

11540.833

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés
Mémoire de Projet de Fin d'ETUDES
2^{ème} Année Master



*Etude de l'effet de différents additifs sur la viscosité de
l'émulsion à base d'émulsifiant -ENAP-Souk-Ahras*

Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie chimique

Présenté par :
BOUMAZA LINDA

Sous la direction de :
Pr.M.H.BENHAMZA

Juin 2016

*** Remerciements ***



*Je tiens tout d'abord à remercier **Dieu** pour la force et la patience qu'il m'a donné pour surmonter toutes les épreuves vécues au cours de ce travail de recherche.*

Je remercie spécialement toute ma famille qui m'a toujours soutenue dans tous mes objectifs.

*Ce travail de recherche est réalisé au niveau de laboratoire central de l'entreprise nationale Algérienne de Peinture **ENAP**, unité de Souk-Ahras, alors je tiens à remercier le directeur de l'entreprise de m'avoir accepté pour faire le stage pratique au niveau de l'unité. Je remercie aussi Mme : **Fattache Dj** pour ses conseils, ses orientations et son aide, ainsi que tout le personnel du laboratoire centrale et surtout : **Melle Amel**.*

*Je remercie chaleureusement **Pr. M.H.BENHAMZA**, pour son encadrement et pour tous les précieux conseils qu'il m'a apportés ainsi que Melle : **Ferdenache.H**. Plus généralement, je tiens à remercier tout le personnel, enseignants du département de Génie des procédés et aux membres de jurés qui ont accepté de juger ce travail. Je n'oublie pas mes collègues de promotion 2016, ainsi que tous mes amis qui m'ont accompagnés dans mon parcours Surtout : **Amior Aicha et Guenifi Sihem**. Sans oublier **Mme Rehailia Hassiba**, qui m'a aidé le long de la période de mes études.*



Résumé

Le travail de recherche de la présente étude consiste à la formulation d'émulsion réalisé à base de l'émulsifiant mono-glycéride. La caractérisation est réalisée au niveau du laboratoire centrale de l'entreprise nationale Algérienne des Peintures de l'ENAP ainsi qu'au niveau du laboratoire de recherche LAIGM de l'université de 08 Mai 1945 de Guelma.

La caractérisation rhéologique des émulsions ont permis de connaître la viscosité et ceci pour différentes contraintes.

Six émulsions composées de résine, de solvant, d'émulsifiant, d'anti-mousse et d'eau ont été préparés avec différents additifs.

Les résultats obtenus ont montré que l'émulsion avec l'additif SDS est le plus stable.

Table des matières

Table des matières

Liste des abréviations	i
Liste des figures	ii
Liste des tableaux	iii
Introduction générale.....	01
Chapitre I : Présentation de l'entreprise ENAP /	
I.1. Présentation de l'entreprise ENAP.....	02
I.2. L'UNITE DE PRODUCTION DE SOUK-AHRAS.....	02
I.2.1. Organisation de l'unité	02
I.2.2. Activité de l'unité	03
I.2.3. Capacité théorique de production	03
I.2.4. Marché de l'unité et réseaux de distribution	03
I.2.5. Système technologique.....	04
I.3. Le processus de fabrication des peintures	04
I.3.1. Nature des matières premières utilisées.....	04
I.3.2. Domaines d'application des peintures de l'ENAP	04
I.3.3. PROCESSUS DE FABRICATION DES PEINTURES	06
I.3.4. Ligne Fabrication des résines Alkydes (Polycondensation)	06
I.3.5. Ligne Fabrication des émulsions	07
I.4. Contrôle de la Qualité.....	07
Chapitre II : Les émulsions	
II.1. Généralités sur les émulsions.....	09
II.2. Différents systèmes des « émulsions »	09
II.2.1 Les macro-émulsions.....	09
II.2.2 Les nano/mini émulsions.....	09
II.2.3 Les microémulsions	10
II.3. Les émulsions : formulation et caractérisation.....	10
II.3.1. Classification.....	10
II.3.2. Composition.....	11
II.3.2.1. Les émulsifiants.....	12
II.3.2.2. La détermination de hydrophile-lipophile-balance H.L.B des émulsifiants	13
II.3.3. Importance industrielle et Secteurs d'application.....	14
II.3.4. Processus d'évolution au cours du temps	14
II.3.4.1. Migration des particules : floculation, crémage, sédimentation	15
II.3.4.2. Variation de taille des particules (changement du nombre de particules).....	15

<i>a- Mûrissement d'Ostwald</i>	15
<i>b- Coalescence</i>	16
II.3.4.3. La stabilisation d'émulsion	16
II.3.4.4. Facteurs de déstabilisation	17
II.4. Propriétés rhéologiques des émulsions	18
<i>II.4.1 Viscosité d'une émulsion</i>	19
II.4.2 Influence de la viscosité et le rôle de l'émulsifiant sur la stabilité d'émulsion	19
II.5. Caractérisation d'une émulsion.....	20
II.5.1. Identification de la phase continue.....	20
II.5.2. Viscosité	20

Chapitre III : Rhéologie

III.1. Introduction	21
III.2. Définition de la rhéologie	21
III.3. Grandeurs étudiées en rhéologie.....	21
<i>a) Mouvement de cisaillement</i>	21
<i>b) Vitesse de cisaillement</i>	21
<i>c) La contrainte de cisaillement</i>	23
<i>d) Déformation de cisaillement</i>	23
<i>e) Gradient de vitesse</i>	24
<i>f) Viscosités</i>	25
III.4. Différents comportements rhéologiques.....	25
<i>a) Fluides Newtoniens</i>	25
<i>b) Fluides non newtoniens (non linéaires)</i>	26
<i>c) Fluides rhéofluidifiants (ou pseudo plastiques)</i>	26
<i>d) Fluides rhéoépaississants</i>	27
<i>e) Fluide Thixotropie</i>	27
<i>f) Fluide anti-thixotropes</i>	28
<i>g) Fluide viscoélastiques</i>	28
<i>h) Fluides plastiques</i>	28
III.5. Le facteur temps en rhéologie.....	30
III.6. Fluage	30
<i>a) Fonction de fluage</i>	31
<i>b) Fonction de relaxation</i>	31
III.7. Oscillation	31

partie
Chapitre VI : Méthode expérimentale

IV.1. Introduction.....	33
IV.2. Méthodes de contrôle	33
IV.2.1. détermination de la viscosité.....	33
a) Principe	33
b) Caractéristiques	33
c) Mode opératoire.....	33
IV.2.2. Détermination de la viscosité « Brookfield».....	34
a) Principe	34
b) Appareillage	34
c) Mode opératoire	35
d) Expression des résultats.....	35
IV.2.3. Détermination de pII	35
a)Principe	35
b) Appareillage	36
c) Mode opératoire	36

Chapitre V : Résultats et discussion

V.1. Introduction.....	38
V.2. L'émulsion à base de l'émulsifiant « ENAP »	38
Mode opératoire.....	38
V.3. Formulation d'émulsions avec les différents additifs.....	39
1er cas	39
2eme cas.....	40
V.3.1. Résultats de la formulation d'émulsion avec HPA.....	40
Interprétation des résultats	40
V.3.2 Résultats de la formulation d'émulsion avec Saccharose.....	41
Interprétation des résultats	41
V.3.3. Résultats de la formulation d'émulsion avec Natrotrozol.....	42
Interprétation des résultats	42
V.3.4. Résultats de la formulation d'émulsion avec SDS.....	43
Interprétation des résultats	43
V.3.5. Résultats de la formulation d'émulsion avec agar-agar.....	44
Interprétation des résultats rhéologiques de l'émulsion avec agar –agar.....	44
V.3.6. Résultats de la formulation d'émulsion avec l'acide acrylique.....	45
Interprétation des résultats	45

<i>V.4. Viscosité mesurée par viscosimètre type « Brookfield »</i>	46
<i>Interprétation des résultats</i>	47
<i>V.5. Mesures de pH</i>	47
<i>Interprétation des résultats</i>	48
<i>Conclusion générale</i>	49

Liste d'abréviation

Liste d'abréviation

- A : phase aqueuse

- O : phase organique

-ENAP : Entreprise nationale des peintures.

H/E : Eau dans l'huile.

H.L.B : Hydrophile –Lipophile-balance.

t : temps.

μ : Viscosité dynamique

ν : Viscosité cinématique.

τ : Contrainte de cisaillement.

CVO : Bohlin instruments (Bohlin Software product).

PS : Poise.

S : Seconde.

t_c : Temps caractéristiques.

t_E : Temps d'observations.

η : La viscosité.

η_0 : Viscosité de la phase continue pure.

\emptyset : Volume de la phase dispersée /Volume de la phase continue.

Liste des figures

Figure II.1 : Différent type d'émulsion	11
Figure III.1: Mouvement de cisaillement.....	22
Figure III.2: vitesse de cisaillement.....	23
Figure III.3: La contrainte de cisaillement.....	23
Figure III.4: déformation de cisaillement.....	24
Figure III.5: gradient de vitesse des fluides.....	24
Figure III.6: Courbe d'écoulement et de viscosité pour un fluide newtonien.....	26
Figure III.7: courbes d'écoulement et de viscosité d'un fluide rhéofluidifiant.....	27
Figure III .8: Coumbes schématiques d'écoulement et de viscosité pour un fluide rhéoépaississant	28
Figure III.9: thixotropie (a) et anti-thixotropie (b).....	28
Figure III.10: Rhéogramme d'un corps de Bingham.....	29
Figure III.11: Rhéogramme d'un corps de casson.....	29
Figure III.12: Fluage primaire, secondaire et tertiaire.....	30
Figure IV.1: Le rhéomètre CVO.....	33
Figure IV.2: Viscosimètre « Brookfield	35
Figure IV.4 : Papier pH.....	36
Figure V.1 : Disperseur « 25 CH » à trois vitesses.....	39
Figure V.2 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour HPA.....	41
Figure V.3 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour Saccharose	42
Figure V.4 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour Natrozol....	43
Figure V.5 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour SDS.....	44
Figure V.6 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour agar agar...	45
Figure V.7 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour l'acide acrylique	45

Liste des tableaux

Tableau I .1 : Domaines d'application des peintures l'ENAP.....	05
Tableau II .1 : Classification des émulsifiants selon H.L Bd 'après GRIFFIN	13
Tableau II .2 : Principaux secteurs d'application utilisant des émulsions.....	15
Tableau V.1 : Formulation d'émulsions avec les additifs	39
Tableau V.2 : Formulation d'émulsions avec les additifs	40
Tableau V.3 : viscosité en poises (0.1Pa.s) pour différentes émulsions	46
Tableau V.4 : PH et température pour différentes émulsions	47
Tableau V.5 : les valeurs du PH à température au niveau de l'ENAP	48

Introduction
Générale

Introduction générale

Le travail de recherche de la présente étude consiste à la formulation d'une émulsion pour peinture ainsi que sa caractérisation. Ces travaux ont été réalisés au niveau du laboratoire central de l'entreprise nationale algérienne des peintures (ENAP) ainsi qu'au niveau du laboratoire de recherche LAIGM de l'université de 08 Mai 1945 de Guelma.

De nos jours les émulsions sont partout, elles sont utilisées dans l'industrie, notamment l'industrie pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire, peintures, agrochimie et l'industrie pétrolière. La stabilité des émulsions est très importante dans la préparation des ces produits, donc leurs préparation nécessitent une attention particulière.

Une des techniques utilisées pour déterminer la stabilité des émulsions est la rhéologie. Cette dernière est le cadre théorique permettant de décrire les comportements complexes des matériaux qu'ils soient solides ou liquides, en prenant compte à la fois les échelles de taille des matériaux, le type de sollicitations appliqué et les conditions thermodynamiques comme la température.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la rhéologie d'émulsions formulées afin de vérifier leur stabilité.

Le présent travail comporte quatre chapitres avec une introduction et une conclusion générale:

- ✓ Le premier chapitre s'intéresse à la présentation de l'entreprise des peintures ENAP de Souk-Ahras.
- ✓ Le deuxième chapitre concerne les émulsions et leurs caractérisations, les types d'émulsions et les différentes méthodes et compositions.
- ✓ Le chapitre trois expose les études rhéologiques, les grandeurs étudiées ainsi que les différents comportements rhéologiques.
- ✓ Le quatrième chapitre énumère les différentes méthodes expérimentales utilisées dans ce travail.
- ✓ Le dernier chapitre comporte les résultats et leur interprétation.

Chapitre I
Présentation de
l'entreprise ENAP

I.1. Présentation de l'entreprise ENAP

L'Entreprise National des Peintures ENAP est née par le décret N° 419-82 en date du 04/12/1982 et ceci après la réorganisation des Entreprise Nationales des Industries Pétrochimique. Elle est entrée en activité à partir de janvier 1985 et son siège administratif se trouve à LAKHDARIA (Wilaya) BOUIRA.

L'Entreprise Nationale des Peintures ENAP est chargée dans le cadre du plan national du développement des activités de production des peintures et de ces dérivés, dans le but de couvrir les besoins dans ce volet.

Elle produit plusieurs peintures et dérivés, tels que peinture pour bâtiments et véhicules ; le vernis ; le diluant ; les émulseurs ; les colles et les résines. Ces derniers sont des produits semi-fabriquées qui entrent dans la composition de toutes les peintures [5].

I.2. L'UNITE DE PRODUCTION DE SOUK-AHRAS

Elle est située au nord de la ville de Souk-Ahras dans la zone industrielle route d'Annaba. Elle a une superficie de 13 hectares sont couvertes. Les travaux de construction de l'unité ont commencé en Mai 1974 et elles sont terminées le 30/10/1984 date à laquelle l'unité est entrée en production.

L'unité comprend 19 services dont 03 ateliers de production, 09 ateliers de maintenances. La capacité de production a atteignez les 40000 tonnes par ans de peinture et de résines [5].

I.2.1. Organisation de l'unité :

L'unité de Souk-Ahras comprend un effectif qui est répartis en quatre groupes et sections appelés département [5].

- a- **Département maintenance**: comprend le service transport maintenance et le bureau de méthode.
- b- **Département production**: englobe trois services qui sont:
 - Fabrication de résines
 - Production de peinture blanche et peintures teintées.
- c- **Département commerciale** : englobe les services de vente, de gestion des stocks et des matières premières avant l'utilisation.

Introduction générale

Le travail de recherche de la présente étude consiste à la formulation d'une émulsion pour peinture ainsi que sa caractérisation. Ces travaux ont été réalisés au niveau du laboratoire central de l'entreprise nationale algérienne des peintures (ENAP) ainsi qu'au niveau du laboratoire de recherche LAIGM de l'université de 08 Mai 1945 de Guelma.

De nos jours les émulsions sont partout, elles sont utilisées dans l'industrie, notamment l'industrie pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire, peintures, agrochimie et l'industrie pétrolière. La stabilité des émulsions est très importante dans la préparation de ces produits, donc leurs préparation nécessitent une attention particulière.

Une des techniques utilisées pour déterminer la stabilité des émulsions est la rhéologie. Cette dernière est le cadre théorique permettant de décrire les comportements complexes des matériaux qu'ils soient solides ou liquides, en prenant compte à la fois les échelles de taille des matériaux, le type de sollicitations appliqué et les conditions thermodynamiques comme la température.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la rhéologie d'émulsions formulées afin de vérifier leur stabilité.

