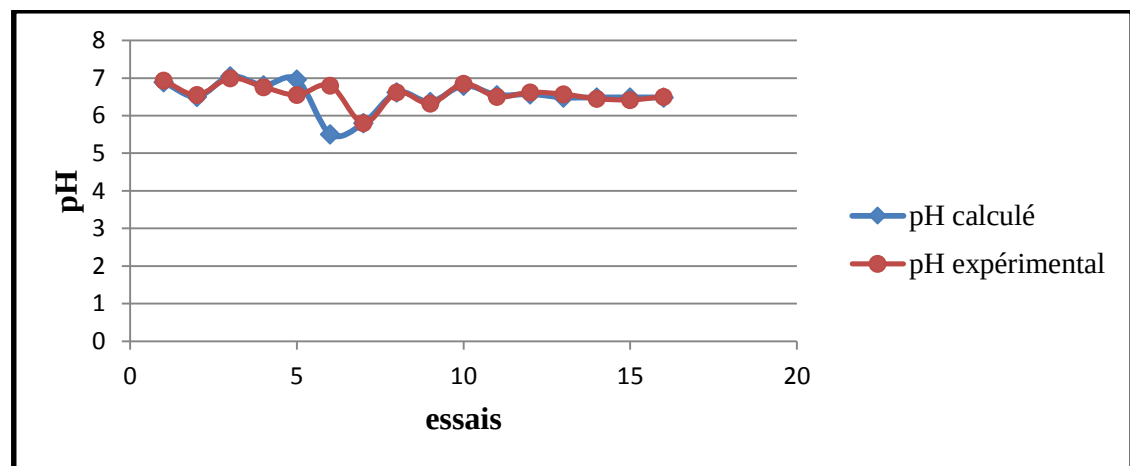
Tableau 12 : estimation des coefficients pour plan Box-Behnken

6.2. Comparaison des réponses observées et des réponses calculées :

La comparaison des deux réponses expérimentalement avec celle calculé sont présentés sous forme graphique pour bien illustré la différence.



Graph 1 : comparaison de viscosité calculée avec l'expérimentale



Graph 2 : comparaison de pH calculé avec l'expérimental

Ces deux graphes restituent le nuage des points défini des valeurs de réponses expérimentales et des réponses calculées par le modèle. On remarque pour les deux réponses que les valeurs expérimentales pour les essais 5 et 6 sont très différentes de celle obtenues par le calcul du modèle c'est pour cela, on va les désactiver.

6.3. Modélisation :

Les coefficients présentés dans le tableau 10 permettent d'établir un modèle quadratique : solution acide=SA= ; anti-mousse=AM et nacre2=N2

$$\text{pH} = 6,485 - 0,158 \cdot \text{N2} + 0,115 \cdot \text{AM} - 0,012 \cdot \text{SA} - 0,011 \cdot \text{N2}^2 + 0,339 \cdot \text{AM}^2 + 0,251 \cdot \text{SA}^2 + 0,038 \cdot \text{N2} \cdot \text{AM} + 0,568 \cdot \text{N2} \cdot \text{SA} - 0,102 \cdot \text{AM} \cdot \text{SA}$$

$$\text{Viscosité} = 371,5 + 3,75 \cdot \text{N2} + 2,25 \cdot \text{AM} + 8,75 \cdot \text{SA} + 3,125 \cdot \text{N2}^2 + 4,625 \cdot \text{AM}^2 - 10,375 \cdot \text{SA}^2 + 4,75 \cdot \text{N2} \cdot \text{AM} - 11,75 \cdot \text{N2} \cdot \text{SA} + 3,25 \cdot \text{AM} \cdot \text{SA}$$

7. Analyse statistique des résultats :

L'équation du modèle empirique n'est qu'une approximation de la réalité. La mise en œuvre de tests statistiques doit nous permettre de porter un jugement sur les résultats obtenus :

- ✓ Connaître la qualité des estimations des coefficients.
- ✓ Estimer la validité du modèle avec les résidus traduisant les écarts entre les valeurs expérimentale et les valeurs calculées.
- ✓ Exprimer la qualité descriptive du modèle dans le domaine expérimental (R^2 , R^2 ajusté)

7.1. Qualité des estimateurs des coefficients :

Cette analyse statistique des coefficients est basée sur l'hypothèse nulle :

$H_0 : b_i = 0$ au risque de 5%

$H_1 : b_i \neq 0$ au risque de 5%

Pour prendre la bonne décision, il faut que la significativité soit inférieure à 5% pour dire que les coefficients sont différents de zéro.

