

ACIDE PHOSPHORIQUE 1992

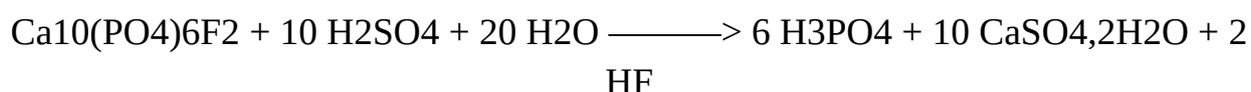
MATIÈRES PREMIÈRES : voir le chapitre concernant les engrais phosphatés.

- Principal minéral : les phosphates calciques naturels (fluorapatites) :

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. Plus de 75 % des apatites extraites dans le monde sont utilisées pour fabriquer H_3PO_4 .

- Matière première nécessaire à la fabrication : le soufre.

FABRICATION INDUSTRIELLE : principalement par attaque du phosphate naturel par H_2SO_4 , à 80°C (voie humide) :



On obtient 2 phases principales : liquide (solution de H_3PO_4) et solide (sulfate de calcium).

- 2 procédés : dihydrate et hémihydrate qui se distinguent par l'état d'hydratation de CaSO_4 .

- Dihydrate : procédé le plus courant (Rhône-Poulenc, Prayon) qui donne de l'acide à 30 % de P_2O_5 qui est ensuite concentré par évaporation. Les unités construites selon le procédé Speichim-Rhône-Poulenc, représentent environ 20 % des capacités mondiales.

- Hémihydrate : donne directement de l'acide à 40 % de P_2O_5 , mais est délicat à maîtriser.

- L'acide fluorhydrique réagit, en partie, avec la silice du minéral pour donner de l'acide fluosilicique (H_2SiF_6), le reste est fixé pour éviter la pollution : il est utilisé pour produire des fluosilicates et des fluorures. Chaque semaine, les unités de production doivent être arrêtées pendant environ 16 h pour éliminer, par lavage à l'eau, les fluosilicates déposés dans les installations.

- Capacité des unités de production : 600 à 1000 t P_2O_5 /jour.

Problème du phosphogypse :

- L'élimination du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, appelé dans ce cas phosphogypse) est effectuée par filtration (exemple : filtre Ugeco de Rhône-Poulenc). La quantité de gypse formé est très importante : 5 t pour 3 t de phosphates naturels donnant 1 t de P_2O_5 . Dans les années 80, les unités françaises de Grand Quevilly et Grand Couronne produisaient de 2 à 2,5 millions de m^3 de phosphogypse/an. La production totale française était d'environ 6 millions de t (900 000 t dans chacune des unités de Grand Quevilly, Grand Couronne et Le Havre). Cette production était du même ordre de grandeur que celle du gypse naturel.

- Afin de valoriser ce sous-produit, construction, en 1975, à Grand Quevilly d'une

usine de fabrication de carreaux de plâtre de 300 000 t de capacité. Arrêt de la production en 1979, le coût du séchage (pour éliminer l'eau absorbée par le phosphogypse) rendait la production non rentable. La récupération du phosphogypse est considérée rentable au Japon qui récupère ainsi 3 millions de t/an.

- Jusqu'en 1974, le phosphogypse était déversé dans la Seine. De 1974 à 1984 (pour Grand Quevilly) et à 1987 (pour Grand Couronne), il était immergé à 10 km au large, dans la Manche. Depuis 1984, le phosphogypse de Grand Quevilly est déposé à terre à l'aide de 13 km de gypsoduc. Celui de Grand Couronne était, depuis 1987, déposé à terre à l'aide de 7 km de gypsoduc. En 1991, 65 % du phosphogypse produit par l'usine Hydro Azote du Havre était rejeté en mer, après dilution et 35 % déposé à terre.

Consommations pour une tonne de P₂O₅ produit sous forme d'acide à 54 % de P₂O₅ :

Phosphate (à 33 % de P ₂ O ₅)	3,4 t	Électricité	200 à 300 kWh
H ₂ SO ₄ à 100 %	2,9 t	Vapeur	2 à 3 t

Voie thermique : l'acide phosphorique destiné à la fabrication de phosphates alimentaires peut être également élaboré par voie thermique par réduction de phosphate naturel, en présence de coke et de silice, au four électrique. Le phosphore obtenu est oxydé en P₂O₅ puis hydraté en acide. Cette voie qui donne un acide de très haute pureté est peu à peu abandonnée au profit de la voie humide suivie d'une purification par extraction liquide-liquide.