Le présent travail comporte quatre chapitres avec une introduction et une conclusion générale:

- ✓ Le premier chapitre s'intéresse à la présentation de l'entreprise des peintures ENAP de Souk-Ahras.
- ✓ Le deuxième chapitre concerne les émulsions et leurs caractérisations, les types d'émulsions et les différentes méthodes et compositions.
- ✓ Le chapitre trois expose les études rhéologiques, les grandeurs étudiées ainsi que les différents comportements rhéologiques.
- ✓ Le quatrième chapitre énumère les différentes méthodes expérimentales utilisées dans ce travail.
- ✓ Le dernier chapitre comporte les résultats et leur interprétation.

d- *Département laboratoire* (laboratoire central) : comprend trois services : contrôle de matières premières avant l'utilisation et durant le stockage.

- ❖ Service assistance de la qualité des produits finis et de présentation des produits dans le marché extérieur.
- ❖ Service développement et recherche qui est chargé d'étudier des nouvelles formules pour peinture et résine.

Auxquels s'ajoute les cellules de contrôle qualité de peinture et résine lors de la fabrication [5].

e- **Les services personnel et sécurité** : chargé de veiller sur la sécurité de l'unité et hygiène dans le poste de travail et la prévention contre les risques d'accidents de personnel et les maladies professionnelles [5].

I.2.2. Activité de l'unité :

Fabrication des peintures, colles et semi- finis.

- **Segments des peintures** : Bâtiment, industrie, carrosserie, vernis, diluants, colles.
- **Segments des semi-finis** : émulsions, résines alkydes et siccatifs.

I.2.3. Capacité théorique de production :

- Peintures (en une équipe) : 20.000 tonnes /an.
- Émulsions + colles (en 03 équipes) : 5.000 tonnes /an.
- Résines alkydes (03 équipes) : 7.500 tonnes /an.

I.2.4. Marché de l'unité et réseaux de distribution :

La totalité des produits fabriqués par l'unité est commercialisée sur le marché national. La distribution des produits sur le marché national se fait selon le circuit suivant :



La distribution des produits "Grand Public et droguerie" s'effectue principalement par l'entreprise SODIPEINT et les distributeurs conventionnés.

Les clients industriels spécifiques sont pris en charge directement par l'unité (circuit direct) [5].

I.2.5. Système technologique:

Équipements techniques de pointe, d'origine européenne.

I.3. Le processus de fabrication des peintures :

Après préparation des matières premières conformément aux formules, le processus comprend les phases suivantes : Empattage, Broyage, Dilution, Filtration, Mise à la teinte, et Conditionnement.

I.3.1. Nature des matières premières utilisées:

Liants (résines glycérophtaliques, acétate de polyvinyle en phase aqueuse...), pigments (dioxyde de titane, oxydes de fer...), charges (carbonate de calcium, sulfate de baryte, talc), solvants (aliphatiques, aromatiques, alcools, acétates), additifs (huiles minérales, siccatifs... etc.) [5].

I.3.2. Domaines d'application des peintures de l'ENAP :

Les domaines d'application des peintures sont donnés dans le tableau I.1 ci-dessous.

Tableau I.1 : Domaines d'application des peintures de l'ENAP [5]

GAMMES PRODUITS	LIGNE DE PRODUIT	DESTINATIONS
BATIMENT	<ul style="list-style-type: none"> - Vinyliques + acryliques (peintures, crépis et enduits à eau) - Glycérophthaliqes (peintures brillantes satinées, mâtes et vernis). - Peintures à l'huile - Peintures et vernis - Mastic - Lis bois 	<ul style="list-style-type: none"> - Travaux de bâtiment intérieur et extérieur (droguerie et professionnel) - sols, réservoirs en béton - vitrerie
ANTI-CORROSION	<ul style="list-style-type: none"> - système ALKYDE - système EPOXY - système POLYURETHANE - système CAOUTCHOUC CHLORE 	<ul style="list-style-type: none"> - Structures et charpentes métalliques en ambiance rurale - Structures métalliques en intérieure en ambiance agressive (industrielle, marine) - Structures métalliques en intérieure et extérieure en ambiance agressive, aviation, marine - Structures métalliques en ambiance marine, bateaux et infrastructures portuaires
INDUSTRIE	<ul style="list-style-type: none"> - système ALKYDE - système ACRYLIQUE - système VINLIQUE - système POLYURETHANE 	<ul style="list-style-type: none"> - Matériels agricoles, véhicules industriels panneaux de signalisation routière - Electroménager, tôle galvanisée - Equipements industriels
CARROSSERIE	<ul style="list-style-type: none"> - système ALKYDE - système ACRYLIQUE - système POLYURETHANE - système CELLULOSIQUE - Mastics polyester et CELLULOSIQUE 	<ul style="list-style-type: none"> - Véhicules industriels, retouches réfection - tôlerie automobile
BOIS	<ul style="list-style-type: none"> - Vernis ALKYDE - Vernis POLYURETHANE - Vernis CELLULOSIQUE - Mordant 	<ul style="list-style-type: none"> - Menuiserie et ébénisterie
COLLES	<ul style="list-style-type: none"> - Vinyliques à l'eau 	<ul style="list-style-type: none"> - papier, carton et bois
RESINES	<ul style="list-style-type: none"> - ALKYDES 	<ul style="list-style-type: none"> - Fabrication de peintures (bâtiment, industrie et encres)
EMULUSIONS	<ul style="list-style-type: none"> - Vinyliques /Acryliques 	<ul style="list-style-type: none"> - Fabrication de peintures et colles
SICCATIFS	<ul style="list-style-type: none"> - octoates et naphénates 	<ul style="list-style-type: none"> - Fabrication de peintures et encres
DILUANTS	<ul style="list-style-type: none"> - Synthétiques, cellulosiques, nettoyage et spécifiques 	<ul style="list-style-type: none"> - droguerie et industrie

I.3.3. PROCESSUS DE FABRICATION DES PEINTURES :

La fabrication des peintures est schématisé comme suit :

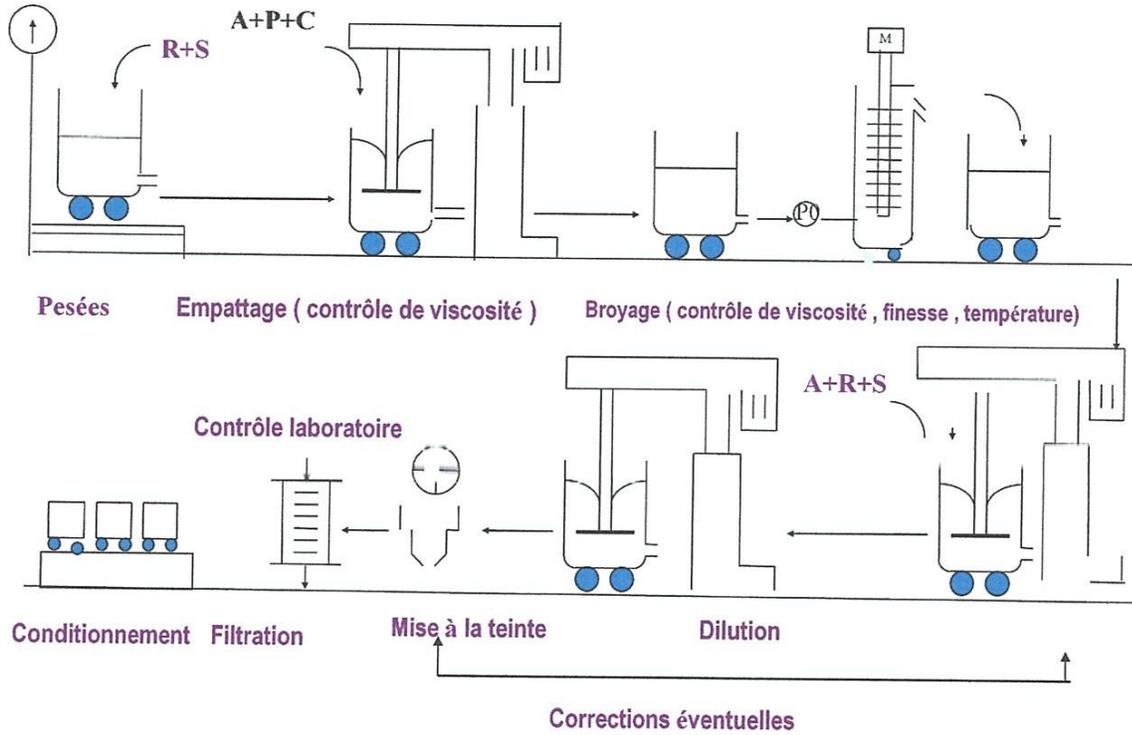
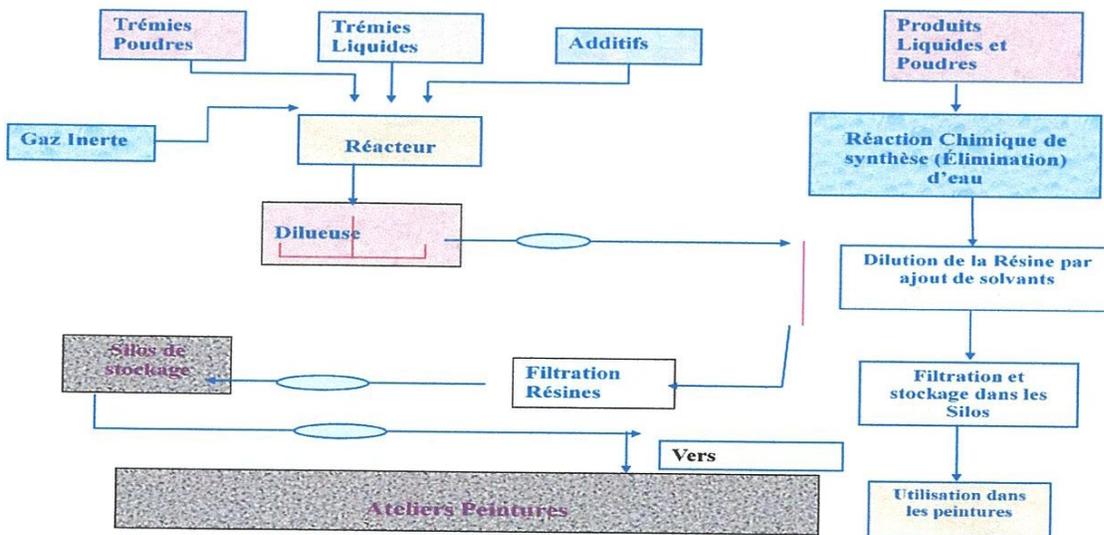
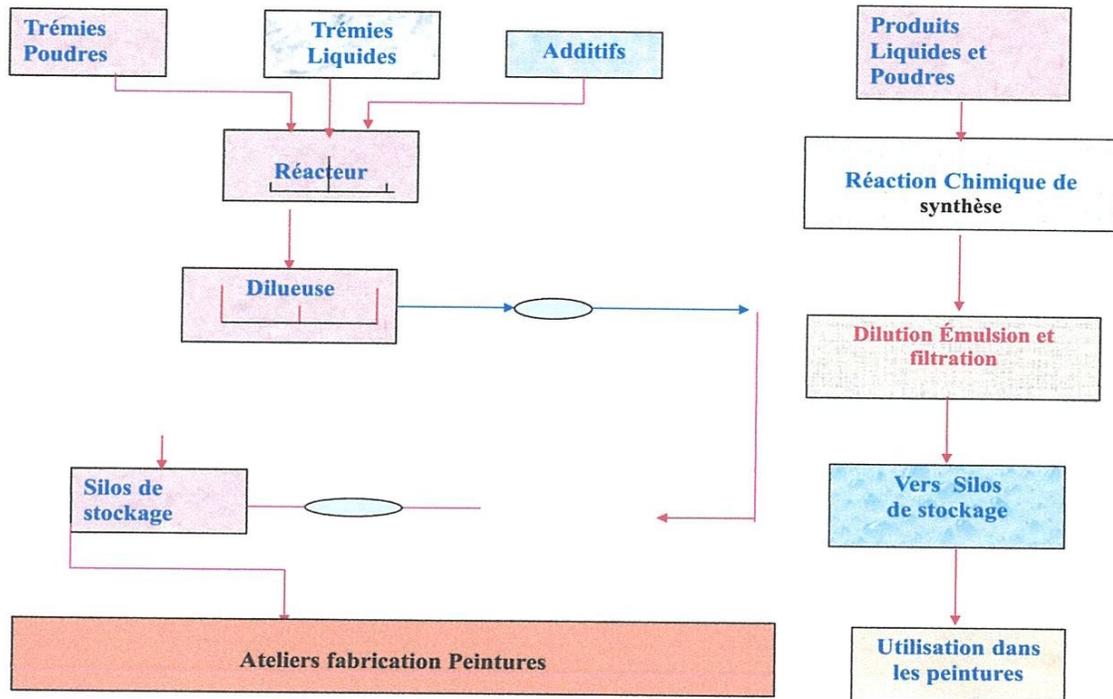


figure 1.

I.3.4. Ligne Fabrication des résines Alkydes (Polycondensation) :



I.3.5. Ligne Fabrication des émulsions :



I.4. Contrôle de la Qualité.:

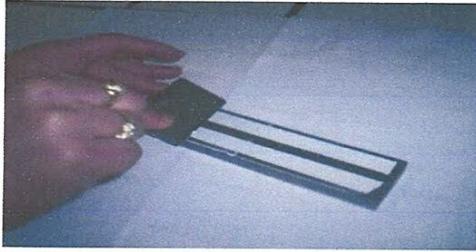
Le contrôle de la qualité se fait au niveau du département de Recherche et Développement.

Les contrôles se font en plusieurs étapes :

- ❖ Contrôle des Matières Premières à la réception :



❖ Contrôle des produits en cours de fabrication (Finesse, Viscosité)



❖ Contrôle des produits à la fin de fabrication :

- Finesse
- Viscosité
- Densité
- Teinte
- Aspect
- Blancheur
- Dureté
- Résistance au Choc
- Rendement
- Lavabilité

❖ Contrôle et Suivi durant le stockage et vieillissement :

- Aspect
- Stabilité
- Vieillesse accéléré [5]

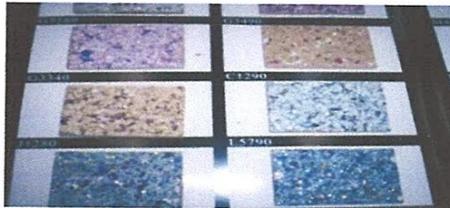


Figure I.1 : Produits finis

Chapitre II
Les émulsions

II.1. Généralités sur les émulsions

Les émulsions sont des mélanges diphasiques liquide-liquide dont les propriétés (type, viscosité, granulométrie, stabilité) dépendent à la fois de la composition (formulation), de la température et du mode de fabrication (procédé). Les émulsions sont présentées en détail dans ce qui suit ainsi que les mécanismes intervenant au cours de l'émulsification.

Une émulsion est un système comprenant au moins deux liquides non miscibles, dont l'un est dispersé dans l'autre, sous une forme plus ou moins stable. Une émulsion est souvent décrite comme une dispersion de gouttelettes de l'une des phases dans l'autre. On distingue donc une phase dispersée et une phase continue [1].

II.2. Différents systèmes des « émulsions »

Selon la taille des particules qui les composent, les émulsions peuvent être classées en macro-émulsion, nano-émulsion et microémulsion.

