

17/622/760  
540.902

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<sup>ème</sup> Année Master



---

---

***Formulation des émulsions de peinture***

---

---

Filière : Génie des Procédés  
Spécialité: Matériaux et Génie des Procédés : Génie Chimique

Présenté par :  
**SAIOUDI FAYSSAL**

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

**Juin 2012**

## **Dédicace**

Je dédie ce travail :

A mes parents.

A mes frères et ma sœur.

A ma petite nièce.

A mes camarades.

A mes amis.

# Sommaire

## Sommaire

Liste des symboles.....	i
Liste des figures.....	ii
Liste des tableaux.....	iii
Introduction Générale.....	01

### Chapitre I : Les tensioactifs

I.1 Généralité sur les tensioactifs.....	02
I.2 Les tensioactifs .....	02
I.3 Classification .....	03
I.3.1 Les tensioactifs anioniques .....	03
I.3.2 Les tensioactifs cationiques .....	03
I.3.3 Les tensioactifs zwitterioniques .....	04
I.3.4 Les tensioactifs non ioniques .....	04
I.4 Propriétés des agents tensioactifs .....	05
I.4.1 Tension superficielle .....	05
I.4.2 Adsorption aux interfaces .....	06
I.4.3 Micellisation .....	07
I.4.4 Concentration micellaire critique .....	09
I.4.5 Solubilité .....	10
I.5 La voie de production des tensioactifs synthétiques .....	12

### Chapitre II : Les émulsions

II.1 Généralités sur les émulsions.....	14
II.2 Les émulsions : formulation et caractérisation .....	14
II.2.1 Classification .....	14
II.2.2 Composition .....	15

---

II.2.2.1 Les émulsifiants .....	16
II.2.2.2 La détermination de H.L.B des émulsifiants.....	17
II.2.3 Importance industrielle et Secteurs d'application .....	18
II.2.4 Processus d'évolution au cours du temps .....	19
II.2.4.1 Migration des particules : .....	20
II.2.4.2 Variation de taille des particules .....	20
II.2.4.3 Facteurs de déstabilisation .....	21
II.2.5 Caractérisation d'une émulsion .....	22
II.2.5.1 Identification de la phase continue.....	22
II.2.5.2 Taille des gouttes et distribution de taille des gouttes .....	23
II.2.5.3 Viscosité .....	24
II.3 Mécanismes intervenant au cours de l'émulsification .....	24
II.3.1 Énergie mise en jeu .....	24
II.3.1.1 Énergie libre superficielle .....	25
II.3.1.2 Pression de Laplace .....	25
II.3.2 Mécanismes de formation de gouttes .....	25
II.3.2.1 Formation d'un film .....	25
II.3.2.2 Rupture d'une interface plane .....	26
II.3.3 Mécanismes de rupture de gouttes .....	26
II.3.3.1 Forces visqueuses, forces inertielles .....	26
II.3.3.2 Cavitation.....	27
II.3.4 Effet de l'émulsifiant.....	27
II.3.4.1 Abaissement de la tension interfaciale .....	28
II.3.4.2 Gradients de tension interfaciale .....	28
II.3.4.3 Taille des gouttelettes .....	28
II.3.4.4 Ralentissement de la coalescence .....	29
II.3.5 Aspects cinétiques .....	29
II.3.5.1 Temps caractéristiques .....	29
II.3.5.2 Vitesse de formation de l'émulsion .....	30