- **Conditionnement** : livré à 54 % de P₂O₅ dans des cuves revêtues d'élastomères.

PRODUCTIONS selon la voie humide : en 1992, en milliers de t de capacités annuelles de P₂O₅ et

() production en 1992. Monde : 36 721, Union Européenne : 1 830.

États-Unis	12 664 (12 679)	Afrique du Sud	850
ex URSS	7 268	Mexique	834
Maroc	2 780	Brésil	764
Tunisie	1 420	Yougoslavie	680
Inde	888	Canada	591

- En 1991, la production mondiale a été de 26,5 millions de t de P₂O₅ dont 10,8 en Amérique du Nord, 4,9 dans l'ex URSS, 4,2 en Afrique, 2,4 en Europe de l'Ouest.

- En 1991, les capacités de l'Europe de l'Ouest sont de 3,06 106 t/an dans 25 usines. De 1989 à 1992, les capacités de production de la CEE ont été divisées par 2.

Évolution de la production : les phosphates naturels, produits pondéreux à environ 30 % de P₂O₅ sont de plus en plus traités dans les pays producteurs. Ceux-ci exportent alors directement de l'acide phosphorique à 75 % (54 % de P₂O₅), du superphosphate triple (46 % de P₂O₅) ou du phosphate d'ammonium. Les États-Unis sont les 1ers exportateurs mondiaux. La part prise, dans la production et le marché de l'acide phosphorique et des engrais phosphatés, par le Maroc et la Tunisie est de plus en plus importante. Les productions de l'Union Européenne et de la France (qui était en 1990 le 1er producteur de la CEE) sont en diminution constante. De 1980 à 1992, alors que les capacités mondiales annuelles sont passées de 29 à 36,7 millions de t, celles de la France ont chuté de 1,1 à 0,21 million de t.

SITUATION FRANÇAISE :

Production : En 1993, production de 179 048 t de H₃PO₄ pour l'industrie des engrais. En 1993, les capacités de production ne sont plus que de 210 000 t/an dans une seule unité de production, à Grand-Quevilly (Rouen, Grande Paroisse) après les fermetures en 1992, des unités de Grand-Couronne (Grande Paroisse), du Havre (Hydro Azote) et des Roches de Condrieu (Rhône-Poulenc). En 1993, chute de production de 43 % par rapport à 1992.

- Rhône-Poulenc produit H₃PO₄ à Rieme (Belgique) : 130 000 t/an de capacité.
- Elf Aquitaine produit du H₃PO₄, aux États-Unis, (Texasgulf) : 1,6 million de t de P₂O₅/an de capacité, à Lee Creek (Caroline du Nord).

UTILISATIONS :

Consommations : en milliers de t de P₂O₅ élaboré selon la voie humide, en 1991.
Monde : 26 459.

Amérique du Nord	10 329	Amérique du Sud	774
Ex URSS	5 300	Europe Centrale	501
Asie du Sud-Est	3 330	Amérique centrale	438
Europe de l'Ouest	2 638	Asie socialiste	220
Afrique	916	Océanie	6

Utilisations diverses :

- A 85 % dans la fabrication des engrais.
- Pour fabriquer des phosphates alimentaires.
- Pour fabriquer des tripolyphosphates (lessives), 3 % de la consommation mondiale d'acide phosphorique.
- Dans les traitements de surface des métaux : phosphatation.
- Dans l'alimentation du bétail (4 % des débouchés) : phosphates de Ca²⁺, Na⁺ Mg²⁺.

Phosphates alimentaires : ce sont des phosphates de sodium.

Ils sont élaborés par neutralisation par NaOH ou Na₂CO₃ d'acide phosphorique de haute pureté. Si l'acide est obtenu par voie humide, il est purifié par extraction liquide-liquide par : du tributylphosphate ou divers autres solvants :

méthylisobutylcétone, éther isopropylique et tributylphosphate, isopropanol, éther isopropylique. Un entraînement à la vapeur permet de défluorer l'acide.

En jouant sur le rapport molaire Na/P et la température de neutralisation, on obtient les différents phosphates.