II.2.1 Les macro-émulsions

Il s'agit de systèmes, dispersés hors équilibre comportant deux phases non miscibles. Les émulsions sont des systèmes instables de point de vue thermodynamique, car la cinétique de grossissement de gouttes peut être suffisamment retardée pour que l'émulsion reste stable pendant une durée déterminée. Le diamètre moyen de ces émulsions classiques est supérieur ou égal au micromètre. Compte tenu de la taille et en fonction de la viscosité de la phase continue, les gouttes des émulsions sédimentent (ou crément) sous l'effet de la gravité [2].

II.2.2 Les nano/mini émulsions

Ces deux termes sont utilisés pour nommer des systèmes bi phasiques, de taille de gouttes comprises entre 20 et 200 nm. En raison de la taille des gouttes, les nano-émulsions sont transparentes ou translucides à l'œil et sont stables à la sédimentation ou au crémage. La préparation des nano-émulsions exige soit l'utilisation de méthodes hautement énergétiques, comme la micro-fluidisation, ou bien l'utilisation de méthodes non conventionnelles et complexes, mais de faible consommation énergétique, comme l'inversion de phase. L'avantage des miniémulsions est leur extraordinaire stabilité au vieillissement et à la dilution [2].

II.2.3 Les microémulsions

Ce terme est utilisé aujourd'hui pour désigner un système monophasique dans lequel un tensioactif particulièrement performant rend possible la coexistence, à l'échelle quasi moléculaire, des phases eau et huile. Contrairement aux macros ou nano-émulsions, elles sont thermodynamiquement stables [2].

II.3. Les émulsions : formulation et caractérisation

On peut définir une émulsion comme une dispersion de gouttelettes d'un liquide A dans une phase liquide continue B. Les émulsions, instables thermodynamiquement, possèdent un minimum de stabilité cinétique, assurée le plus souvent par l'addition d'agents tensioactifs, de solides finement divisés, de polymères ou de macromolécules biologiques (émulsifiants).

La production d'émulsion (ou émulsification) s'accompagne d'un accroissement considérable de l'aire interfaciale et nécessite un apport d'énergie, fournie, par exemple, par agitation mécanique. La fabrication des émulsions doit prendre en compte les variables de composition ou de formulation proprement dites (nature et proportion des phases, choix et quantités d'additifs, en particulier l'émulsifiants) et les conditions dans lesquelles ces émulsions sont produites (température, etc.) ; ces paramètres conditionnent le type de l'émulsion. D'autre part, les variables de procédé, relatives à la technique d'émulsification, déterminent en grande partie la qualité de l'émulsion, (finesse, stabilité) [1].

II.3.1. Classification

L'absence de miscibilité de deux liquides, ou leur miscibilité très limitée, nécessaire à la formation d'une émulsion, provient d'une différence de nature entre les interactions majoritairement responsables de leur cohésion respective. Pour que deux liquides A et B se mélangent dans des proportions données, il faut que leur enthalpie libre de mélange soit négative : ou bien la somme des énergies d'interaction A-B est supérieure à la somme des énergies d'interaction A-A et B-B ($\Delta H < 0$), ou bien la valeur faiblement positive de ΔH est compensée par le terme entropique, toujours positif et de signe contraire. La théorie des solutions régulières et les paramètres de solubilité associés à cette théorie fournissent une description quantitative correcte du comportement des mélanges liquides, pourvu que les interactions entre dipôles et les phénomènes d'association (A-A, B-B ou A-B) ne soient pas trop importants. Les deux types extrêmes de liquides sont représentés par les « huiles » (liquides apolaires), dont la cohésion est due uniquement aux forces de dispersion et les

liquides constitués de molécules fortement associées, par exemple par des liaisons hydrogène, dont le représentant le plus important est l'eau [1].

- **Les émulsions simples** (une phase dispersée dans une phase continue) sont donc de type huile dans l'eau (**H/E**) ou eau dans l'huile (**E/H**), l'inversion de phases étant d'ailleurs possible dans certaines conditions.
- **Les émulsions doubles** (ou émulsions multiples) consistent en une émulsion simple dispersée à son tour dans une phase continue externe. Elles sont du type **E/H/E** ou **H/E/H** [1].

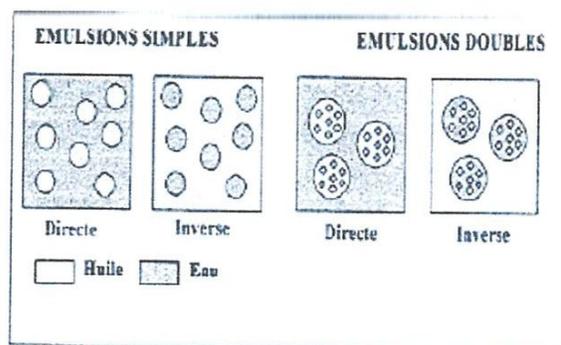


Figure II.1 : Différent type d'émulsion [1]

II.3.2. Composition d'une émulsion

La phase aqueuse (ou assimilée) peut contenir des électrolytes, des composés organiques plus ou moins solubles (hydrophiles).

La phase organique est constituée au sens large par une huile d'origine « minérale » (hydrocarbure, mélange d'hydrocarbures, dérivés halogénés ou autres composés « synthétiques » non ou peu polaires et très peu miscibles à l'eau), végétale ou animale, ou encore par une huile de silicone. Dans les émulsions commerciales, la phase « huile » consiste fréquemment en un mélange de substances.

L'émulsion, en dehors de l'eau et de l'huile ou des monomères comportera comme autres ingrédients, le ou les initiateurs avec éventuellement un limiteur, les agents de transfert de chaîne, les stabilisants et un tampon dont le rôle sera de contrôler le pH. Ce tampon sera particulièrement intéressant si l'on utilise un persulfate comme initiateur, sinon le pH va avoir tendance à descendre pendant la réaction.

Il sera aussi intéressant pour maintenir un pH constant avec les monomères qui ont tendance à s'hydrolyser, par exemple l'acétate de vinyle. Si on utilise un système Redox, il est absolument nécessaire de travailler sous gaz inerte, tel l'azote. Un courant d'azote est également souvent employé lorsque l'initiateur est un persulfate. Un colloïde est généralement ajouté à l'émulsion, parfois seul, le plus souvent en association avec des tensioactifs. Sa fonction est de varier la viscosité du milieu et d'agir comme Co-stabilisateur, en augmentant la stabilité mécanique de l'émulsion de polymère.

Les produits naturels utilisés dans la fabrication des émulsions sont les amidons ou leurs produits de dégradation par hydrolyse et les dextrines. La formule brute des amidons et des dextrines est la suivante: $(C_6H_{10}O_5)_n$. Il peut y avoir des variations entre différents amidons et différentes dextrines.

En effet, l'amidon a deux formes chimiques possibles, dépendant de la nature de la liaison entre les chaînes.

La première forme est l'amylose, polymère linéaire de masse moléculaire allant de 100 à 150000, l'autre est l'amylopectine macromolécule ramifiée, à poids moléculaire beaucoup plus élevé pouvant atteindre 10^6 . Cette dernière forme donne des émulsions plus faciles à réaliser et de viscosité plus basse.

L'amidon de Sorgho est très riche en amylopectine et donne de bons résultats comme colloïde stabilisant des émulsions. La cellulose a une formule brute identique à celle de l'amidon, mais la nature des liaisons est différente, et elle n'est pas soluble dans l'eau. En revanche, beaucoup de dérivés de la cellulose sont solubles dans l'eau et donnent des gels permettant d'obtenir des émulsions stables [1].

II.3.2.1. Les émulsifiants

Un émulsifiant est un composé chimique qui contribue par son action interfaciale, à faciliter la création d'une nouvelle interface, en abaissant l'énergie libre interfaciale et à conférer une certaine stabilité à la gouttelette en formant à sa surface une couche adsorbée protectrice. Cette couche forme un film élastique et rigide et protège ainsi les gouttelettes lors de leur rapprochement.

On appelle émulsifiant un composé stabilisant qui diminue la tension interfaciale et qui ralentit la coalescence.

II.3.2.2. Détermination de la balance hydrophile-lipophile H.L.B des émulsifiants (tensioactifs)

Griffin a élaboré une méthode de classification d'un condensat en fonction de son utilisation, c'est la méthode **H.L.B**, hydrophile-lipophile-balance. C'est un système numérique arbitraire établi expérimentalement. Plus la H.L.B est faible plus le tensioactif est lipophile et inversement plus la **H.L.B** est grande plus le tensioactif est hydrophile.

Pour les Esters d'acides gras de polyols: **H.L.B = 20(1-S/A)**

S: indice de saponification de l'ester.

A: indice d'acide de l'acide gras.

Pour les condensats des alcools gras et d'oxyde d'éthylène:

$$\mathbf{H.L.B = E/5}$$

E: pourcentage pondéral d'oxyde d'éthylène par rapport à la masse molaire totale.

Le comportement d'un tensioactif dépend de sa valeur **H.L.B**, autrement dit de l'importance relative des deux parties essentielles qui le constitue. Griffin a utilisé la **H.L.B** pour classer quelques émulsifiants (surfactants) pour des applications particulières et sa classification est donnée dans le tableau II.1 suivant [1]:

Tableau II.1 : Classification des émulsifiants selon H.L.B d'après GRIFFIN

Application	Gamme de H.L.B
Emulseur	3-6
Agent mouillant	7-9
Emulseur H/E	8-18+
Détergent	13-16
Solubilisation	15-18

Si l'émulsifiant (tensioactif) a une valeur **H.L.B** dépendant de sa constitution chimique, les produits à émulsionner ou à disperser nécessitent de leur côté des valeurs **H.L.B** qui peuvent être déterminées par l'expérience. Ainsi, pour émulsionner du White Spirite, il faut une valeur de H.L.B de 10, alors que pour le Xylène cette valeur doit être de 13 à 15, et pour l'Huile de Pin, de l'ordre de 16. Pour les émulsifiants (surfactants) non ioniques, la valeur de H.L.B est déterminée par la formule de GRIFFIN suivante:

$$H.L.B=7+\Sigma (V.G.H) - \Sigma (V.G.L) \quad (II.1)$$

V.G.H: valeur des groupements hydrophiles.

V.G.L: valeur des groupements lipophiles.

Une valeur faible de **H.L.B** de (3 - 6) donnera une émulsion eau dans l'huile, par contre une valeur élevée de **H.L.B** de (8 - 18) donnera une émulsion huile dans l'eau [1].

II.3.3. Importance industrielle et Secteurs d'application

Les domaines où l'on rencontre des émulsions sont extrêmement nombreux. Premièrement, malgré leur caractère métastable, il existe des émulsions naturelles : c'est le cas du lait (émulsion de type H/E stabilisée par des glycoprotéines) et du latex d'hévéa, consistant en gouttelettes de phase organique (hydrocarbures et composés fonctionnalisés) dispersés dans l'eau. Deuxièmement, des émulsions interviennent temporairement dans certaines étapes d'un procédé industriel : extraction liquide-liquide, polymérisation en émulsion, etc. Troisièmement, certaines émulsions sont indésirables, comme celles qui se forment lors de l'exploitation des gisements pétroliers (émulsions E/H, que l'on cherche à casser) [1].

Les émulsions qui sont formulées constituent principalement des produits finis ou produits d'usage courant dans des secteurs d'application domestiques ou industriels très variés dont les principaux sont rassemblés dans le tableau II.2.

II.3.4. Processus d'évolution au cours du temps

Au cours du temps, une émulsion évolue fatalement vers la séparation des phases. Les mécanismes de déstabilisation d'une émulsion peuvent être répartis en deux catégories :

- la première regroupe les phénomènes de migration de particules et met en jeu des phénomènes réversibles ;
- la seconde concerne la variation de taille des particules, consistant en des processus irréversibles.

Tableau II.2 : Principaux secteurs d'application utilisant des émulsions

Secteur d'application	Exemples
Alimentation	Vinaigrette domestique : E/H ; stabilisée : H/E, d_m (diamètre moyen des gouttelettes) ≈ 20 μm Mayonnaise (très faible volume de phase aqueuse continue et tensioactifs : lécithines du jaune d'œuf) : H/E, $d_m = 3$ à 100 μm selon nature de l'émulsifieur et vitesse d'agitation. Beurre et margarines : émulsions figées E/H ; crèmes glacées : émulsions H/E aérées (« foisonnées »)
Cosmétique	Shampooings (phase huileuse : alcools gras C16-C40, huile de ricin hydrogénée, dérivés de la lanoline...), crèmes, lotions.
Produits d'entretien	Cires nettoyantes
Pharmacie, médecine	Pommades, crèmes, lotions, vaccins, etc.
Biotechnologie	Destruction des mousses.
Textile	Dégraissage, ensimage, apprêtage, encollage, impression, imperméabilisation.
Tannerie, mégisserie	Nourriture, habillage, huilage, imperméabilisation du cuir
Papeterie	Couchage, désaération des pâtes, désencrage
Peintures	Émulsions alkyde, émulsions-suspensions (suspo-émulsions)
Pigments	Formulations pour broyage, dispersion
Phytoprotecteur	Concentrés émulsionnables de pesticides, fongicides, etc.
Minéralurgie	Attaque des minerais, broyage humide, flottation, etc.
Lubrifiants	Produits pour décapage, dégraissage, fluides de coupe pour usinage
Pétrole	Boues de forage
Revêtements routiers	Émulsions de bitume.
Carburants	« Aquazole » (émulsion d'eau dans du gazole)
Explosifs	Émulsion E/H mélangée à un gel aqueux (mines, etc.)

II.3.4.1. Migration des particules : floculation, crémage, sédimentation

Sous l'influence de l'agitation thermique (mouvement brownien), la migration des particules commence par une association de gouttelettes (floculation) et, selon les masses volumiques relatives des phases, aboutit le plus souvent à un crémage (ascension de la phase dispersée) ou à une sédimentation (chute de la phase dispersée) ; elle peut alors se traduire respectivement par un éclaircissement de la partie inférieure ou de la partie supérieure de l'échantillon. C'est aussi une séparation de l'émulsion par décantation en deux nouvelles émulsions : l'une plus riche en phase dispersée que l'émulsion initiale, l'autre plus pauvre [1].

II.3.4.2. Variation de taille des particules (changement du nombre de particules)

a- Mûrissement d'Ostwald :

Le mûrissement d'Ostwald est un processus irréversible mettant en jeu la diffusion de molécules de la phase dispersée à travers la phase continue. Il tire son origine de la solubilité

non nulle de la première dans la seconde et du fait que la pression de Laplace est plus grande dans les petites gouttes, ce qui explique un potentiel chimique plus élevé et un flux de matière tendant à vider les petites gouttes au profit des plus grosses [3].

b- Coalescence :

La coalescence est la formation de grosses gouttes par rapprochement et fusion de gouttelettes due à l'instabilité de l'interface. L'évolution de l'état initial métastable de l'émulsion vers son état final, énergétiquement stable, peut être caractérisée par une cinétique de coalescence. Celle-ci dépend des interactions entre les gouttes, qui s'expliquent elles-mêmes par l'existence d'une barrière électrique et/ ou stérique. La hauteur de la barrière d'énergie s'opposant à la coalescence, par conséquent la stabilité cinétique de l'émulsion, dépend en grande partie de la qualité de la protection colloïdale des gouttelettes. D'une part, dans l'eau, ces dernières sont souvent chargées électriquement, notamment grâce à l'adsorption de tensioactifs ioniques, et se repoussent donc mutuellement (stabilisation électrostatique).