## Chapitre III : La peinture

<b>III.1</b> Définition de la peinture .....	<b>31</b>
<b>III.2</b> Composition de la peinture.....	<b>31</b>
<b>III.2.1</b> Les liants.....	<b>31</b>
<b>III.2.2</b> Les pigments .....	<b>32</b>
<b>III.2.3</b> Les solvants .....	<b>32</b>
<b>III.2.4</b> Les additifs ou les adjuvants .....	<b>33</b>
<b>III.2.5</b> Les charges .....	<b>34</b>
<b>III.3</b> Types de peintures .....	<b>34</b>
<b>III.3.1</b> Les peintures à l'eau .....	<b>34</b>
<b>III.3.2</b> Les peintures à haut extrait sec .....	<b>34</b>
<b>III.3.3</b> Les peintures poudres .....	<b>34</b>
<b>III.3.4</b> Les peintures à émulsion .....	<b>35</b>
<b>III.4</b> Type de peinture suivant mode de formation de film .....	<b>35</b>
<b>III.4.1</b> Séchage physique .....	<b>35</b>
<b>III.4.2</b> Polymérisation par action chimique .....	<b>36</b>
<b>III.4.2.1</b> Oxydation .....	<b>36</b>
<b>III.4.2.2</b> Action de chaleur .....	<b>36</b>
<b>III.4.3</b> Réaction chimiques diverses .....	<b>36</b>
<b>III.5</b> Fabrication d'une peinture .....	<b>36</b>
<b>III.6</b> Différents gammes de peintures .....	<b>36</b>
<b>III.6.1</b> Peinture pour bâtiments .....	<b>36</b>
<b>III.6.2</b> Peinture carrosseries .....	<b>37</b>
<b>III.6.3</b> Les peintures marines .....	<b>37</b>

## Chapitre IV : Méthodes expérimentales

Introduction .....	38
IV.1 Préparation des échantillons .....	38
IV.1.1 Mono-glycéride à base de propylène glycol et acide méthacrylique.....	38
IV.1.2 L'émulsion à base de l'émulsifiant ENAP .....	39
IV.1.3 Peinture à base de l'émulsion ENAP .....	41
IV.1.4 L'émulsion LORAMA .....	43
IV.1.5 Peinture Glylac 2000 blanc version LORAMA .....	44
IV.2 Détermination de l'extrait sec .....	45
IV.2.1 Principe .....	45
IV.2.2 Appareillage .....	45
IV.2.3 Mode opératoire .....	46
IV.2.4 Expression des résultats .....	46
IV.3 Détermination de la viscosité « Brookfield » .....	46
IV.3.1 Principe .....	46
IV.3.2 Appareillage et produits .....	46
IV.3.3 Mode opératoire.....	47
IV.3.4 Expression des résultats .....	47
IV.4 Détermination de la viscosité « Coupes Ford » .....	48
IV.4.1 Principe .....	48
IV.4.2 Appareillage et produits .....	48
IV.4.3 Mode opératoire .....	48
IV.5 Détermination de la densité « pycnomètre » .....	48
IV.5.1 Principe .....	48
IV.5.2 Mode opératoire .....	49
IV.5.3 Expression des résultats .....	49
IV.6 Test de stabilité accélérée .....	49
Conclusion .....	49

## Liste des symboles

**CMC** : Concentration micellaire critique.

**SHOP**: Shell's Higher Olefin Process.

**H/E**: Huile dans l'eau

**E/H** : Eau dans l'huile

**H.L.B** : Hydrophile-Lipophile-Balance

**S**: Indice de saponification de l'ester.

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

**V.G.H**: Valeur des groupements hydrophiles.

**V.G.L**: Valeur des groupements lipophiles.

**DTG** : Distribution de tailles de gouttes.

**DLVO**: Deryagin-Landau-Verwey-Overbeek

$\Phi$  : Phase dispersée

$\Delta A$  : Variation d'aire interfaciale.

$\gamma$  : Tension interfaciale ( $N \cdot m^{-1}$ ).

$T\Delta S^{config}$ : Terme d'entropie configurationnelle.

$\gamma$  : Tension interfaciale ( $N \cdot m^{-1}$ )