Conditions de fabrication des phosphates de sodium (certains peuvent être hydratés) :

Phosphates	Formule	Rapport molaire Na/P	Température (°C)
Monosodique	NaH ₂ PO ₄	1	25 à 100
Pyrophosphate acide	Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇	1	< 270
Métaphosphate	(NaPO ₃) _n	1	600 à 900
Pentapolyphosphate	Na ₇ P ₅ O ₁₆	1,4	750
Tripolyphosphate	Na ₅ P ₃ O ₁₀	1,66	400 à 500
Disodique	Na ₂ HPO ₄	2	35 à 100
Pyrophosphate neutre	Na ₄ P ₂ O ₇	2	400 à 500
Trisodique	Na ₃ PO ₄	3	25 à 100

Producteurs : n°1 mondial : Rhône-Poulenc en France (Les Roches de Condrieu, 38) et aux États-Unis (Nashville). Autres producteurs : Hoechst (Allemagne), Enichem (Italie), Prayon (Belgique), Albright et Wilson (Royaume-Uni, États-Unis), FMC Corp, Monsanto Co, Occidental Chemical (États-Unis).

En 1992, mise en commun, 50-50, dans Europhos, des activités, de Rhône-Poulenc et de la Société Chimique Prayon-Rupel (Belgique), dans les phosphates spéciaux et le tripoly-phosphate pour lave vaisselle. L'usine de phosphates alimentaires de Rhône-Poulenc, aux Roches de Condrieu, est alimentée en acide phosphorique purifié par l'usine belge d'Europhos.

Utilisations : ces phosphates sont, pour la plupart, très hygroscopiques et ont donc un fort pouvoir de rétention de l'eau. Ils ont aussi des qualités antibactériennes. Ils sont employés :

- Comme agent tampon, séquestrant et émulsifiant dans les charcuteries-salaisons, les fromages fondus, le lait, les entremets_ En restauration rapide ils entrent dans la composition des fish et chicken burgers.
- Comme agent acide (pour $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$) dans les levures chimiques utilisées en biscuiterie et pâtisserie industrielle.
- Comme source de phosphore dans l'alimentation animale.
- Dans des produits pharmaceutiques.
- Phosphate trisodique : le procédé AvGard, mis au point par Rhône-Poulenc, utilise une solution de phosphate trisodique pour protéger les volailles contre le risque de contamination par la salmonelle. Celles ci, à la fin du processus de préparation, sont vaporisées par la solution ou trempées pendant quelques secondes dans un bain. La consommation mondiale de volailles est en 1991 de l'ordre de 30 millions de t dont 4,3 millions dans l'Union Européenne. Aux États-Unis, 5 à 6 milliards de volailles sont consommées par an. Ce procédé pourrait remplacer la technique d'irradiation g. La consommation de phosphate trisodique dans ce secteur, aux États-Unis, pourrait être de 40 à 50 000 t/an.

LESSIVES

Composition de diverses lessives en poudre :

Composants (en %)	Poudre standard		Poudre compacte	
	avec phosphates	sans phosphate	avec phosphates	sans phosphate
Tripolyphosphate	20 - 25	0	50	0
Zéolithe	0	25	0	20 - 30
Polycarboxylates	0	4	0	5
Phosphates organiques	0 - 0,2	0,4	0	0,2
Silicate de sodium	6	4	5	4
Carbonate de sodium	5	15	4	15 - 20
Tensioactifs	12	15	14	15
Perborate de sodium	14	18	10	13
Activateur	0 - 2	2,5	3	5

Sulfate de sodium	21 - 24	9	4	5
Enzymes	0,3	0,5	0,8	0,8
Agents antiredéposition	1	1	1	1
Azurants optiques	0,2	0,2	0,3	0,3
Parfums	0,2	0,2	0,2	0,2
Eau	10	5	8	5

Doses : lessives standard : 12 à 18 g/l, lessives compactes : 6 à 13 g/l. Ces dernières représentent, en 1992, en Europe, 43 % du marché des lessives en poudre.

Détergents liquides : composition moyenne, avec en plus : des azurants optiques, enzymes, parfums, colorants...

Alkylbenzène sulfonate linéaire	10 à 20 %	Alcool éthylique	7 à 8 %
Alcools gras éthoxylés	15 à 25 %	Propylèneglycol	1 à 2 %
Savons	15 %		

- **Tripolyphosphate de sodium (TPP)** : est responsable, en partie, de l'eutrophisation des lacs et rivières, voir ci-dessous. En France, à compter du 1er juillet 1991, la teneur des lessives en TPP est limitée à 20 %.