D'autre part, en milieu non polaire, des forces répulsives s'exercent également entre gouttelettes d'eau recouvertes de tensioactif orientant leur chaîne hydrophobe vers la phase continue ; ces forces répulsives ont une portée plus grande dans le cas de macromolécules adsorbées. Les copolymères séquencés, composés de deux sous-chaînes d'affinités différentes, sont particulièrement efficaces, mais encore peu utilisés industriellement : une partie (ex. l'ancre) s'adsorbe sur la gouttelette et laisse l'autre (ex. la bouée) libre de se dérouler dans le solvant et de protéger ainsi la gouttelette [1].

La taille des gouttes étant d'un ordre de grandeur nettement supérieur à celui des molécules d'émulsifiant, la courbure spontanée du film interfacial liée à la structure moléculaire de l'émulsifiant, ne devrait guère influencer sur la coalescence. Cependant l'existence d'une barrière énergétique due à l'énergie de courbure contribuera à retarder la coalescence.

II.3.4.3. La stabilisation d'émulsion

Les émulsions peuvent être stabilisées tout comme les mousses par addition de corps très finement pulvérisé susceptible de demeurer à l'interface des deux liquides. Le liquide dispersant est celui dans lequel les particules se trouvent en majeure partie c'est-à-dire celui qui mouille le plus de solide. La couche stabilisante serait située en majeure partie à

l'extérieure du liquide dispersé comme s'il fallait laisser le plus de place possible aux particules de cette couche constituée par des molécules adsorbées.

En principe deux liquides non miscibles ne peuvent donner des émulsions stables. Pour obtenir des émulsions stables il faut que l'un au moins des deux liquide renferme en solution un corps capillairement actif. Ce corps vient, par suite du phénomène d'adsorption, se concentrer à la surface de séparation des deux liquides ; les gouttelettes sont comme enveloppées par le film d'adsorption. Ce corps capillairement actif est dit émulsifiant, pour que l'émulsion soit stable, il faut que le film interfacial ne soit ni trop mobile ni trop rigide, il y'a de nombreuses substances qui peuvent être émulsifiantes (savon alcalin, huile sulfonée, acide sulforicinique).

Une des principales fonctions du film interfacial est de diminuer la tension interfaciale. Il apparait bien que ce film stabilisant n'est jamais plus que mono-moléculaire. D'après Dervichian, l'émulsionnant enveloppe les gouttelettes, et les rend solubles superficiellement s'opposant ainsi aux forces de cohésion qui tendaient à les faire fusionner [2].

II.3.4.4. Facteurs de déstabilisation

En résumé, la stabilité d'une émulsion est favorisée par une combinaison de facteurs incluant des critères purement géométriques, des propriétés physiques de chacune des phases, des propriétés de l'émulsifiant et les performances du procédé. Certains facteurs de déstabilisation sont liés à la migration des gouttelettes:

- une proportion élevée de phase dispersée (mais la valeur de la fraction volumique ϕ peut être imposée) ;
- une grande différence de masses volumiques entre les phases ;
- une faible viscosité de la phase continue ;
- une taille moyenne des gouttelettes assez élevée.

Une large distribution de tailles de gouttes (DTG) est défavorable à cause du mûrissement d'Ostwald. Une solubilité peu élevée de l'émulsifiant dans la phase continue ne permet pas de disposer d'une « réserve » de ce composé règle de Bancroft. La floculation, partant la coalescence, sont facilitées par :

- un film interfacial mécaniquement peu résistant et peu élastique (effet Gibbs-Marangoni contrarié.), l'élasticité pouvant même être pénalisée par un excès d'émulsifiant.

- des interactions coulombiennes répulsives peu marquées (faible valeur du potentiel au niveau de la surface de cisaillement).
- des interactions attractives de Van der Waals fortes.

Enfin, une tension interfaciale élevée ou, au contraire, très basse entraîne une démixtion rapide : on sait que, comme les systèmes sans émulsifiant, les systèmes triphasiques du type Winsor III à phase microémulsion médiane, décantent rapidement.

Une élévation de température conduira souvent à la rupture de l'émulsion. En effet :

- l'agitation thermique multiplie les collisions, rendant plus probables les occasions de coalescence ;
- l'agent émulsifiant risque d'être désactivé (stabilité thermique insuffisante) ;
- la viscosité diminue ;
- si les masses volumiques des phases ont été ajustées à une certaine température, une variation de ce paramètre ne peut qu'en accroître l'écart.

Selon la théorie DLVO (Deryagin-Landau-Verwey-Overbeek), l'énergie totale d'interaction entre deux particules colloïdales lyophobes est la somme de l'énergie coulombienne répulsive et de l'énergie attractive due aux forces de Van der Waals. Les émulsions seront d'autant plus stables que cette résultante sera élevée.

Quant à la rupture d'une émulsion, elle fait intervenir des moyens chimiques, électriques ou mécaniques [1].

II.4. Propriétés rhéologiques des émulsions

La considération des propriétés rhéologique des émulsions constitue le meilleur moyen pour étudier l'influence des paramètres de formulation des émulsions d'une part, et de l'influence de procédé de leur fabrication, d'autre part. C'est aussi une méthode de contrôle de la reproductibilité et de l'appréciation globale des changements qui se produisent au sein des émulsions.

Les méthodes rhéologiques appliquées à l'étude des systèmes émulsionnés font souvent appel aux mesures sous cisaillement continu, à l'aide de viscosimètre à cylindres coaxiaux ou à plateaux et cône. La plupart des émulsions, à l'exception des systèmes dilués, ont un comportement viscoélastique aux faibles vitesses de cisaillement. Celui-ci est dû à l'état de floculation des globules et/ou aux structures cristallines responsables de la consistance.

II.4.1 Viscosité d'une émulsion

La viscosité par définition est la propriété que possède un matériau à résister à un mouvement relatif interne. Sa connaissance sous différentes expressions suffit parfois à caractériser de façon précise le comportement rhéologique. La viscosité d'une émulsion dépend de plusieurs facteurs savoir : la viscosité de la phase continue, la fraction de volume de la phase dispersée, la distribution de la taille des micelles, la viscosité de phase dispersée, la taille moyenne des particules et leur distribution granulométrique, le taux de cisaillement et la nature et la concentration de l'agent émulsifiant : des études effectuées sur une série d'émulsion E/H stabilisée par du mono-oléate de sorbitane ont abouti à la conclusion qu'un accroissement de la concentration en surfactant provoque une augmentation de la viscosité des émulsion par suite de la formation de micelles dans la phase continue à partir de l'excès d'émulsifiants. Ces micelles emprisonnent du liquide dispersant et modifient le rapport volumique entre la phase dispersée et la phase continue, ce qui engendre une augmentation de la viscosité [13].

II.4.2 Influence de la viscosité et le rôle de l'émulsifiant sur la stabilité d'émulsion

La viscosité est une autre propriété importante des émulsions. Il peut arriver que la viscosité d'une émulsion ne soit pas supérieure à celle de la phase extérieure isolée. C'est le cas en générale des émulsions diluée. La viscosité augment avec la concentration de la phase dispersée et peut atteindre des valeurs telles que le système se comporte pratiquement comme un solide. Pour que système qui donnent, suivant la concentration des émulsions H/E et E/H, la courbe de la viscosité en fonction du rapport des volumes pourra présenter un maximum au voisinage du point d'inversion. Une viscosité élevée est généralement favorable à la stabilité d'une émulsion, puisqu'elle diminue la fréquence des collisions entre les globules dispersée et simultanément l'énergie des collisions étonnante par des changements relativement minimes dans la nature et dans la concentration de l'agent émulsifiant. La viscosité des émulsions est directement liée à la structure de celles-ci. C'est-à-dire au rapport volumique des phases dispersée et continues. Pour des émulsions diluées, et des gouttelettes sphériques rigides, la viscosité est donnée par la relation d'Einstein :

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5 \varphi)$$

η : La viscosité de l'émulsion

η_0 : Viscosité de la phase continue pure

φ : Volume de la phase dispersée / volume de la phase continue

II.5. Caractérisation d'une émulsion

Trois critères principaux permettent de caractériser une émulsion :

- la nature des deux phases, continue et dispersée ;
- la taille et la distribution de taille des gouttes (granulométrie) ;
- la rhéologie [1].

II.5.1. Identification de la phase continue

Le test consistant à déterminer la nature de la phase continue (type de l'émulsion H/E ou E/H) a une grande importance car le type d'émulsion peut changer, non seulement en fonction de la composition du mélange (nature et proportions des ingrédients, par exemple degré de salinité), mais aussi en fonction du protocole de préparation (température, ordre d'addition des phases, etc.). Les trois tests cités par l'AFNOR sont fondés respectivement sur:

a- la coloration de l'une des phases : par exemple, l'addition d'un colorant hydrosoluble permet d'identifier la phase aqueuse ;

b- la dilution : l'addition d'eau montre si la phase continue est aqueuse ou huileuse ;

c- la conductimétrie : la conductivité des émulsions H/E étant nettement (au moins 1000 fois) plus élevée que celle des émulsions E/H, c'est la méthode la plus fiable. En supposant des gouttes sphériques et une fraction volumique de phase dispersée pas trop élevée, on peut appliquer la formule de Maxwell. Pour rendre plus nette la variation de conductivité, il est cependant conseillé d'ajouter un électrolyte à la phase aqueuse et d'extrapoler à salinité nulle. Par ailleurs, si l'on connaît la nature de l'émulsifiant, la règle de Bancroft constitue un guide simple, mais non infallible : la phase continue est celle dans laquelle l'émulsifiant est le plus soluble [1].

II.5.2. Viscosité :

D'une manière très générale, la viscosité des émulsions dépend des paramètres suivants.

- la fraction volumique de phase dispersée ϕ , nominale pour les émulsions diluées. effective pour les milieux concentrés ;
- la taille des gouttelettes et la distribution de taille des gouttes DTG.
- la tension interfaciale eau/huile ;
- la viscosité de la phase continue et, à un degré moindre, celle de la phase dispersée.
- la rhéologie non infallible.

Chapitre III

Rhéologie

III.1. Introduction

Le mot rhéologie (du grec rhéo, s'écouler et logie étude), a été proposé par Eugene Cook Bingham en 1929, pour désigner la science qui étudie les déformations et de l'écoulement de la matière. Devant l'impuissance de la théorie de l'élasticité et de la mécanique des fluides à décrire et à expliquer les propriétés de matériaux aux comportements mal définis qui est intermédiaires entre celui du solide élastique parfait et celui du fluide Newtonien, il est apparu nécessaire d'élaborer cette nouvelle discipline.

La rhéologie en tant que discipline, s'intéresse à un éventail considérable de corps : métaux et alliages, plastiques caoutchoucs, produits pétroliers (bitumes, asphaltes, huiles), sols (sables, argiles, boues), roches, (naturelles et artificielles), verres, bois, peinture, mastics, encres d'imprimerie, colles, crèmes pharmaceutiques et cosmétique, produits alimentaires et substances biologiques [4].

III.2. Définition de la rhéologie

La rhéologie est une branche de la physique qui étudie l'écoulement ou la déformation des corps sous l'effet des contraintes qui leur sont appliquées, compte tenu de la vitesse d'application de ces contraintes ou plus généralement de leur variation au cours du temps.

Les procédés de préparation de produits (solutions, pâtes, etc.) ou de formage de pièces (en métallurgie, en plasturgie, etc.) nécessitent immanquablement l'écoulement de la matière, il est donc nécessaire de connaître le comportement de cette matière pour déterminer les forces à mettre en jeu.

La rhéologie se décompose en plusieurs sortes d'études :

- **rhéologie expérimentale:** détermination expérimentale des relations de comportement (entre contraintes et déformation ou vitesse de déformation)
- **rhéologie structurale:** explication des comportements à partir de la structure du matériau
- **rhéologie théorique:** fournir des modèles mathématiques en nombre limité des comportements indépendamment de la structure microscopique [4,5].

III.3. Grandeurs étudiées en rhéologie

a) *Mouvement de cisaillement*

Un exemple simple est le mouvement d'un échantillon entre deux surfaces planes, l'une immobile, l'autre animée d'un déplacement parallèle à la première. Ce mouvement idéal

s'apparente à celui de la peinture étalée à la brosse sur un mur, de la crème cosmétique étendue sur le beurre étalé sur la tartine de pain [4].

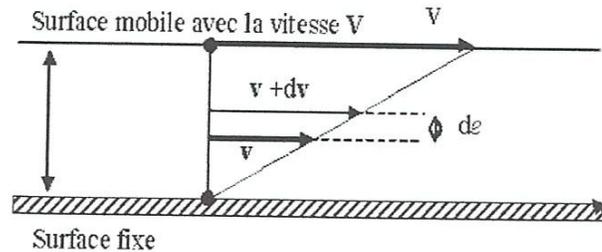


Figure III.1: Mouvement de cisaillement.

Hypothèses du modèle

Pendant toute la durée de l'écoulement (du cisaillement) :

- Le mouvement est laminaire (non turbulent). Les couches glissent les unes sur les autres.
- Le matériau est assimilé à une superposition de couches adjacentes d'épaisseur d'infiniment minces sans qu'il y ait transfert de matière entre les couches.
- Le fluide adhère bien aux parois [4].

b) Vitesse de cisaillement

La valeur de la vitesse de cisaillement dépend, non seulement de la vitesse de déplacement de la plaque mobile mais aussi, de l'épaisseur cisailée. Si elle est faible, il est possible d'atteindre des vitesses de cisaillement élevées même avec des vitesses de déplacement de la plaque mobile relativement faibles. La valeur de la vitesse de cisaillement dépend, non seulement de la vitesse de déplacement de la plaque mobile mais aussi, de l'épaisseur (e) cisailée. Si (e) est faible, il est possible d'atteindre des vitesses de cisaillement élevées même avec des vitesses (v) relativement faibles [4].

Remarque

Il convient de ne pas confondre vitesse de cisaillement et déformation de cisaillement. La déformation correspond au vecteur déplacement de la particule fluide d'une couche sous l'effet du mouvement de cisaillement pendant une durée (t).

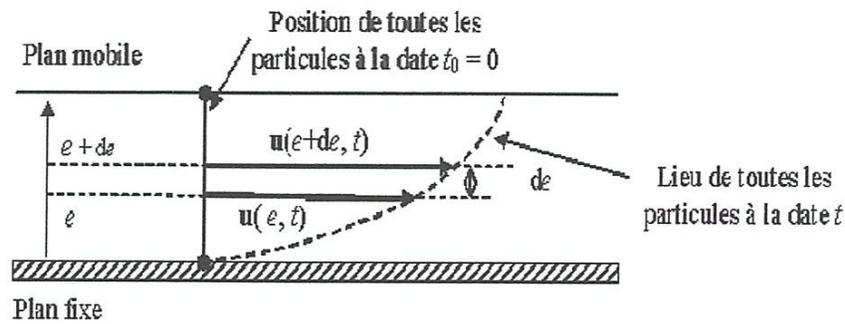


Figure III.2: vitesse de cisaillement

c) La contrainte de cisaillement

Considérons deux couches au contact l'une de l'autre, elles se déplacent relativement l'une par rapport à l'autre. Il en résulte l'apparition de forces de frottement qui s'exercent tangentiellement à la surface de la couche : ce sont les forces de cisaillement.