$\gamma \Delta A$  : L'aire interfaciale

**E** : Elasticité de Gibbs

$\tau_{def}$ : Le temps de déformation

$\tau_{ads}$  : Le temps d'adsorption

$\tau_{col}$ : Le temps moyen s'écoulant entre deux collisions

**d** : Diamètre critique de la gouttelette

**rpm** : Rotation par minute

**ES** : L'extrait sec

$\eta$  : Viscosité

**D** : La densité

**cPs** : Cent poise

**Ps** : poise

**S** : Seconde



## Liste des figures

<b>Figure I.1:</b> Schéma simplifié d'une molécule de tensioactif.....	<b>03</b>
<b>Figure I.2:</b> Tensioactif anionique.....	<b>03</b>
<b>Figure I.3:</b> Tensioactif cationique.....	<b>04</b>
<b>Figure I.4:</b> Condensation d'alcools gras et d'oxyde d'éthylène.....	<b>05</b>
<b>Figure I.5:</b> Tension superficielle en fonction Log de la concentration en tensioactifs.....	<b>06</b>
<b>Figure I.6:</b> Adsorption de tensioactifs anioniques à l'interface eau-air.....	<b>06</b>
<b>Figure I.7:</b> Types de micelles.....	<b>08</b>
<b>Figure I.8:</b> Structures des agrégats.....	<b>08</b>
<b>Figure I.9:</b> Variation des propriétés physiques en fonction de la concentration en Tensioactif autour de la CMC.....	<b>09</b>
<b>Figure I.10:</b> Point de Krafft.....	<b>11</b>
<b>Figure I.11:</b> point de trouble.....	<b>12</b>
<b>Figure I.12:</b> Voie de synthèse des tensioactifs synthétiques.....	<b>13</b>
<b>Figure II.1:</b> Différent type d'émulsion.....	<b>15</b>
<b>Figure III.1:</b> Différentes étapes de la fabrication d'une peinture.....	<b>37</b>
<b>Figure IV.1:</b> Dispositif de préparation de mono-glycéride.....	<b>39</b>
<b>Figure IV.2:</b> Disperseur « 25 CH » à trois vitesses.....	<b>41</b>
<b>Figure IV.3:</b> Etuve thermostatique.....	<b>45</b>
<b>Figure IV.4 :</b> Balance analytique.....	<b>45</b>
<b>Figure IV.5:</b> Dessiccateur.....	<b>45</b>
<b>Figure IV.6:</b> Viscosimètre« Brookfield ».....	<b>47</b>
<b>Figure IV.7:</b> Thermomètre.....	<b>47</b>
<b>Figure IV.8:</b> Viscosimètre « coupes Ford » .....	<b>48</b>
<b>Figure IV.9:</b> Thermomètre.....	<b>48</b>

## Liste des tableaux

<b>Tableau II.1:</b> Classification des émulsifiants selon <b>H.L.B</b> d'après <b>GRIFFIN</b> .....	18
<b>Tableau II.2:</b> Principaux secteurs d'application utilisant des émulsions.....	19
<b>Tableau IV.1:</b> Formulation de l'émulsifiant ENAP.....	38
<b>Tableau IV.2:</b> Formulation de l'émulsion à base de l'émulsifiant ENAP.....	39
<b>Tableau IV.3:</b> Formulation de l'émulsion à base de l'émulsifiant ENAP en présence de Dextrine.....	40
<b>Tableau IV.4:</b> Formulation de peinture à base de l'émulsion ENAP.....	41
<b>Tableau IV.5:</b> Formulation de peinture à base de l'émulsion ENAP (dextrine).....	42
<b>Tableau IV.6:</b> Formulation de l'émulsion LORAMA.....	43
<b>Tableau IV.7:</b> Formulation de peinture glylac 2000 blanc version LORAMA.....	44
<b>Tableau V.1:</b> Résultats de l'extrait sec pour différents produits.....	50
<b>Tableau V.2:</b> Résultats de la viscosité pour différents émulsions.....	52
<b>Tableau V.3:</b> Résultats de la viscosité pour différentes peintures.....	53
<b>Tableau V.4:</b> Résultats de la densité pour différents produits.....	54

Introduction

Générale

## **Introduction Générale**

Une peinture est une préparation fluide qui peut être liquide ou pâteuse, qui s'étale en couche mince sur toutes sortes de matériaux appelés subjectiles. Après séchage ou réticulation un revêtement mince ou film, adhérent et résistant jouant un rôle protecteur et/ou décoratif, est formé.

Sur l'ensemble des peintures, celles en solvants sont les plus communes et les plus utilisées. Près de la moitié des peintures employées en milieu industriel fait partie de cette catégorie, la seconde moitié comprenant les peintures en phase aqueuse et les peintures en poudre. La politique actuelle de réduction des émissions de solvants dans l'atmosphère défavorise le développement de cette catégorie de peinture, au profit notamment des peintures en poudre ou des peintures en phase aqueuse avec une quantité moindre de solvant.

Cependant, elles peuvent, dans certains cas, apporter des qualités au film formé telles que les performances mécaniques ou résistance chimique, qu'on ne peut atteindre avec les autres catégories.