Coefficients	pH /Significativité %	Viscosité /Significativité %
b_1	2.31	2.2
b_2	2.09	3.67
b_3	79	0.106
b_{11}	84.5	6.9
b_{22}	0.327	2.15
b_{33}	0.956	0.119
b_{12}	44.2	0.997
b_{13}	0.173	0.276
b_{23}	8	3.44

En regardant ce tableau, on ne peut pas choisir un modèle de degré inférieur car les coefficients associés au modèle degré 2 sont significatives.

Tableau 13 : analyse des coefficients pour le modèle du degré 2

7.2. Validité du modèle :

L'analyse statistique aboutissant à la validité du modèle est décrite dans un tableau d'analyse de régression.

H_0 : pente = 0 au risque de 5%

H_1 : pente $\neq 0$, existence d'une pente significative

Source de variation	ddl	Somme des carrés	Carré moyen	rapport	Signif %
Régression	9	1.1124	0.1236	15.9740	0.851
Résidus	4	0.031	0.0077		
Total	13	1.1433			

Tableau 14 : analyse de régression pour la réponse pH

On a $0.851\% < 5\%$, donc le modèle est validé c.-à-d. qu'il existe une pente significative.

Source variation	ddl	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport	Signif %
Régression	9	1.03186 ^{E+0003}	1.14650 ^{E+0002}	26.9767	0.313
Résidus	4	1.70000 ^{E+ 0001}	4.25000 ^{E+000}		
Total	13	1.04886 ^{E+ 0003}			

Tableau 15 : analyse de régression pour la réponse viscosité

On a $0.313\% < 5\%$, donc le modèle est validé c.-à-d. qu'il existe une pente significative.

7.3. Manque d'ajustement :

Le manque d'ajustement mesure la différence qui existe entre le modèle à priori et le modèle réel qui régit le phénomène étudié.

H_0 : pas de manque d'ajustement au risque de 5%

H_1 : existence du manque d'ajustement

Source de variation	ddl	Somme des carrés	Carré moyen	rapport	Signif %
Validité	1	0.0180	0.0180	4.1977	13.3
Erreur	3	0.0129	0.0043		
résidus	4	0.031	0.0077		

Tableau 16 : analyse de manque d'ajustement pour la réponse pH

Source de variation	ddl	Somme des carrés	Carré moyen	rapport	Signif %
Validité	1	0	0	0	100
Erreur	3	1.70000 ^{E+0001}	5.667 ^{E+0000}		
résidus	4	1.70000 ^{E+0001}	4.25000 ^{E+0000}		

Tableau 17 : analyse de manque d'ajustement pour la réponse viscosité

Pour les deux réponses, il n'y a pas un manque d'ajustement entre le modèle réel et le modèle postulé car $5\% < \text{Signif \%}$.

7.4. Qualité descriptive du modèle :

Le coefficient de détermination R^2 traduit la contribution du modèle dans la restitution de la variation de la réponse observée et le R^2 ajusté présente la qualité prédictive du modèle.

Coefficient de détermination	R^2 %	R^2 ajusté %
Modèle du pH	97.3	91.2
Modèle de la viscosité	98.4	94.7

Tableau 18 : qualité descriptive des deux modèles

Le modèle est de bonne qualité parce que les coefficients de détermination des deux réponses sont proches de 100%

8. Analyse graphique :

On a deux types de graphes : les surfaces de réponse et les courbes iso réponses

8.1. Surfaces de réponses de pH et de viscosité :

Ce sont des graphiques en trois dimensions. Le plan horizontal de la figure matérialise le domaine de variation de deux facteurs ; l'axe vertical matérialise la variation de la réponse à partir du modèle. Au-delà de deux facteurs, il est nécessaire de maintenir à un niveau constant le troisième facteur. J'ai fixé le facteur **solution acide** au **52.2 g**. (-0.5 valeur codée)