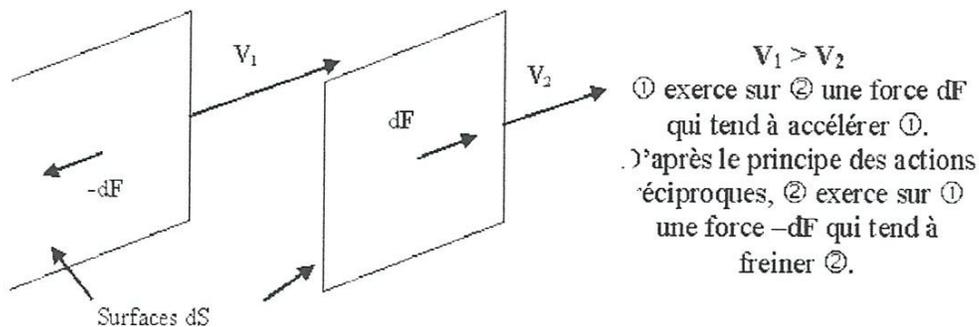


Figure III.3: La contrainte de cisaillement

Ces forces dépendent de la surface considérée. On est amené à définir la contrainte de cisaillement par :

$$\tau = \frac{dF}{dS}$$

Unité : $N/m^2 = \text{pascal (Pa)}$

La contrainte de cisaillement est une grandeur définie en tout point du matériau. Elle varie en général d'une couche à l'autre mais est constante en tout point de la même couche [4].

d) Déformation de cisaillement

Considérons un petit élément de surface d'une nappe du fluide (dS) situé à la cote (z). A l'instant (t) après le début de l'expérience, elle a parcouru une distance (x) qui dépend de (z) (et de t) à la cote ($z+dz$), elle aurait parcouru ($x+ dx$), [4].

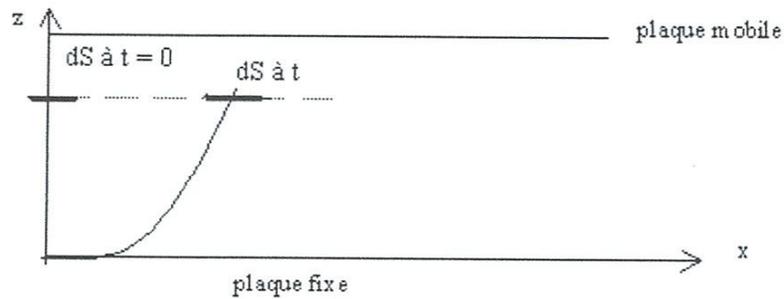


Figure III.4: déformation de cisaillement

La déformation de cisaillement traduit la variation de la distance parcourue par ($\square S$) en fonction de son éloignement à la plaque support fixe :

e) Gradient de vitesse

Que se passe-t-il au sein du fluide ?

- si (v_0) n'est pas trop grande, les molécules de fluide en contact avec la paroi sont entraînées par lui à la vitesse (v_0), c'est une couche mince.
- les forces de Van der Waals permettent de transférer une partie de l'énergie cinétique de cette couche aux molécules en dessous qui sont entraînées mais à une vitesse moindre : plus ces forces d'interactions sont fortes, plus le fluide est visqueux et plus la vitesse décroît vite quand on s'éloigne de la couche du dessus.
- le mouvement se propage en s'atténuant au sein du fluide : il est nul au contact de la plaque support qui est fixe [4].

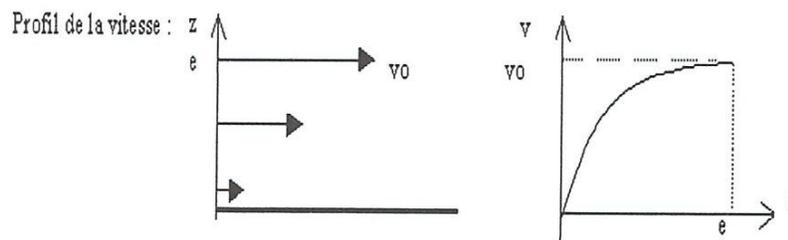


Figure III.5: gradient de vitesse des fluides

Le gradient de vitesse va traduire l'évolution de la vitesse au sein du fluide :

Gradient de vitesse : dv / dz . Unité : en s^{-1}

f) Viscosités

La viscosité est la propriété d'un fluide qui tend à empêcher son écoulement lorsqu'une force de cisaillement est appliquée. Les fluides de grande viscosité résistent à l'écoulement et les fluides de faible viscosité s'écoulent facilement. La viscosité est une constante caractéristique du fluide, dans le sens qu'elle ne dépend pas de la contrainte appliquée mais dépend d'autres paramètres en particulier de la température et de la pression. On définit différents coefficients de viscosité [4] :

➤ *Viscosité dynamique*

Elle est définie par la relation suivante :

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\epsilon}}$$

Unités : en système S.I (Pa.s) ou poiseuille (PI) ; l'unité cgs peut encore être rencontrée : le poisc (1 Po = 0.1 Pa.s).

La viscosité dynamique, absolue ou tout court la viscosité [4].

➤ *Viscosité cinématique*

Elle est déterminée par le rapport entre la viscosité dynamique sur la masse volumique.

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}$$

Où ρ est la masse volumique du fluide.

Unité dans le système international : Pa.s.kg⁻¹.m³.

➤ *Viscosité de cisaillement*

La viscosité de cisaillement peut être vue comme la résistance à l'écoulement des différentes couches d'un fluide les unes sur les autres [4].

III.4. Différents comportements rhéologiques*a) Fluides Newtoniens*

Les fluides newtoniens sont caractérisés par une relation linéaire entre la contrainte de cisaillement τ que l'on applique au fluide et sa vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ et n'ont aucune résistance à l'écoulement [4].

$$\tau = \mu \cdot \dot{\epsilon}$$

Avec

τ : contrainte de cisaillement (Pa)

μ : coefficient de viscosité (Pa.s)

$\dot{\epsilon}$: Vitesse de déformation ou de cisaillement.

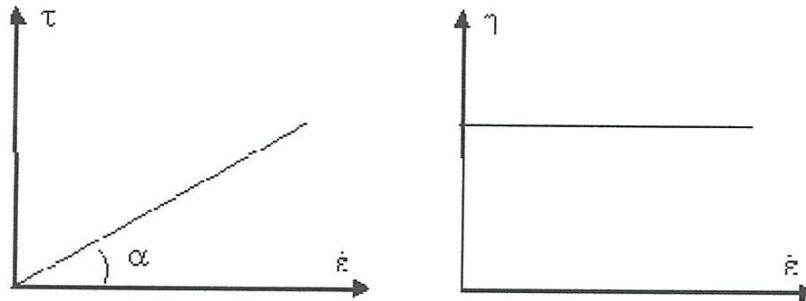


Figure III.6: Courbe d'écoulement et de viscosité pour un fluide newtonien.

b) Fluides non newtoniens (non linéaires)

Dans ce cas la viscosité n'est pas constante. À chaque valeur du couple vitesse de cisaillement, contrainte de cisaillement (τ , $\dot{\epsilon}$) correspond une valeur de la viscosité η

Les raisons du caractère non newtonien d'un fluide sont liées à la taille de particules, leurs concentrations dans la phase continue, leur nature, leur forme, leur aptitude à la déformation ou bien encore la réactivité physico-chimique de la phase continue notamment dans le cas des suspensions colloïdales [4].

c) Fluides rhéofluidifiants (ou pseudo plastiques)

Le rhéofluidifiants correspond à une diminution de la viscosité à mesure que le gradient de vitesse croit. Donc la courbe d'écoulement correspondant à ce comportement passe par l'origine et va s'incurver vers le bas

Ce type de comportement est le plus fréquent. Il concerne les dispersions de particules asymétriques, les polymères à longues chaînes en solution ou à l'état fondu, les pâtes à papier, les colles, les ciments, comme le montrent les figures ci-dessous [4].

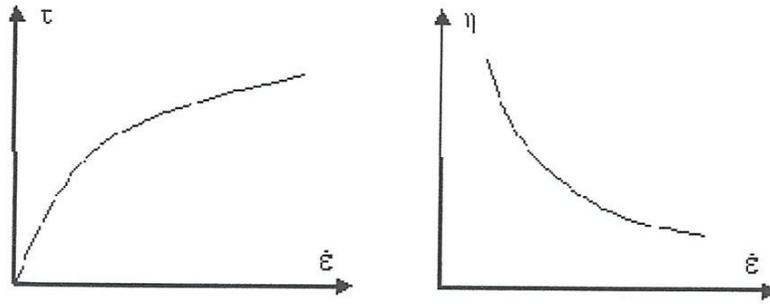


Figure III.7: courbes d'écoulement et de viscosité d'un fluide rhéofluidifiant

La représentation passe par l'origine avec une décroissance de la dérivée, c'est-à-dire de la viscosité apparente, quand le gradient de vitesse augmente.

d) Fluides rhéoépaississants

Le rhéoépaississement correspond à une augmentation de la viscosité à une mesure que le gradient de vitesse croît. Donc la courbe d'écoulement correspondant à ce comportement passe par l'origine et va s'incurver vers le haut. Ce comportement est beaucoup moins fréquent. Ce phénomène est lié soit à l'augmentation de volume de la matière ou par structuration induites par le cisaillement.

Il concerne aussi des dispersions très concentrés, les solutions d'amidon, sables mouillés et compactés, certaines huiles polymériques et certains amidons dans l'eau [4].

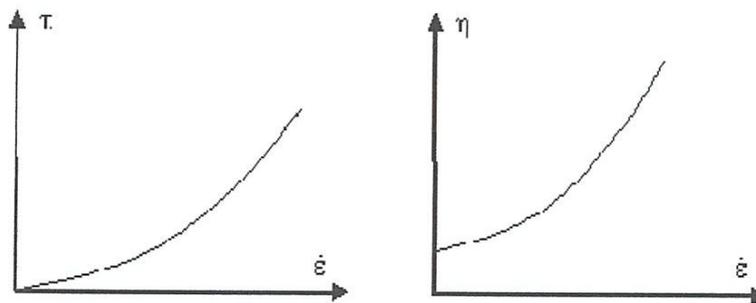


Figure III.8: Courbes schématiques d'écoulement et de viscosité pour un fluide rhéoépaississant.

e) Fluide Thixotropie

Par définition les fluides thixotropes sont tout corps dont la viscosité apparente a tendance à décroître dans le temps quand on lui applique une contrainte (ou une viscosité de cisaillement) constante, est dit thixotrope ; pourvu qu'après suppression du cisaillement et un temps de repos suffisant, sa structure initiale se régénère [4].

f) *Fluide anti-thixotropes*

L'inverse de la thixotropie. Ces fluides ont une viscosité qui augmente avec le temps quand on leur applique une contrainte constante. Après suppression de cette contrainte, on ne retrouve la viscosité initiale qu'après un certain temps plus ou moins long.

Il s'agit du passage de l'état liquide à un état liquide plus visqueux, gélifié ou solide, lorsqu'une contrainte est appliquée pendant un certain temps.

Comme le montrent les figures ci-dessous, un fluide à thixotropie et à anti-thixotropie [4,6].

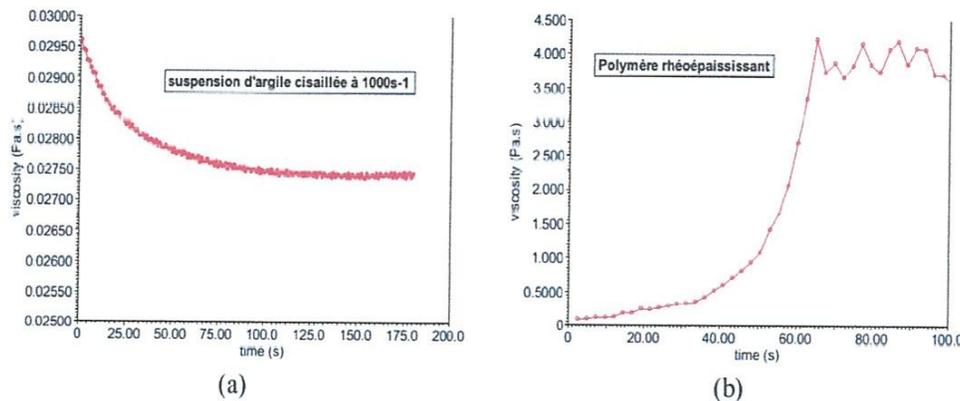


Figure III.9: thixotropie (a) et anti-thixotropie (b)[6].

g) *Fluide viscoélastiques*

Un fluide viscoélastique est un fluide qui possède à la fois des propriétés de viscosité et d'élasticité.

On parle alors d'un comportement viscoélastique, intermédiaire entre celui du solide élastique parfait et du liquide visqueux newtonien. Il existe plusieurs types de tests permettant de décrire ce comportement, parmi lesquels on distingue principalement les tests de fluage, de relaxation et les tests oscillatoires [4].

h) *Fluides plastiques*

Ils sont caractérisés par une contrainte de cisaillement seuil en τ_c . dessous de laquelle l'écoulement n'est pas possible. Autrement dit, lorsqu'ils sont soumis à une contrainte très faible, leur viscosité est tellement forte qu'ils ne peuvent pas s'écouler.

Leur viscosité diminue ensuite si une contrainte supérieure au seuil est appliquée

Ce dernier terme indique qu'ils s'écoulent à partir d'une certaine valeur de contrainte τ_c . Au repos le fluide possède une structure tridimensionnelle rigide (particules emboîtées) ou floculées. Le seuil d'écoulement correspond à l'énergie nécessaire pour les séparer.

On distingue deux types de fluides plastiques :

➤ *fluide plastique idéal ou fluide de Bingham :*

Ces fluides présentent un seuil d'écoulement τ_c au-delà duquel ils s'écoulent comme un fluide newtonien : c'est le comportement plastique idéal. Si le mélange suffisamment concentré, il se forme un réseau d'interaction tridimensionnel dans tout le volume.

Le fluide présente alors un seuil de contrainte minimum τ_c appelé également seuil de plasticité qu'il est nécessaire d'appliquer pour briser le réseau et amorcer l'écoulement [4].

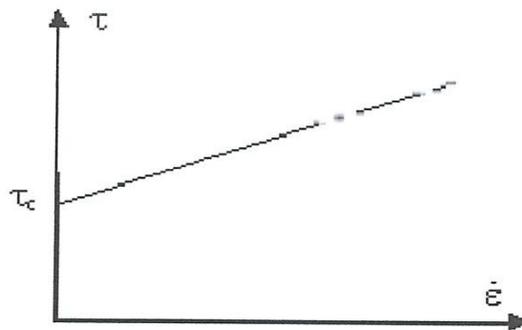


Figure III.10: Rhéogramme d'un corps de Bingham.

Exemple : Bingham a étudié les peintures à l'huile qui sont des fluides newtoniens. Ce n'est plus le cas des peintures actuellement fabriquées qui répondent à des cahiers des charges plus draconiennes : étalement facile, absence de trace de pinceau, absence de coulure... etc.

➤ *fluides de Casson :*

Ces fluides présentent un comportement plastique non idéal qui se traduit par une concavité dirigée vers le bas de leurs rhéogramme. C'est un comportement plastique fluidifiant. Comme la montre la figure [4] :

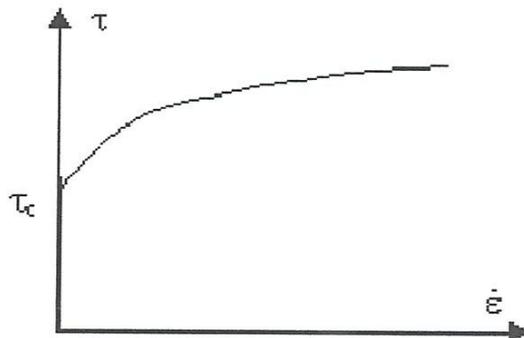


Figure III.11: Rhéogramme d'un corps de Casson

La plupart des fluides plastiques sont des fluides de Casson, comme les boues, les pâtes dentifrices, les pâtes à pain, les matières grasses, les suspensions de sulfates de zinc ou baryum [4].