Du côté économique, il est possible de modifier le type de solvant, c'est le cas de la peinture à émulsion qui utilise l'eau comme solvant au lieu du xylène (peinture acrylique). Grâce à cette modification, la peinture à émulsion présente un phénomène d'émulsion entre la phase aqueuse et celle huileuse. La présence de ces deux phases met en existence un problème de miscibilité et de stabilité.

Dans notre travail on essayé d'émulsionner les deux phases (eau et huile) en utilisant différents émulsifiants tels que la mono-glycérade, le polysaccharide et la dextrine. L'objectif de cette expérience est d'obtenir une peinture stable sans aucune séparation des phases, inodore et à une viscosité adéquate pour donner un bon film.

Ce manuscrit comporte cinq chapitres, le premier présente les classifications et les propriétés des tensioactifs ainsi que la voie de synthèse des tensioactifs synthétiques.

Le deuxième chapitre concerne le procédé d'émulsification, telle que l'émulsion et leurs caractérisations, classifications, compositions,...etc.

Le troisième chapitre présente les différents types de peinture et leurs processus de fabrication.

Le quatrième chapitre énumère les différentes méthodes expérimentales utilisées dans le présent travail de recherche. Le dernier chapitre comporte les résultats obtenus au cours ainsi que leurs interprétations.

# Chapitre I

## Les

# Tensioactifs

## I.1 Généralité sur les tensioactifs :

Les tensioactifs sont très couramment associés dans les formulations industrielles de manière à tirer profit de leurs propriétés caractéristiques individuelles. Bien souvent, les molécules amphiphiles apportent leurs propriétés d'adsorption aux interfaces. Leur présence a des effets spectaculaires: les énergies inter-faciales sont abaissées, l'écoulement des liquides au contact des interfaces peut être bloqué, et les interactions entre interfaces peuvent changer de nature.

Les tensioactifs ont de telles propriétés qu'ils sont susceptibles d'être utilisés dans plusieurs opérations et procédés. Au cours de ces dernières années, le but d'un grand nombre de recherches a été de comprendre leur rôle dans plusieurs procédés chimiques et opérations de Génie Chimique.

Le mot « amphiphile » est utilisé pour désigner une molécule qui possède des affinités pour deux milieux incompatibles. Une molécule amphiphile est ainsi formée de plusieurs groupes chimiques, dont certains se mélangent spontanément avec les molécules d'un des milieux, mais pas avec celles de l'autre, tandis que les autres groupes de la même molécule ont le comportement inverse. Dans la plupart des cas, l'un des milieux est l'eau ou une solution aqueuse, et l'autre est un liquide apolaire comme une huile hydrocarbonée.

Les molécules amphiphiles tendent à se localiser aux interfaces entre deux liquides, ou bien à la surface libre d'un liquide. Leur présence a des effets spectaculaires : les énergies inter-faciales sont abaissées, l'écoulement des liquides au contact des interfaces peut être bloqué, et les interactions entre interfaces peuvent changer de nature. A cause de ces effets, les molécules, qui tendent à se localiser aux interfaces, sont aussi appelées tensioactifs. Les dénominations « amphiphiles » et « tensioactifs » recouvrent la même réalité physique, toute molécule amphiphile étant capable de s'adsorber aux interfaces entre les liquides pour lesquels elle a de fortes affinités. [1]

## I.2 Les tensioactifs :

Les tensioactifs sont des molécules organiques amphiphiles, comportant deux parties bien distinctes : une tête polaire hydrophile, qui présente une forte affinité pour les molécules d'eau et une queue apolaire hydrophobe (lipophile), que les molécules d'eau ont plutôt tendance à fuir (Figure I.1). La tête hydrophile est généralement constituée d'un ion ou d'un groupement possédant un moment dipolaire et la queue hydrophobe d'une ou de plusieurs chaînes aliphatiques. Lorsqu'elles se trouvent à l'interface eau-air, les molécules amphiphiles ont tendance à diriger leur tête hydrophile vers l'eau et leur queue hydrophobe vers l'air, ce qui a pour conséquence de modifier l'énergie de l'interface.