- **Zéolithes** : de type A, ce sont des silico-aluminates synthétiques de sodium ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}, 2\text{SiO}_2, 4,5\text{H}_2\text{O}$) qui fixent les ions Ca^{2+} par échange d'ions. Elles fixent plus de 112 mg de Ca^{2+} par g de zéolithes anhydres. Leur surface spécifique est de $5 \text{ m}^2/\text{g}$ et les pores ont de 0,4 à 1 nm.

Fabrication : elles sont préparées par précipitation à partir d'un mélange d'une solution de silicate de sodium (rapport massique $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$ à 3,4) et d'une solution d'aluminate de sodium (rapport massique $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} = 0,8$ à 1,1). Le gel obtenu cristallise par chauffage à 100°C .

Production : la capacité mondiale de production est de 6 millions de t/an. Le n°1 européen est Henkel-Degussa (Allemagne), n°2 : Birac (Yougoslavie), n°3 : Zeochem (filiale 50/50 entre Prayon-Rupel et Tessenderlo Chemie (EMC)) qui a ouvert, en mai 1992, une usine à Engis (Belgique) de 60 000 t/an de capacité.

Propriétés : insolubles, elles sont utilisées, dans les lessives, en combinaison avec des agents dispersants : polycarboxylates et des phosphonates et des agents alcalins : carbonate de sodium et silicate de sodium (qui de plus passive les métaux et donc protège les appareils de lavage).

Consommation dans les lessives : 800 000 t/an, dans le monde, 118 000 t, en 1990, aux États-Unis.

- **Tensioactifs** : les plus utilisés sont anioniques et parmi ceux-ci, le plus employé dans les lessives, est l'alkylbenzène sulfonate linéaire de sodium ($R-C_6H_4-SO_3-Na^+$ avec $R : C_{10-13}$), en présence d'alcools gras éthoxylés (non ionique) et de savon. L'alkylbenzène sulfonate de sodium représente, avec 414 000 t, 45 % du marché des tensioactifs, aux États-Unis, en 1990.

L'alcool éthoxylate, non ionique, consommation de 208 000 t, en 1990, aux États-Unis, est surtout utilisé dans les lessives liquides concentrées. De plus, il permet de produire l'alcool éther sulfate utilisé également comme tensioactif dans les lessives liquides non concentrées.

Les tensioactifs cationiques et particulièrement le chlorure de dialkyldiméthyl-ammonium sont utilisés dans les adoucissants. Ils ne peuvent pas être utilisés en présence de tensioactifs anioniques et donc sont employés après évacuation de la lessive.

La production mondiale de tensioactifs est, en 1991, de 5 millions de t dont 1,8 millions de t, en 1992, en Europe de l'Ouest (53 % anioniques, 37 % cationiques, 2 % amphotères) et 170 000 t en France (66 % d'anioniques, 24 % de non-ioniques, 9 % de cationiques, 1 % d'amphotères).

Ils sont utilisés, en Europe, à 51 % dans le domaine ménager, 40 % dans l'industrie et en agriculture, 10 % dans les cosmétiques.

- **Perborate de sodium**, renferme l'ion di-peroxodihydroxoborate :

$((OH)_2BO_4B(OH)_2)^{2-}$. C'est un agent de blanchiment qui agit, à plus de 60°C, en donnant H_2O_2 . Pour qu'il soit efficace à basse température il faut ajouter des activateurs de décomposition (pentaacétylglucose, EDTA...). Le perborate tétrahydraté ($NaBO_3 \cdot 4H_2O$ ou $((OH)_2BO_4B(OH)_2)_2Na_2 \cdot 6H_2O$) est utilisé dans les poudres standard, le perborate monohydraté ($NaBO_3 \cdot H_2O$ ou $((OH)_2BO_4B(OH)_2)_2Na_2$) dans les poudres compactes.

Fabrication : voir le chapitre consacré aux borates.

Propriétés : Les perborates qui libèrent H_2O_2 au dessus de 60°C, sont les principaux agents de blanchiment utilisés en Europe, car dans ce continent les traditions font que le blanchiment est réalisé en eau chaude. Aux États-Unis, au contraire, le blanchiment est réalisé à plus basse température. Jusqu'à ces dernières années, à ces températures, la décomposition des perborates n'était pas possible et l'agent de blanchiment utilisé était à base d'hypochlorite (eau de Javel). La mise au point d'activateurs (EDTA...) permet la décomposition des perborates à plus basse température et ainsi, en Europe, un blanchiment à plus basse température est possible, argument utilisé dans les campagnes publicitaires des fabricants de lessives, et aux États-Unis, les perborates

commencent à être utilisés dans les lessives.