III.5. Le facteur temps en rhéologie

Une peinture ou un vernis à ongle doivent posséder une faible viscosité à fort cisaillement afin de pouvoir être étalés facilement. Par contre, elle doit retrouver rapidement une forte viscosité dès que la contrainte s'annule (faible cisaillement, par exemple gravitationnel) afin d'éviter les coulures, mais pas trop rapidement si l'on veut un effet tendu. Cela impose de connaître un temps caractéristiques t_C de la cinétique de restructuration, comparativement au temps d'observation (séchage dans notre exemple) t_E . Le rapport t_C/t_E s'appelle le nombre de Déborah (De) ou encore le nombre de Weissenberg (We).

III.6. Fluage

Le fluage est le phénomène physique qui provoque la déformation irréversible différée (c'est-à-dire non-instantanée) d'un matériau soumis à une contrainte constante (notée σ_0), inférieure à la limite d'élasticité du matériau, pendant une durée suffisante. Le fluage ainsi que la relaxation de contrainte sont deux méthodes en quasi statique de caractérisation des matériaux visqueux (cas du béton) [4].

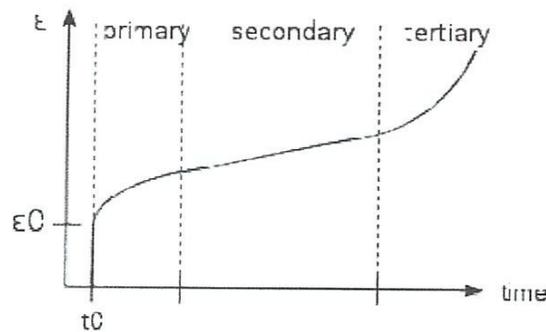


Figure III.12: Fluage primaire, secondaire et tertiaire

Lors d'un essai mécanique de fluage, réalisé avec une éprouvette soumise à une contrainte et une température constantes, l'allongement est mesuré en fonction du temps. La courbe ainsi obtenue présente trois différentes zones, de comportements différents : il s'agit des trois modes de fluage :

- fluage primaire: endommagement rapide.
- fluage secondaire: le mieux connu, permettant le dimensionnement de pièces mécaniques.
- fluage tertiaire: endommagement final de l'éprouvette, rupture.

➤ *Fonction de fluage et de relaxation*

Les fonctions de fluage et relaxation sont les fonctions essentielles en viscoélasticité linéaire.

a) Fonction de fluage

La fonction fluage $f(t)$ est la déformation subie par le matériau, lorsqu'on impose à ce dernier une contrainte d'amplitude unité à l'instant initial $t=0$, contrainte qui maintenue constante au cours du temps [4].

b) Fonction de relaxation

La fonction relaxation $G(t)$ est la résultante de l'application d'une déformation d'amplitude unité à l'instant initial $t=0$, déformation qui est maintenue constante au cours du temps [4].

III.7. Oscillation

Une oscillation est un mouvement ou une fluctuation périodique. Les oscillations sont soit à amplitude constante soit amorties. Elles répondent aux mêmes équations quel que soit le domaine. Une oscillation est un mouvement répétitif d'une pièce mobile autour d'un point fixe d'équilibre [4].

Chapitre IV
Méthodes
expérimentales

IV.1. Introduction

Ce chapitre énumère les différentes méthodes de contrôle et de mesure effectués pendant la préparation des émulsions, (température, pH et viscosité de chaque essai).

IV.2. Méthodes de contrôle

IV.2.1. détermination de la viscosité

a) Principe

Le rhéomètre Bolin CVO (Figure IV.1) est un système de rhéomètre flexible approprié pour la recherche, le développement de produits et de contrôle de la qualité. Il permet de mesurer la viscosité ainsi que tous les différents paramètres rhéologiques

b) Caractéristiques

- Contrôlé par microprocesseur électronique intégré.
- Automatique Gap zéro et ajustement.
- Technologie unique de roulement Air.
- Gamme de couple large.
- Micro contrainte Position Capteur.
- Capacité haut débit.

c) Mode opératoire

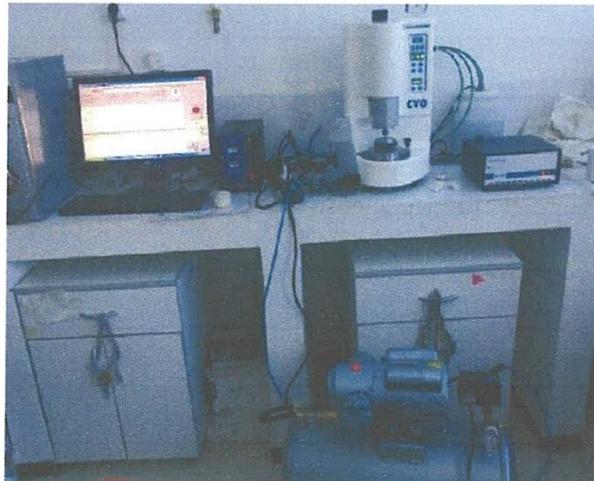


Figure IV.1: Le rhéomètre CVO

Déverrouiller Transit (Toute instrument avec force capacité / CVR). Conservez la plaque de transit de verrouillage d'utilisation. Niveau de l'instrument. Pour une CVO doit être précis que possible et nécessite l'utilisation de niveau de précision

Branchez le boîtier électronique à l'rhéomètre (CS uniquement).

Il y'a deux câbles, Rhéomètre (équipés 25way D Les connecteurs de type) et Motor (équipés circulaire noir connecteurs), on suite Branchez l'alimentation en air à l'appui de l'air par la conduite connecteur à l'arrière du rhéomètre marqué «AIR ».

Raccordez le kit de refroidissement du moteur et mettre l'alimentation en air, puis dévisser le mandrin mécanisme et retirer le tube de plastique du moteur arbre et remplacer le mandrin et installez le logiciel sur le PC pour Connectez les câbles de communication entre le PC et l'instrument.

IV.2.2. Détermination de la viscosité « Brookfield»

a) Principe

La viscosité des peintures, vernis et résines ainsi que les émulsions est déterminée en poises (Po) à un intervalle de température de 20–25 °C.

b) Appareillage

Il est constitué de :

- Viscosimètre « Brookfield », figure IV.2
- Corps de mesure
- Thermomètre.



Figure IV.2: Viscosimètre « Brookfield »

c) Mode opératoire

Pour déterminer la viscosité, on utilise un viscosimètre de Brookfield. On visse la tige d'après l'indice de viscosité présumé, on l'immerge dans le liquide jusqu'au trait de jauge (sur l'axe) ceci en évitant la formation de bulles d'air et en vérifiant que la tige est bien verticale.

On sélectionne ensuite, la vitesse et on met l'appareil en marche, lorsque l'aiguille est stabilisée, on bloque celle-ci pour faire la lecture. La température des essais doit être de $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

d) Expression des résultats

La viscosité est déterminée en poises (Po) selon la relation suivante :

$$\eta = L * F$$

Avec :

η : Viscosité en poises à $20\text{-}25^\circ\text{C}$

L : Lecture sur le cadran

F : Facteur (fonction du corps de mesure et de la vitesse)

IV.2.3. Détermination de pH

a) Principe

La mesure se fait à l'aide du papier pH.

b) Appareillage

- Papier pH ; Figure IV.4
- Spatule ;
- Echantillon de peinture.

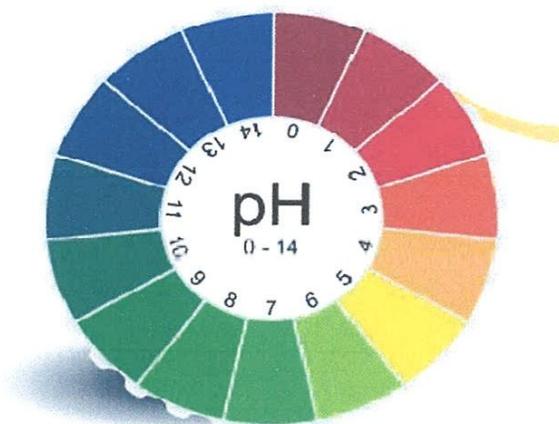


Figure IV.4 : Papier pH.

c) Mode opératoire

- étaler un peu d'émulsion à l'aide d'une spatule sur un bout de papier pH ;
- remarquer le changement de la couleur du papier pH ;
- comparer la couleur qui apparaît sur le dos du papier pH, avec les couleurs prédéfinies sur le boîtier du papier pH, et noter la grandeur de la couleur la plus proche.

Chapitre V
Résultats et
discussion

V.1. Introduction

Le travail de recherche de la présente étude consiste à la formulation des émulsions pour peinture ainsi que leur caractérisation, ces mesures ont été réalisés au niveau de laboratoire central de l'entreprise nationale algérienne des peintures (ENAP) ainsi qu'au niveau du laboratoire de recherche LAIGM de l'université de 08 Mai 1945 de Guelma.

Dans ce chapitre les résultats de mesure concernant les caractérisations physico-chimiques des différentes émulsions sont discutés.

V.2. Formulation de l'émulsion à base de l'émulsifiant « ENAP »

Les étapes de formulation des émulsions à base de l'émulsifiant mono-glycéride ENAP, pour différentes quantités de résine, solvant, émulsifiant, eau, additifs et anti mousse pour deux formulations à phase Organique/phase Aqueuse : O/A=1,0 /A= 2.33 ; sont présentées ci- dessous avec les résultats rhéologiques de chaque émulsion et pour les différents essais.

- **Mode opératoire**

- 1- Dans un bécher, la résine, solvant (ws) et anti-mousse LAF120 sont pesés, puis agités pendant 2min à une vitesse de 600tours /min.
- 2- l'émulsifiant est introduit sous agitation : agitation 5min à une vitesse de 600tours /min.
- 3- Ajout de l'un des additifs soit du l'eau soit dans la phase organique.
- 4- L'eau déminéralisée est introduire sous agitation, durée de l'introduction 3min à vitesse de 900tours /min, après l'incorporation totale de l'eau, passer à la vitesse maximale (1300tours /min) pour une durée de 30 min.

- Les additifs utilisés dans notre travail sont : **Natrozole, saccharose, agar – agar, acide acrylique, SDS, HPA.**

La préparation des émulsions est effectuée par un disperseur « 25 CH » à trois vitesses, Figure V.1.

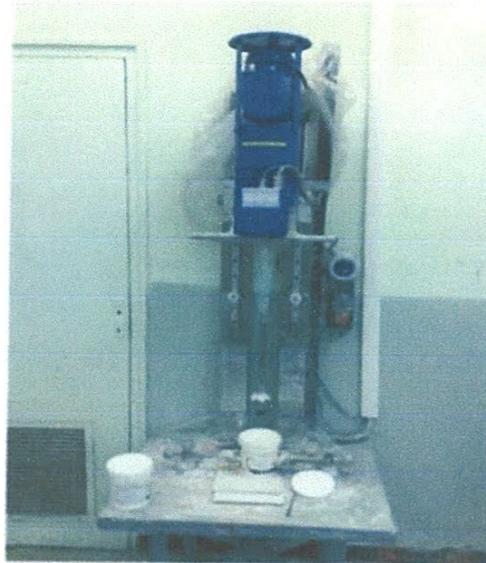


Figure V.1 : Disperseur « 25 CH » à trois vitesses.

V.3. Formulation d'émulsions avec les différents additifs

- **1^{er} cas : O/A=1 (phase Organique/phase Aqueuse):**

Pour la formulation de cette émulsion la quantité de la phase organique qui est constituée de la résine, du solvant, de l'anti mousse, de l'émulsifiant et de l'additifs ; est identique à celle de la phase aqueuse (eau), tableau V.1.

Tableau V.1 : Formulation d'émulsions avec les additifs

Résine (T2470)	32.9%	32.9%	32.9%
Solvant (W.S), (S3110)	10%	10%	10%
Anti mousse (A7150)	0.1%	0.1%	0.1%
Emulsifiant (mono glycéride brute)	6%	5%	4%
Additif	1%	2%	3%
Eau	50%	50%	50%

- 2^{ème} cas : O/A=2.33 :

Pour la formulation de cette émulsion la quantité de la phase organique qui est constituée de la résine, solvant, l'anti mousse, l'émulsifiant et l'additif ; est supérieure à celle de la phase aqueuse (eau), tableau V.2.

Tableau V.2 : Formulation d'émulsions avec les additifs

	<i>Essai 1</i>	<i>Essai 2</i>	<i>Essai 3</i>
Résine (T2470)	52.9%	52.9%	52.9%
Solvant (W.S)	10%	10%	10%
Anti mousse (A7150)	0.1%	0.1%	0.1%
Emulsifiant (mono glycéride brute)	6%	5%	4%
Additif	1%	2%	3%
Eau	30%	30%	30%

V.3.1. Résultats de la formulation d'émulsion avec HPA

Les émulsions préparées selon le protocole précédent ont été caractérisées par le rhéomètre CVO et les résultats rhéologiques sont présentés ci-dessous.

- **Interprétation des résultats**

- D'après les courbes de la figure V.2, on remarque que la viscosité pour le rapport 2.33 est supérieure à celle du rapport 1 et cela due à la quantité de la phase organique.
- La viscosité pour les échantillons du rapport 2.33 diminue avec la vitesse de cisaillement cela signifie que notre émulsion est rhéofluidifiante et l'échantillon avec l'additif de 1% est plus visqueux que les échantillons où l'additif est 2% et 3%.
- La viscosité pour les échantillons du rapport 1 diminue avec la vitesse de cisaillement pour l'échantillon 1%, mais elle est presque constante pour les échantillons 2% et 3%.