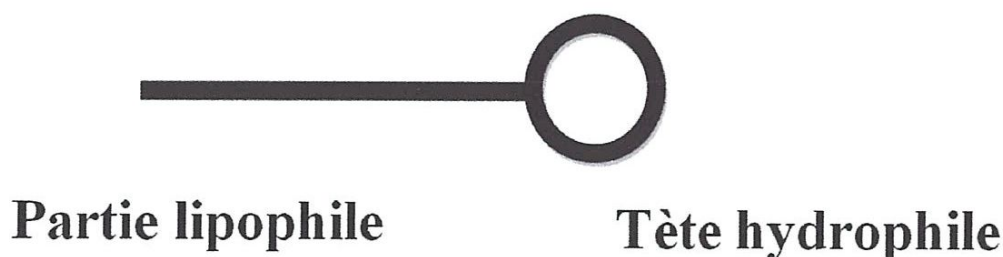


Figure I.1 : Schéma simplifié d'une molécule de tensioactif

### I.3 Classification :

Du point de vue commercial les tensioactifs sont classés suivant leur application.

Toutefois, on constate que beaucoup de tensioactifs sont susceptibles d'être utilisés dans plusieurs applications différentes, ce qui provoque des confusions.

On est donc amené à classer les tensioactifs d'après la structure de leur molécule, ou plus exactement d'après le type de dissociation qu'ils subissent dans l'eau.

#### I.3.1 Les tensioactifs anioniques :

Les tensioactifs anioniques se dissocient en un anion et un cation, qui est en général un métal alcalin ou un ammonium quaternaire. Dans cette catégorie, on trouve des détergents synthétiques comme les alkylbenzènesulfonates, les savons tels que les sels de sodium d'acides gras, des agents moussants comme le lauryl sulfate, des humectants du type sulfosuccinate, des dispersants du type lignosulfonate, etc.

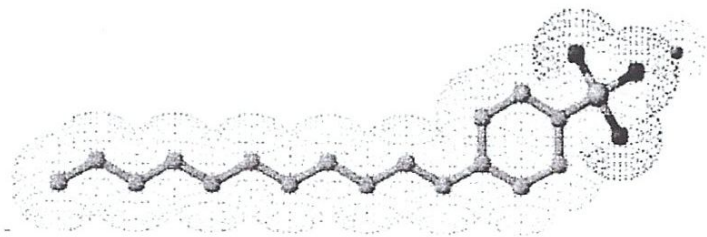


Figure I.2 : Tensioactif anionique

#### I.3.2 Les tensioactifs cationiques :

Les tensioactifs cationiques se dissocient en solution aqueuse en un cation organique et un anion, généralement du type halogénure. La grande majorité de ces tensioactifs sont des composés azotés de type sel d'amine grasse ou d'ammonium quaternaire. En raison de leur toxicité, ces tensioactifs ne sont utilisés que dans des applications particulières qui font appel à leurs propriétés

bactéricides, ou à leur capacité de s'adsorber facilement sur des substrats, biologiques ou inertes, possédant une charge négative.

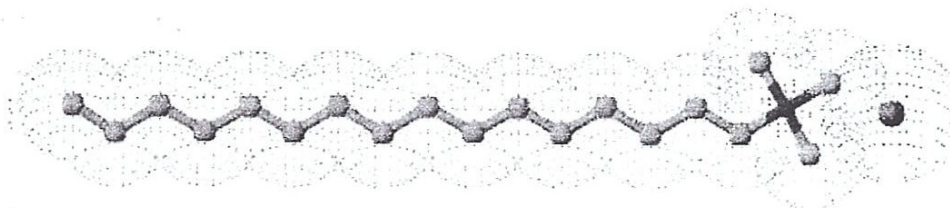


Figure I.3 : Tensioactif cationique

### I.3.3 Les tensioactifs zwitterioniques :

La combinaison dans une même molécule, des deux caractères anionique et cationique produit un tensioactif appelé zwitterionique ou amphotère, comme les aminoacides, les bétaïnes ou les phospholipides. Dans la plupart des cas, c'est le pH qui détermine le caractère dominant, du fait qu'il favorise l'une ou l'autre des dissociations possibles : anionique à pH alcalin, cationique à pH acide. Près de leur point isoélectrique, ils sont réellement amphotères, c'est-à-dire qu'ils possèdent les deux charges à la fois, et présentent souvent un minimum d'activité superficielle.