Consommations : Europe : 500 000 t/an, États-Unis : 45 000 t/an.

Dans les pays de culture d'agrumes et au Japon, le perborate est remplacé par du percarbonate, car le bore rejeté dans le milieu naturel se retrouve notamment dans les eaux d'irrigation et est néfaste pour cette culture.

- **Ethylène diamine tétraacétyl (EDTA)** : c'est un acide notée H₄Y ((CH₂-COOH)₂-N-CH₂-CH₂-N-(CH₂-COOH)₂), l'ion Y⁴⁻ ayant la propriété de complexer de nombreux cations. Souvent, c'est le sel disodique : Na₂H₂Y qui est utilisé. L'EDTA est un activateur des perborates. 20 % de la production mondiale d'EDTA est destiné aux lessives et produits de nettoyage. En France, l'utilisation dans les lessives est limitée à 300 t/an.

L'EDTA, utilisé couramment en analyse chimique, par exemple pour analyser la teneur en ions Ca²⁺ et Mg²⁺ de l'eau, est également employé dans la restauration des vitraux anciens. Ceux-ci, au cours du temps, s'opacifient par formation, à leur surface, d'un dépôt de calcite et de gypse. L'utilisation d'un gel imbibé d'une solution de Na₂H₂Y et de NH₄HCO₃, à pH 7,2, permet d'éliminer les ions Ca²⁺ en les complexant.

- **Sulfate de sodium** : la forte diminution de sa teneur est à l'origine des lessives compactes introduites d'abord, en 1986, au Japon. Voir le chapitre consacré à ce produit.

- **Enzymes** : protéases, les plus utilisées, pour éliminer les taches de sang, d'œuf; amylases pour les taches d'amidon, de chocolat, de sauce; lipases pour les taches grasses : rouge à lèvres, huile, sauce.

- L'agent antiredéposition utilisé est souvent la carboxyméthylcellulose.

- Azurants optiques : produits dérivés du stilbène qui absorbent des rayons UV et réémettent dans le bleu du spectre visible. Ils permettent de compenser l'absorption dans le bleu d'un tissu blanc chargé d'impuretés qui donne un aspect jaune.

Consommation de lessives :

Le marché mondial représente 89 milliards de F dont 56 en Europe et 13 en France. Aux États-Unis et au Canada : en 1992, consommation de 3,13 millions de t de lessives.

En Europe : 4,3 millions de t/an dont 3,7 dans les lessives lave linge.

Consommation de savons et détergents, en 1992, en kg/habitant.

États-Unis	29,6	Pays-Bas	19,7
Italie	29,3	Allemagne	18,6
France	26,6	Japon	10,6

Royaume-Uni	23,0		
-------------	------	--	--

Producteurs : parts de marché en Europe et () en France, en 1993.

Procter et Gamble (États-Unis)	37 % (35 %)	Henkel (Allemagne)	19 % (20 %)
Unilever (Pays-Bas)	23 % (25 %)		

Procter & Gamble : en 1993.

- Chiffre d'affaires : 179 milliards de F dont 50 en Europe.
- Répartition : produits d'hygiène et parfumerie : 51 %, produits de lavage et d'entretien : 32 %, produits alimentaires : 12 %.
- Effectifs : 106 000 personnes dont 26 000 en Europe.
- 147 usines dans le monde.
- En France : chiffre d'affaires : 8,1 milliards de F dont 25 % à l'exportation avec 2 300 personnes. Usines :
 - Amiens (80) : savons et détergents, 850 personnes,
 - Blois (41) : produits de toilette, 465 personnes,
 - Longjumeau (91) : pharmacie, 150 personnes.
- Marques : Ariel (n°1 en France), Dash, Bonux, Vizir, Lenor, Mr Propre, Pampers, Always, Camay, Zest, Monsavon, Oil of Olaz, Biactol, Petrole Hahn, Hegor, Vicks...

Unilever : en 1992.

- Chiffre d'affaires : 230,1 milliards de F réalisé à 59 % en Europe, 20 % en Amérique du Nord. Répartition : alimentaire: 51 %, détergents: 24 %, toilette, hygiène: 13 %, chimie: 8 %
- Effectifs : 283 000 personnes (8 718 en France) dans 78 pays dont 37 % en Europe.
- En France : chiffre d'affaires : 16, 9 milliards de F dont 18 % à l'exportation.
- Marques : Skip (n°2 en France), Omo (n°3 en France), Persil, Wish, Coral, Lux, Sun, Cif, Vigor, Cajoline.