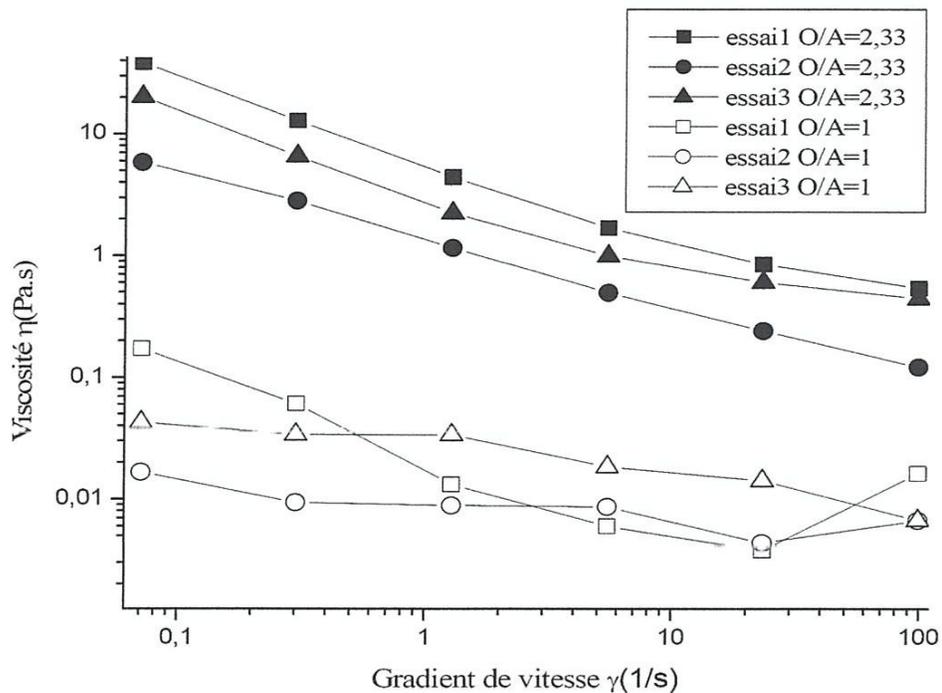


Figure V.2 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement avec HPA

V.3.2 Résultats de la formulation d'émulsion avec Saccharose

- **Interprétation des résultats**

- D'après les courbes de la figure V.3, on remarque que la viscosité pour le rapport 2.33 est supérieure à celle du rapport 1 et cela due à la quantité de la phase organique.
- La viscosité pour les échantillons du rapport 2.33 diminue avec la vitesse de cisaillement cela signifie que notre émulsion est rhéofluidifiante et l'échantillon avec l'additif de 3% est plus visqueux que les échantillons où l'additif est 1% et 2%.
- La viscosité pour les échantillons du rapport 1 devient constante au-delà de la vitesse de cisaillement égale à $0.3s^{-1}$,

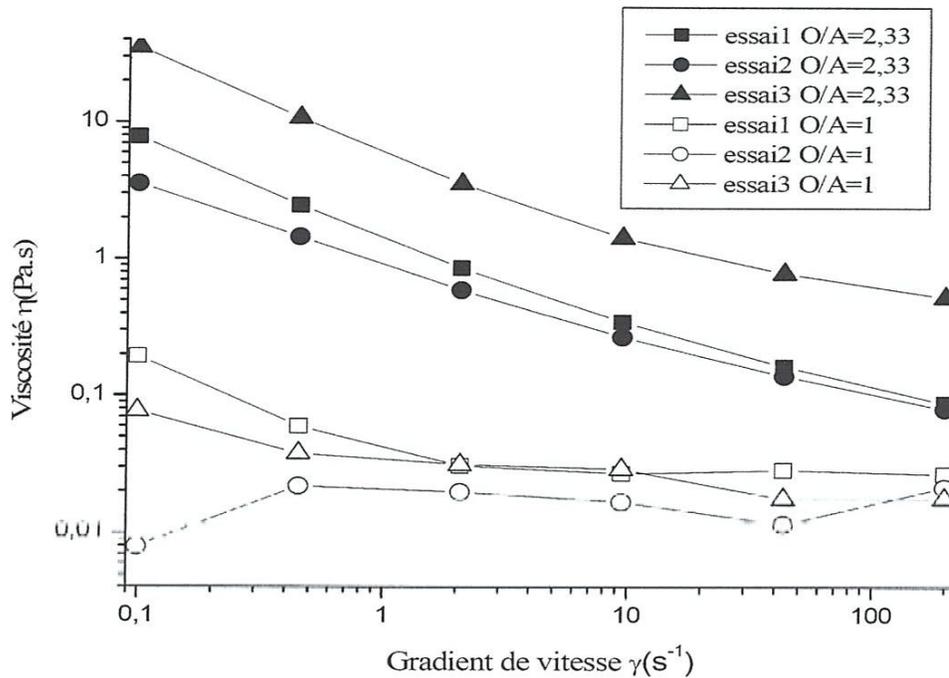


Figure V.3 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement avec Saccharose

V.3.3. Résultats de la formulation d'émulsion avec Natrozol

- **Interprétation des résultats**

- D'après les courbes de la figure V.4, on remarque que la viscosité pour le rapport 1 est supérieure à celle du rapport 2.33 jusqu'à une vitesse de cisaillement égale à $5.49 s^{-1}$ où la viscosité pour les échantillons du rapport 2.33 devient plus visqueux.
- L'échantillon où l'additif est de 1% est l'échantillon le plus visqueux pour chacune des deux rapports.
- La viscosité pour les deux échantillons (rapports 2.33 et 1) diminue avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement, ceci montre que cette émulsion est rhéofluidifiante.

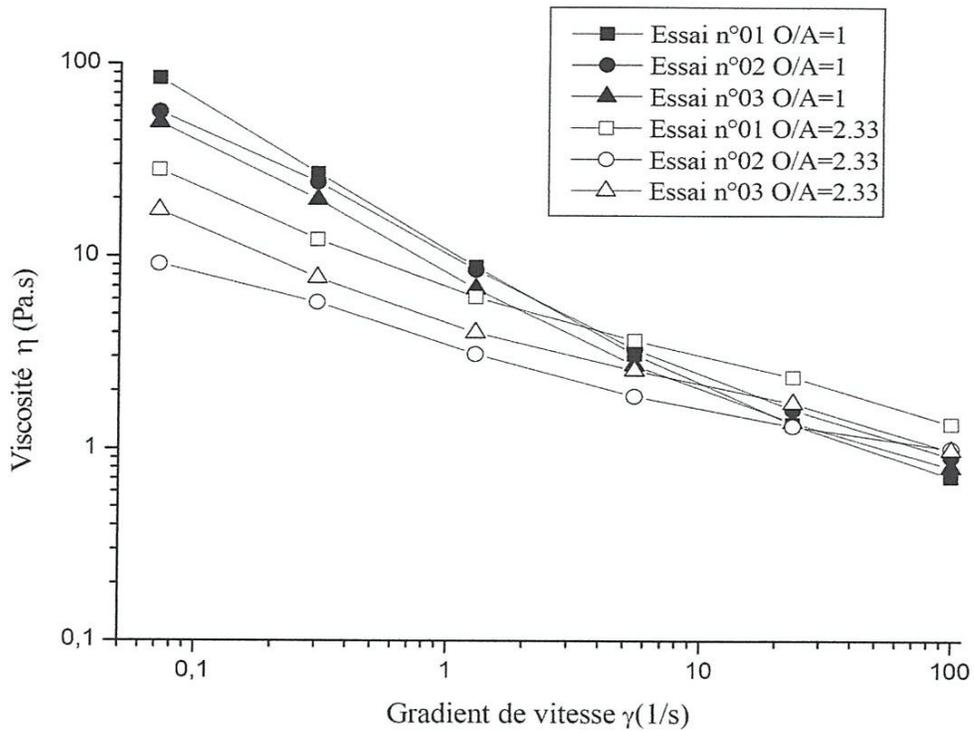


Figure V.4 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement avec Natrozol

V.3.4. Résultats de la formulation d'émulsion avec SDS

- **Interprétation des résultats**
 - D'après les courbes de la figure V.5, on remarque que la viscosité diminue avec la vitesse de cisaillement pour le rapport 1, où pour l'additif de 3% elle est supérieure à celle où l'additif est 1% et 2% ; ces derniers sont presque identiques.
 - La viscosité pour les échantillons du rapport 2.33 diminue aussi avec la vitesse de cisaillement et sont presque identiques pour les trois échantillons.

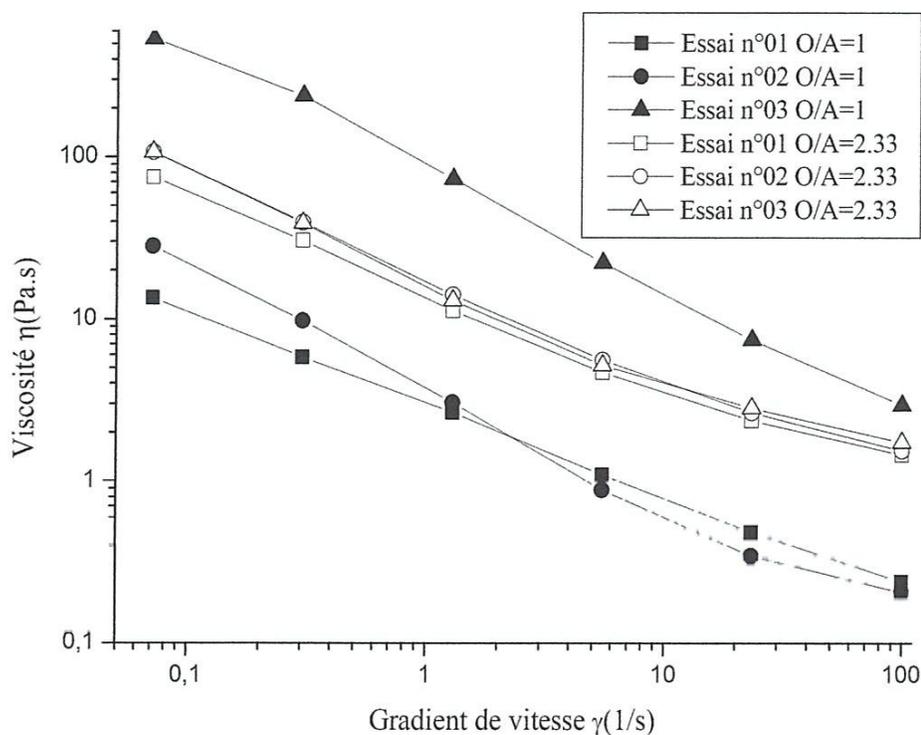


Figure V.5 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement avec SDS

V.3.5. Résultats de la formulation d'émulsion avec agar-agar

- **Interprétation des résultats rhéologiques de l'émulsion avec agar -agar**
 - D'après les courbes de la figure V.6, on remarque que la viscosité du rapport 1 pour les trois essais est supérieure à celle du rapport 2.33 et cela est dû à la quantité de la phase organique. Leurs valeurs sont presque identiques et diminuent avec la vitesse de cisaillement ; cela signifie que notre émulsion est rhéofluidifiante.
 - La viscosité pour les échantillons du rapport 2.33 est presque constante avec la vitesse de cisaillement.

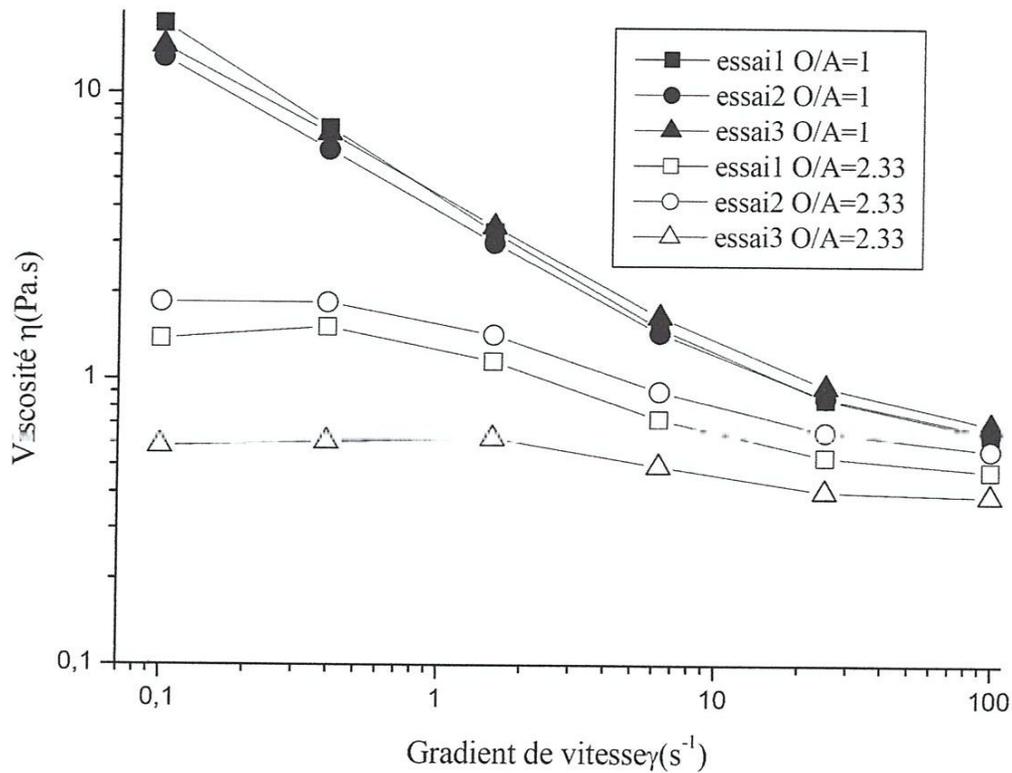


Figure V.6 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement avec agar-agar

V.3.6. Résultats de la formulation d'émulsion avec l'acide acrylique

- **Interprétation des résultats**

- D'après la figure V.7, on remarque que la viscosité pour le rapport 1 de l'échantillon 2% est la plus élevée que celle des échantillons où l'additif est 1% et 3% ; elle diminue avec la vitesse de cisaillement ; par contre la viscosité des échantillons 1% et 3% est presque identique et constante.
- Concernant le rapport 2,33, l'essai 1 (1%) montre une forte valeur de viscosité qui diminue avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement.
- Par contre les essais de 2% et 3% leur viscosité est faible et de valeur constante.

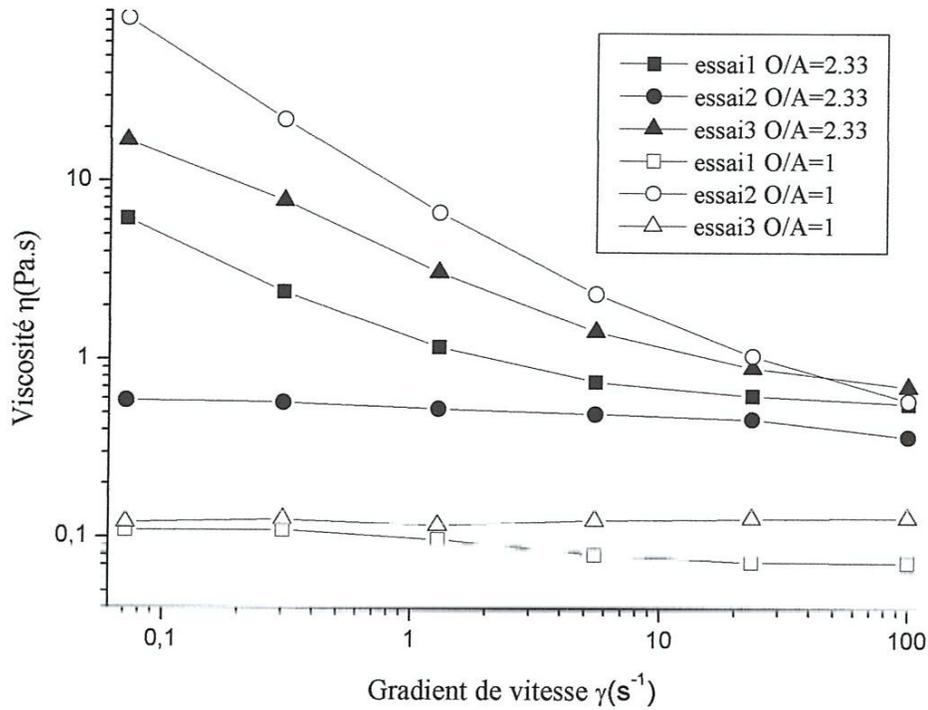


Figure V.7 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement avec l'acide acrylique

V.4. Viscosité mesurée par viscosimètre type « Broakfield »

Les résultats de mesure de viscosité obtenus des différents échantillons sont donnés dans le tableau V. 3

Tableau V. 3: Viscosité en poises (0.1Pa.s) pour différentes émulsions

	Emulsion de HPA	Emulsion d'Agar-Agar	Emulsion de saccharose	Emulsion de Natrozol	Emulsion de SDS	Emulsion d'Acide acrylique
Essai 1, O/A=1	Hors échelle	28	12	52	50	50
Essai 2, O/A=1	Hors échelle	26	8	40	38	70
Essai 3, O/A=1	Hors échelle	27	10	38	86	54
Essai 1, O/A=2.33	20	11	17	22	63	57
Essai 2, O/A=2.33	25	12	14	20	62	48
Essai 3, O/A=2.33	30	10	28	18	61	64

- **Interprétation des résultats**

- D'après les résultats obtenus, l'émulsion avec le SDS est la plus visqueuse, atteignant une viscosité de l'ordre de 86 poises et ceci pour l'essai 3 (rapport 1).