### I.3.4 Les tensioactifs non ioniques :

D'autres catégories d'amphiphiles ont récemment pris beaucoup d'importance dans les applications domestiques et industrielles : ce sont les différentes familles de tensioactifs non ioniques. Le plus souvent, la partie hydrophobe de la molécule est encore une chaîne hydrocarbonée,  $CH_3(CH_2)_n$ , et la partie hydrophile est une chaîne oxyéthylénée,  $-CH_2CH_2O-$ .

La solubilité dans l'eau des chaînes oxyéthylénées est due aux dipôles localisés près des atomes d'oxygène. Les caractéristiques de cette solubilité sont surprenantes et un peu mystérieuses : d'une part, les chaînes homologues oxyméthylène  $(CH_2O)_n$  et oxytriméthylène  $(CH_2CH_2CH_2O)_n$  ne sont pas solubles dans l'eau ; d'autre part, les chaînes oxyéthylènes sont miscibles avec l'eau en toutes proportions à basse température, mais elles deviennent non miscibles à température élevée.

Les groupes hydrophiles peuvent également être des sucres (alkylpolyglucosides), ou des dérivés du glycérol. Ces tensioactifs sont plus coûteux que les tensioactifs oxyéthylénés, mais ils sont néanmoins recherchés pour leur bonne biodégradabilité et leur efficacité supérieure dans la formation d'émulsions et des mousses.



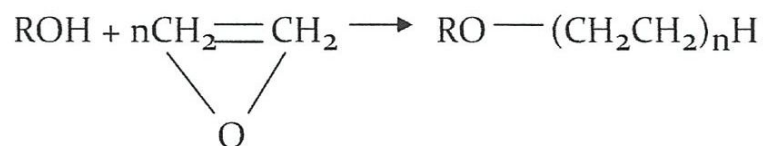


Figure I.4 : Condensation d'alcools gras et d'oxyde d'éthylène

#### I.4 Propriétés des agents tensioactifs :

Les propriétés essentielles des tensioactifs qui permettent de comprendre les phénomènes observés et qui déterminent leurs domaines d'application sont :

- l'adsorption aux interfaces qui provoque une diminution des tensions interfaciales. Cette propriété est responsable des phénomènes de mouillage, de dispersion, de détergence et d'émulsification ;
- l'auto-association en solution (ex : micellisation) qui gouverne les propriétés de solubilisation et de micro-émulsification.

##### I.4.1 Tension superficielle :

L'origine de la tension superficielle réside dans la distribution anisotrope des forces d'attraction subies par les molécules d'un liquide à sa surface de contact avec l'air. Au sein du liquide (pur), toute molécule est soumise de la part des autres à des forces attractives dont la résultante est nulle.

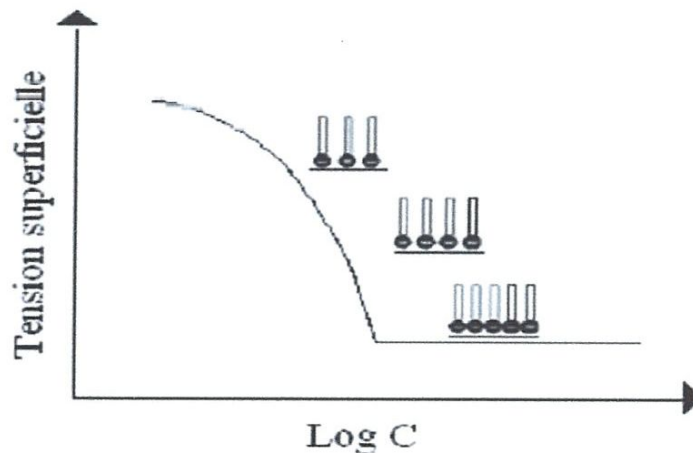
En revanche, une molécule à la surface subit une force d'attraction nette dirigée vers l'intérieur du liquide puisque les forces d'attraction de la part des molécules d'air sont négligeables. La surface de contact entre l'air et l'eau est donc réduite à son minimum. À l'inverse, augmenter l'aire de la surface de contact (interface) nécessite l'application d'une force et la réalisation d'un travail proportionnel à l'accroissement de surface visé. De ce fait, la tension superficielle se traduit par l'augmentation de l'énergie du système lorsqu'une molécule est déplacée du volume vers la surface et voit son nombre de premiers voisins diminuer.