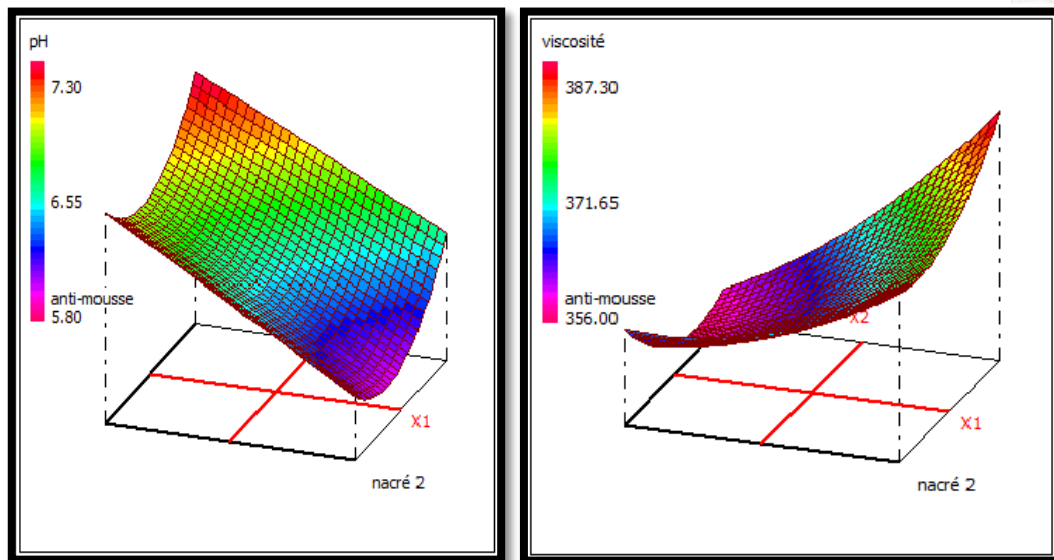


Figure 18 : surface de réponses des deux réponses

- Nous remarquons qu'en diminuant les quantités d'anti-mousse et de pigment nacre 2, la viscosité diminue, si on prend par exemple une quantité de 0.62 g d'anti-mousse et 33.6 g de pigment nacre2 : on obtient une viscosité de $(362,43 \pm 4,01)_{1/10\text{mm}/5''}$ et un pH de $6,69 \pm 0,17$.
- Pour une quantité de 37,3 g de pigment nacre2 et 0,7 g de l'agent anti-mousse, on obtiendra un pH de $5,99 \pm 0,26$ et une viscosité de $(375,21 \pm 5,99)_{1/10\text{mm}/5''}$.

8.2. Courbes iso-réponses :

Elles constituent d'une projection de la surface de réponse dans le plan horizontal (figure 3). On a fixé la valeur du facteur solution acide dans 52.2 g.