Henkel : en 1992.

- Chiffre d'affaires : 14,1 milliards de DM réalisé dans : lessives : 32 %, chimie des corps gras : 26 %, colles (Rubson) : 16 %, cosmétiques : 11 %.
- Effectifs : 42 244 personnes dont 17 773 en Allemagne.
- En France : chiffre d'affaires : 6,8 milliards de F, dans 13 usines avec 3 500 personnes.
- Marques : Le Chat, X'Tra, Super Croix, Mir, Minidoux, Bref.

Le problème du tripolyphosphate dans les lessives :

Rôle du tripolyphosphate dans les lessives : échanger ses ions Na^+ par les ions Ca^{2+} (séquestrant des ions Ca^{2+}) qui ont tendance à redéposer les graisses sur les tissus.

Permet également de maintenir un pH basique de l'eau et a un pouvoir synergétique avec les tensioactifs. Il est utilisé, depuis le milieu des années 50, en remplacement du carbonate de sodium qui rendait l'eau de lavage trop alcaline et les tissus rêches (par précipitation de carbonate de calcium).

Fabrication du tripolyphosphate ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), à 300-500°C selon la réaction :



L'hydrogène et le dihydrogène phosphate de sodium sont préparés par neutralisation de solution de H_3PO_4 par NaOH ou Na_2CO_3 .

Production de tripolyphosphates de sodium :

- Rhône-Poulenc est le 2ème producteur européen et 3ème mondial de TPP. Ses capacités annuelles sont de 150 000 t à Rouen, 25 000 t aux Roches-de-Condrieu et 100 000 t en Espagne. La production de l'usine de Rieme (40 000 t, Belgique) a été arrêtée. Le 2ème producteur français est la Société Française Hoechst.

L'utilisation du TPP dans les lessives est interdite en Suisse depuis 1986, limitée à 4 % en Italie et a été diminuée à 20 %, en 1991, en France. Aux États-Unis, l'usage du TPP est limité dans 23 états, soit environ 40 % de la population, pour le lavage domestique du linge mais pas pour les lave-vaisselle, les usages industriels et institutionnels. La consommation de TPP a été de 215 000 t, en 1990, aux États-Unis.

Rejets de phosphates dans l'eau : voir également le chapitre consacré à l'eau.

On estime que 40 % des phosphates rejetés dans les eaux usées proviennent des produits de lessive ou de nettoyage. Ces phosphates provoquent l'eutrophisation des lacs et rivières c'est-à-dire la prolifération anormale d'algues (cyanophycées) due aux apports de phosphates qui agissent comme engrais, ce qui entraîne un appauvrissement en O_2 dissous et empêche toute autre vie animale ou végétale. Le lac Léman a atteint en 1975, la teneur de 90 mg de P/l. On considère que 20-30 mg/l serait une valeur satisfaisante.

Solutions possibles pour diminuer l'eutrophisation due aux lessives :

- Déphosphater les eaux usées (pratiqué en Suède) : 95 % du phosphate est éliminé.
- Remplacer les phosphates dans les lessives par d'autres produits :
- Nitriilotriacétate de sodium (NTA) : bon séquestrant de Ca^{2+} mais peut être difficilement biodégradable dans certains milieux, soupçonné de fixer les métaux lourds.
- Ethylène diamine tétraacétyl (EDTA) : bon complexant de Ca^{2+} , mais suspectée d'être toxique.
- Zéolithes : pas de pouvoir tampon, oblige à augmenter les quantités de tensioactifs. Produit fabriqué principalement par Degussa (Allemagne) et utilisé en particulier par

Henkel dans la lessive Le Chat et de façon générale dans les lessives sans phosphate.

- Cogranulés de carbonate de sodium (55 %), silicate de sodium (29 %) et eau (16 %) mis au point par Rhône-Poulenc : les particules de carbonate sont agglomérées par la solution de silicate. Lors de la dilution, la solution de silicate diffuse dans l'eau de lavage en libérant le carbonate qui réagit avec Ca^{2+} et Mg^{2+} . Les carbonates alcalino-terreux formés sont séquestrés par les ions silicates qui les empêchent de se redéposer. En 1992, vente par Rhône-Poulenc, de 10 000 t de cogranulés produits à Nogent-L'Artaud (40 000 t/an de capacité).