- L'émulsion de SDS présente donc une certaine stabilité par rapport au Natrozol (52 poises) et ceci pour l'essai 1 (rapport 1) et l'acide acrylique (70 poises) et ceci pour l'essai 1 (rapport 2.33).

- Alors que le saccharose, HPA et Agar-agar sont de faible stabilité et viscosité.

Cette stabilité est caractérisée par une grande viscosité avec un effet rhéofluidifiant, ceci est confirmé par les courbes précédentes. En plus la nature de l'additif ainsi que sa quantité influent d'une manière directe sur la viscosité et sur la stabilité.

V.5. Mesures de pH:

Les résultats du PH pour les différents essais à une température constante sont donnés dans le tableau V.4 suivant :

Tableau V.4 : PH et température pour différentes émulsions

		Emulsion de HPA	Emulsion d'Agar- Agar	Emulsion de saccharose	Emulsion de Natrozol	Emulsion de SDS	Emulsion d'Acide acrylique
Essai 1,	T°	25	25	25	25	25	25
O/A=1	pH	7	6	9	7	6	4
Essai 2,	T°	24	24	25	25	25	24
O/A=1	pH	7	6	8	7	6	5
Essai 3,	T°	25	25	25	24	25	25
O/A=1	pH	7	6	9	7	6	4
Essai 1,	T°	25	25	25	25	25	24
O/A=2.33	pH	7	6	8	7	6	5
Essai 2,	T°	25	25	24	25	25	25
O/A=2.33	pH	7	6	8	7	6	5
Essai 3,	T°	25	25	25	25	25	24
O/A=2.33	pH	7	6	9	7	6	5

- **Interprétation des résultats :**

Toutes les valeurs du PH à la température 25°C sont dans les normes ; (voir normes du PH, tableau V.5).

Tableau V.5 : Les valeurs du PH à température constante au niveau de l'ENAP.

Différentes émulsions	pH
Emulsion d'Agar-agar	5-7
Emulsion de SDS	6-7
Emulsion de Natrozole	6-7
Emulsion d'Acide acrylique	4-5
Emulsion de HPA	6-7
Emulsion de saccharose	8-9

Conclusion
Générale

Conclusion générale

Notre travail de recherche a pour but de caractériser et d'étudier la physico-chimie des émulsions utilisées dans la peinture, spécialement leur caractéristique rhéologique. Cette étude a été effectuée au niveau de l'unité de l'ENAP Souk-Ahras et au laboratoire de recherche LAIGM de l'université de 08 Mai 1945 de Guelma.

La préparation des émulsions est réalisée à base de l'émulsifiant mono – glycéride de l'ENAP.

Dans le présent travail six formulations d'émulsions ont été préparé. Ces formulations sont composées de résine (lame de peinture), de solvant (W.S), d'un anti-mousse, d'émulsifiant, d'eau et de différents additifs (SDS, Natrozol, Agar-agar, Saccharose, HPA et Acide acrylique).

Les résultats obtenus des mesures de viscosité Broakfield et rhéologique ont permis de constater que :

- ✓ Les valeurs de viscosité sont dans les normes.
- ✓ Les émulsions préparées avec les additifs SDS (Sulfate dodécyl de sodium) et Natrozol et ceci pour un rapport O/A=1 (phase organique égale à la phase aqueuse) ainsi que celle préparée avec l'acide acrylique pour un rapport O/A=1.
- ✓ L'émulsion à base de l'SDS est considérée la meilleure préparation due à sa stabilité.

Références
Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] BENHAMZA Med El-Hocine. Nouvelles formulations pour peintures, résines et adjuvants à base de tensioactifs biodégradables. Université 08 Mai 1945 – Guelma.
- [2] CHORFA. H. Etude rhéologique des émulsions et des peintures. Mémoire de Master. Université 08 Mai 1945 – Guelma. Juin 2015.
- [3] Amanda M-G : Nanostructuration de surfaces de silicium pour guider la croissance auto organisée de nanostructures métalliques, Thèse de Doctorat de Université Paris-sud XI, Orsay, France, 2005, 333 pages.
- [4] Bouchmela. H. Polycopie du cours de rhéologie. 2016.
- [5] Manuel industriel. E .N.A.P. Chimie générale des résines et émulsions. 2003.
- [6] Kaddour Benyahia : Contrôle non destructive et propriétés rhéologiques des matériaux diélectriques mous. Université de Batna ; Département d'électronique ; Faculté des sciences de l'ingénieur.

Annexes

White Spirit

Mode d'utilisation

Ce produit est utilisé comme un solvant organique.

Caractéristiques :

- Point d'ébullition : 150-200°C
- Point de fusion: <-20°C
- Limites d'explosivité dans l'air (en volume%)
- Limite supérieure : 7
- Limite inférieure : 0.6
- Pression de vapeur : 0.2kPa à 20°C
- Densité de vapeur (air=1) : \square 1
- Viscosité dynamique : 1.07mPa.s à 25°C
- Densité : 0.779-0.783 à 15°C

RESAL 2470

Code produit : T2470

Désignation : RESAL 2470

Domaine : Semi-finis

Nature : Résine alkyde longue en huile à base d'huile de soja.

Utilisation : Laques brillantes bâtiment.

Propriétés : Bon brillant. Bonne tenue à l'extérieur. Bonne brossabilité.

Forme de livraison : 60% WS

Caractéristiques :

Extrait sec : 60± 1%

Viscosité Gardner à 20-25°C : X-Y

Densité : 0.910±0.05

Indice d'acide : < 10 Couleur Gardner : 5-6 Point d'éclair (creuset fermé) : 40°C

Délai de stockage sous abri : 12 mois dans son emballage d'origine fermé.

Conditionnement : 180 Kg.

Solubilité :-Solvants aliphatiques –Solvants aromatiques

Siccativisation :Peintures blanches : Cobalt : 0.025+ plomb : 0.5+calcium :0.25

Peintures colorées : Manganèse : 0.40+plomb :0.75+calcium :0.25 ou

Cobalt :0.025+manganèse :0.25+plomb :0.75+calcium :0.25.La siccatisation s'effectue en % de métal par rapport à l'extrait sec de la résine utilisée.

Résine : C'est une matière naturelle ou synthétique utilisée comme liant dans une peinture .Le terme « résine alkyde ou glycéro » fait référence à une peinture en solvant (peinture à l'huile), tandis que celui de « résine acrylique » désigne une peinture aqueuse à base de polymère acrylique en émulsion.

AGAR – AGAR

Désignation du produit : Agar-agar

Appellation légale, étiquetage (U.E) : Agar-agar E406

Fonction : Texturant, gélifiant

Composition : Agar-agar

Additifs : Aucun autre additif ajouté.

Supports: Néant.

Degré alcoolique : 0%

Hydrosolubilité : dispersible à froid, bonne solubilité à 90°C

Liposolubilité : Non

Mise en œuvre : Disperser la poudre dans la préparation, porter à ébullition, mélanger et laisser refroidir.

Remarque : le gel est thermoréversible.

Dosage conseillé : entre 0.2 et 1.5% maximum

Le dosage sera corrigé en fonction de la préparation et de la force de gel souhaitée.

Législation : Conforme aux normes et prescriptions de la FAO / OMS et de la CE.

pH : 6 à 8 dans une solution aqueuse à 1%

Granulométrie: 90 % inférieure à 125 microns (tamis Afnor N°22)

Perte au séchage : 20% max.

Rhéologie : Force à la rupture d'un gel à 1.5% dans l'eau : > à 800g (mesure au Kobe)

Les additifs ou les adjuvants:

Ce sont des substances de diverses natures chimiques incorporées dans les émulsions pour développer certaines propriétés spécifiques. Il existe des additifs pour séchage, pour l'antinuancage, et des additifs thixotropiques.

On peut distinguer selon le rôle des additifs les différents types suivants:

SDS, ou Sodium Dodécyl Sulfate

Nom du produit : Dodécyl sulfate sodium

Formule brute : C₁₂H₂₅NaO₄S₉.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Aspect : Solide.

Couleur : Blanc. Ou - Crème.

Description de la solubilité : Soluble dans l'eau.

Hydrosolubilité : (g/100g H₂O/20°C) 10.00

Poids moléculaire : 289.43

Point de fusion/congélation (°C, intervalle)

204 - 207

Point d'éclair (°C) 100 Méthode

Coefficient de partage (log Pow) 1,6

Stabilité et réactivité :

Stabilité Habituellement stable.

Matières à éviter : Agents fortement oxydants.

Produits de décomposition dangereux

Des températures élevées produisent: Fumées/vapeurs/gaz très toxiques de:

Monoxyde de carbone (CO). Gaz carbonique (CO₂). Gaz sulfurés (SO_x). Oxydes de:
Sodium.

Nature du réactif:

Le laurylsulfate de sodium ou dodécylsulfate de sodium (SDS) est un détergent et surfactant ionique fort, couramment utilisé en biochimie et biologie moléculaire. On le qualifie aussi d'agent tensioactif ou d'agent mouillant.

Le dodécylsulfate de sodium est un surfactant ionique qui est utilisé dans les produits ménagers tels que les dentifrices, shampooings, mousses à raser ou encore bains moussants pour ses effets épaississants et sa capacité à créer une mousse

Le SDS est utilisé aussi bien dans les procédés industriels que pour les produits cosmétiques destinés au grand public. Comme tous les détergents surfactants (incluant

les savons), il enlève l'huile de la peau, et peut causer des irritations de la peau et des yeux. C'est probablement le composé surfactant anionique le plus recherché.

Plus récemment, le SDS a trouvé une application comme surfactant pour les réactions de formation d'hydrates de gaz ou d'hydrates de méthane, augmentant le taux de formation de près de 700 fois.

Préparation:

Il est fourni sous forme de paillettes blanches, brillantes et utilisables comme telles, comme additif à des colorants divers, à raison de 0,5 ou 1 % maximum. Passer le mélange durant 1/2 heure à l'agitateur magnétique.

Utilisation:

Nous utilisons ses qualités hautement dégraissantes d'agent mouillant pour la coloration de matériel frais.

ACIDE ACRYLIQUE

Formule chimique : $C_3H_4O_2$

Etat physique : Liquide

Masse molaire : 72.1

Point de fusion : 13 à 14°C

Point d'ébullition : 141°C

Densité : 1.05

Point d'éclair : 46 à 52°C (coupelle fermée)

Utilisations : acide acrylique est principalement utilisé comme intermédiaire pour la fabrication d'esters acryliques.

Il est aussi utilisé dans la préparation de polymères et de copolymères acryliques servant à la fabrication de peintures, encres, colles, verres organiques, produits dentaires et orthopédiques, etc.

Propriétés :

L'acide acrylique se présente sous la forme d'un liquide, incolore à jaune pâle, d'odeur piquante caractéristique, détectable dès 0,1 ppm.

Il est soluble dans l'eau et miscible à la plupart des solvants organiques.

Propriétés chimiques :

L'acide acrylique est un composé très réactif qui se polymérise facilement dès la température ambiante lorsqu'il n'est pas convenablement stabilisé. La chaleur, la lumière, le contact avec des catalyseurs (produits oxydants tels que les peroxydes, acides forts, sels de fer) provoquent ou accélèrent la polymérisation. La réaction est exothermique et peut devenir explosive.

Pour pallier cette tendance à la polymérisation, le produit commercial est stabilisé par addition d'un dérivé phénolique, le plus souvent 200 à 250 ppm d'éther monométhyle de l'hydroquinone. Toutefois, la stabilisation n'est plus efficace en absence d'oxygène ou si la température dépasse 25 °C.

L'acide acrylique réagit également de façon violente avec les bases fortes, les dérivés soufrés, les amines. Il attaque l'acier et de nombreux métaux (nickel, cuivre...).

SACCHAROSE**Formule brute** : $C_{12}H_{22}O_{11}$ **Masse molaire** : $342,2965 \pm 0,0144$ g/mol

Informations sur les propriétés physiques et chimiques essentielles

Aspect**État physique** solide (poudre cristalline)**Couleur** blanc**Odeur** inodore

Autres paramètres physiques et chimiques

(valeur de) pH 7 (eau: 100 g /l , 20 °C)**Point de fusion/point de congélation** 169 - 170 °C à 1.013 hPa**Densité globale** 800 - 950 kg/m³**Solubilité dans l'eau** 342 g /l à 20 °C

Natrozol ou l'hydroxyéthylcellulose

Les propriétés physiques et chimiques essentielles :

Formule chimique : Variable

Masse molaire : Variable

Point de fusion : 140°C

Forme: Solide

Couleur: Blanchâtre ·

Odeur : Inodore ·

Valeur du pH (10 g/l) à 20 °C: 5,5 - 8,5 ·

Inflammabilité (solide, gazeux): La substance n'est pas inflammable.

· **Température d'inflammation:** 460 °C ·

Température de décomposition: 200 °C ·

L' hydroxyéthylcellulose est un gélifiant et épaississant dérivé de la cellulose . Il est largement utilisé dans les cosmétiques, les solutions de nettoyage et d'autres produits ménagers. Hydroxyéthylcellulose et la méthylcellulose sont fréquemment utilisés avec des médicaments hydrophobes dans des formulations de capsule, pour améliorer la dissolution de la drogue dans les fluides gastro - intestinaux. Ce processus est connu sous le nom hydrophilisation .

Hydroxyéthylcellulose est l'un des principaux ingrédients dans le lubrifiant KY Jelly . Il est également un ingrédient clé dans la formation de grosses bulles car elle possède la capacité de se dissoudre dans l'eau , mais aussi fournir une résistance structurelle à la bulle de savon .

Fonctions

- Liant
- Stabilisateur d'émulsion
- Agent filmogène

Un agent filmogène produit un film continu sur la peau, les cheveux ou les ongles.

- Stabilisant
- Agent de contrôle de la viscosité

HPA ou Hétéropolyanion

Les hétéropolycomposés sont des espèces chimiques constituées d'un polyoxoanion mixte de formule $[X_xM_mO_y]^{q+}$ (où X est l'hétéroatome P, Si, As... et M, l'atome addenda Mo, W, V...) et de cations (H^+ , NH_4^+ , ...) compensant sa charge. Ces espèces sont d'un grand intérêt en catalyse de par leur multifonctionnalité et leur polyvalence. En effet, ils peuvent arborer des propriétés oxydoréductrices remarquables et une acidité plus ou moins prononcée. Ces paramètres sont ajustables par le choix de la structure de l'hétéropolyanion ou de la composition chimique de l'hétéropolyanion.