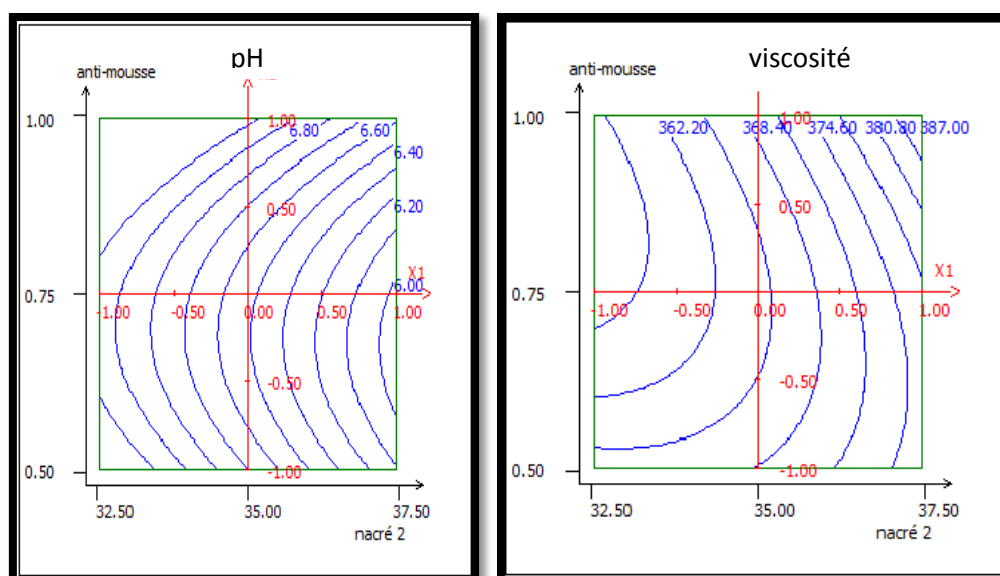


Figure 19 : courbes d'iso-réponses des deux réponses.

IV. Solubilisation de la couche mince métallique de YAKOOT :

Nous avons choisi trois valeurs différentes de pH (5.8 ; 6.5 et 7) d'où on les a suivis chaque semaine tout en mesurant la stabilité du pH ainsi qu'une simple application de YAKOUT sur une carte contraste blanche à l'aide d'un applicateur tout en rasant avec 50 μm d'épaisseur du film pour bien voir l'intensité de la brillance de la couche mince métallique.

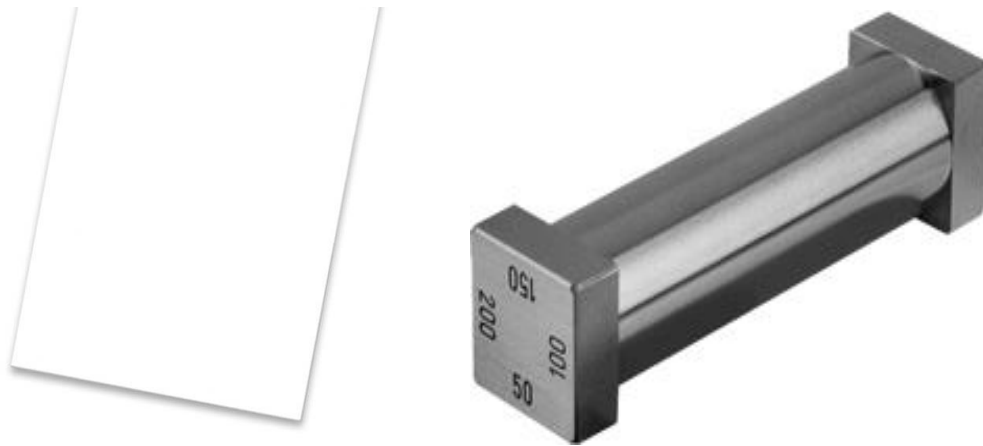
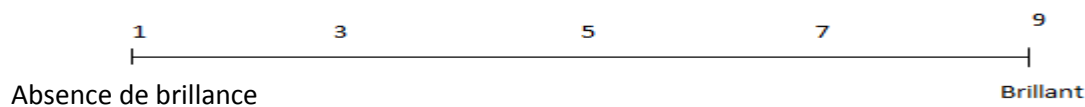


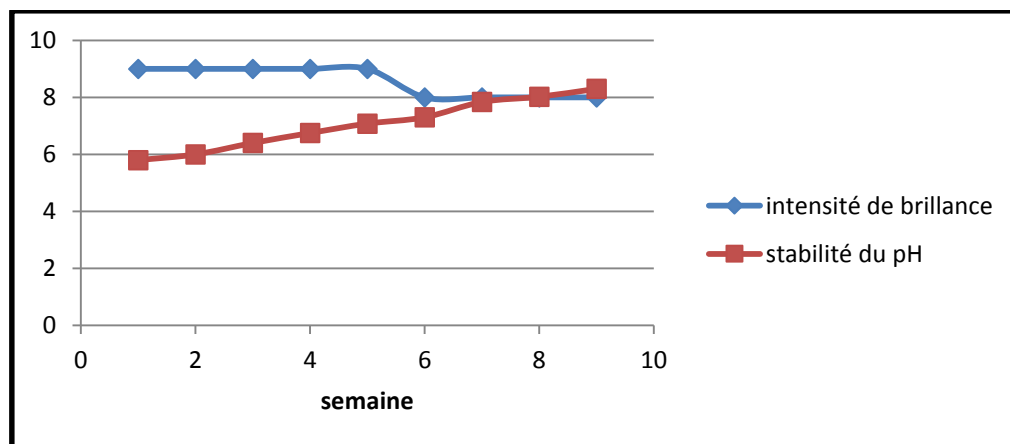
Figure 20 : carte de contraste et applicateur du film

1. Evolution du pH et d'intensité de brillance :

La mesure d'intensité de brillance se fait d'une manière visuelle c.-à-d. variable qualitatif tout en observant l'effet de brillance de la couche mince métallique appliquée sur la carte contraste. D'où on a établi une échelle de mesure pour qu'on puisse l'illustrer sous forme graphique.

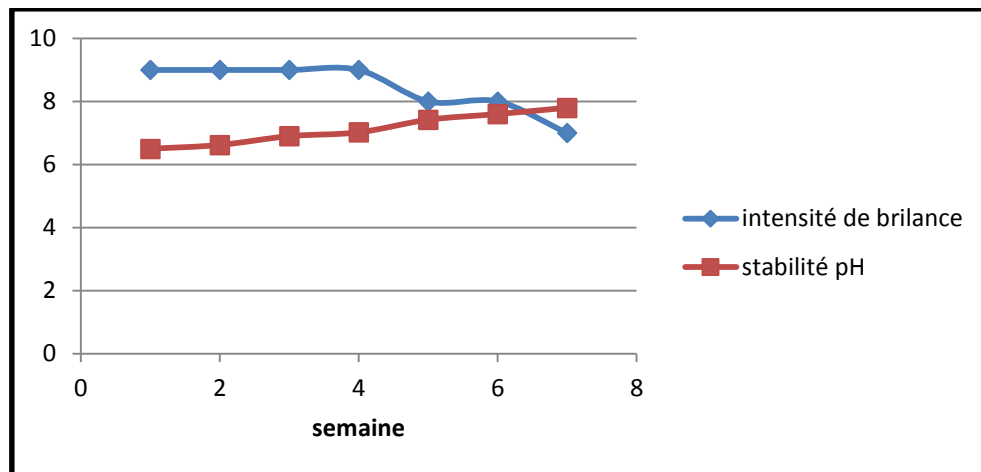


➤ pH = 5,8



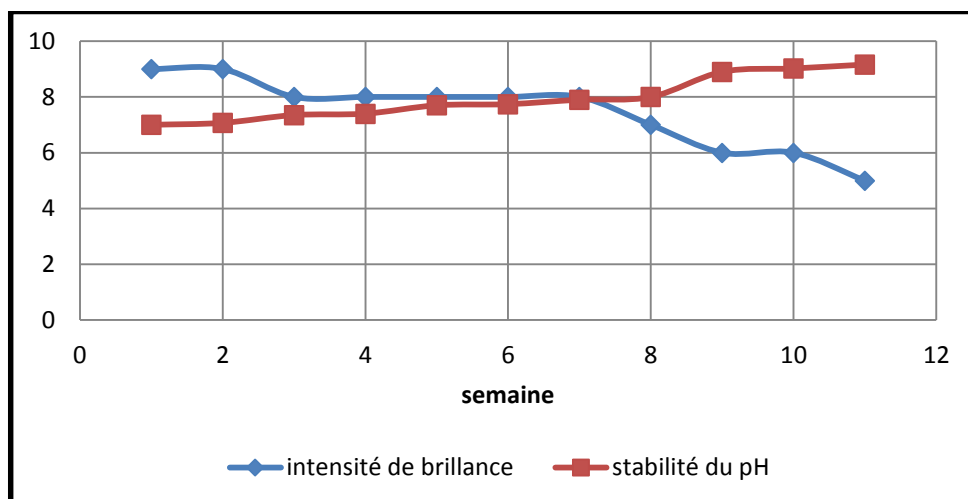
Graph 3 : évolution du pH et d'intensité de brillance (pH=5.8)

➤ pH = 6.5 :



Graph 4 : évolution du pH et d'intensité de brillance (pH = 6,5)

➤ pH= 7



Graph 5 : évolution du pH et d'intensité de brillance (pH= 7)

2. Interprétation :

En remarquant que **l'intensité de brillance diminue pendant le stockage** par la solubilisation de la couche mince métallique, ainsi que **le pH ne reste plus stable avec le temps** ce qui provoque l'absence de brillance de cette peinture décorative. L'intensité de brillance diminue avec l'augmentation du pH.

A partir de la onzième semaine (deux mois et trois semaines), la couche mince métallique brillante commence à disparaître pour un pH initial de 7.

Pour les autres pH, on remarque que l'intensité de brillance reste encore remarquable lorsqu'on applique la peinture sur le papier contraste.

La solution d'**acide** utilisée rend la peinture **inapplicable** parce qu'elle **accélère le temps de séchage**, en effet, le temps ouvert de la peinture diminue.

3. Conclusion :

Bien qu'on ait atteint notre objectif, pourtant, l'ajout de la solution d'acide dans la peinture est inacceptable via les résultats trouvés précédemment.

D'où des suggestions de tester un autre acide comme par exemple : l'**acide tartrique** (acide L(+) tartrique) qui se présente sous forme de cristaux **incolors** et transparents ou sous forme blanche, **inodore**, agréablement acidifiée, stable à l'air et non hygroscopique. Elle est utilisée dans l'industrie de bâtiment comme **agent retardeur** de prise pour béton ainsi qu'un agent antioxydant et **régulateur du pH**.

Conclusion Générale

D'abord, je dois dire que ce travail est le fruit de deux ans d'études dans la formation chimométrie et analyse chimique : application à la gestion industrielle de la qualité afin d'obtenir un diplôme de Master sciences et techniques.

L'objectif de ce stage était d'appliquer les compétences acquises lors de ma formation dans le domaine professionnel, d'où j'ai choisi d'utiliser la méthodologie des plans d'expériences et/ou de l'analyse de données dans le but d'optimiser le pH et la viscosité d'une peinture décorative « YAKOUT » ainsi que la stabilité du pH et de son aspect brillant qui apparaît grâce à une couche mince métallique pendant le stockage.

En effet, tout d'abord, un plan de criblage a été réalisé afin d'identifier les facteurs importants sur la variation des réponses choisies (pH et viscosité). Ensuite, un plan d'expériences pour l'étude des surfaces de réponses a permis d'obtenir un réglage plus affiné de ces facteurs correspondant à une optimisation du pH et de viscosité ($1/10$ mm/5).

Enfin, on a choisi trois échantillons de trois valeurs de pH différentes pour suivre leurs stabilités pendant le stockage ainsi que la solubilisation de la couche mince métallique qui donne l'aspect brillant à la peinture décorative « YAKOUT ».

Références

- Sandrine Karam ; thèse N°39-2004 « Application de la Méthodologie des Plans d'Expériences et de l'Analyse des Données à l'Optimisation des Processus de Dépôt » ; université de LIMOGES- école doctorale science, technologie, santé.
- R. PERRIN et J.P. SCHARFF, professeurs à l'université Claude Bernard de Lyon ; « Chimie Industrielle ».
- Jacques Goupy. Lee Creighton « Introduction aux Plans d'Expériences » ; 3^{ème} édition- DUNOD-.
- ISO/FDIS 3534-4 :2012 (E/F) « Statistique-Vocabulaire et symboles-Plans d'Expériences ».
- Pierre Grandou et Paul Pasour avec la collaboration des membres de l'A.F.T.P.V « Peintures et Vernis ; *Les Constituants : Liants, Solvants, Pigments, Colorants, Charges, Adjuvants* »– HERMANN- EDITEURS DES SCIENCES ET DES ARTS.