Si des molécules tensioactives sont introduites dans une solution aqueuse, elles vont s'adsorber à l'interface air-liquide pour réduire le contact entre leur partie hydrophobe et l'eau tout en conservant leur partie hydrophile en solution. En conséquence, certaines molécules d'eau à l'interface vont être remplacées par des molécules de tensioactif ce qui va conduire à une réduction de la tension superficielle. Cette diminution de tension superficielle facilite de nombreux phénomènes tels que la formation de mousse, d'émulsion, le mouillage d'une surface, etc. Plus généralement, la diminution

de la tension superficielle favorise l'affinité des deux phases non miscibles et la dispersion de l'une dans l'autre.

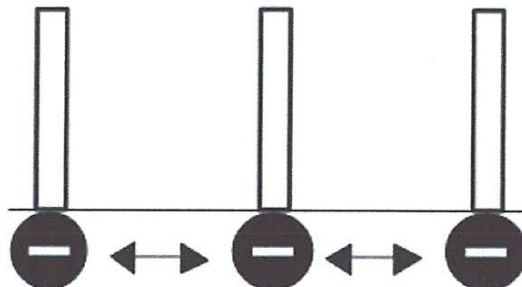
#### I.4.2 Adsorption aux interfaces :

Les molécules de tensioactifs ont tendance à se concentrer aux interfaces et à s'orienter de façon à augmenter les interactions attractives (partie hydrophile/eau et partie lipophile/phase lipophile). Ce phénomène d'adsorption du tensioactif provoque une diminution de la tension superficielle ou de la tension interfaciale jusqu'à ce que l'interface soit saturée, comme le montre la figure I.5.



**Figure I.5 :** Tension superficielle en fonction du Log de la concentration en tensioactifs.

L'adsorption des tensioactifs à l'interface sera déterminée par les interactions qui existent entre eux (Figure I.6). Les tensioactifs ioniques se repoussent entre eux, défavorisant leur proximité; en contrepartie les molécules de tensioactifs non ioniques s'adsorberont de façon plus rapprochée que les molécules de tensioactifs ioniques car elles ne présentent pas de répulsions électriques. La conformation des molécules de tensioactifs non ioniques est limitée par l'hydratation autour de leur tête polaire.



**Figure I.6 :** Adsorption de tensioactifs anioniques à l'interface eau-air.

### I.4.3 Micellisation :

La plupart des propriétés de tensioactifs se comprennent bien, de manière qualitative, à partir du caractère amphiphile des molécules.

En revanche, il existe une propriété qui n'est pas explicable simplement à ce stade : c'est la capacité des liquides comme l'eau ou l'huile à solubiliser et à transporter des quantités importantes de molécules amphiphiles. Cette solubilité des molécules amphiphiles ne se comprend que par la formation, en solution, de petits agrégats qu'on appelle micelles.

Les micelles sont de petits assemblages de molécules amphiphiles qui mettent leurs chaînes hydrocarbonées à l'abri de l'eau, tout en gardant leurs groupes polaires en surface de l'assemblage, immergés dans l'eau. Nous pouvons les décrire comme de petits morceaux d'interface, enroulés sur eux-mêmes.

On note la formation de micelles dans les solutions de molécules amphiphiles (dans l'eau ou dans l'huile) lorsque la concentration en molécules dissoutes dépasse un certain seuil, appelé concentration micellaire critique (CMC). Au-delà de la CMC en effet, l'association des molécules amphiphiles se traduit par des changements importants dans le comportement des solutions.

Il existe deux types de micelles (Figure I.7) : les micelles directes et les micelles inverses. Les premières sont arrangées de telle sorte que les groupes polaires sont au contact de l'eau et que les chaînes hydrocarbonées restent isolées dans l'agrégat pour s'échapper d'une ambiance polaire défavorable. Dans le cas de micelles inverses leur partie hydrocarbonée est dirigée vers l'huile et les groupes polaires sont en contact avec l'eau. Cela explique la capacité des solutions micellaires à solubiliser diverses substances par ailleurs insolubles dans l'eau.

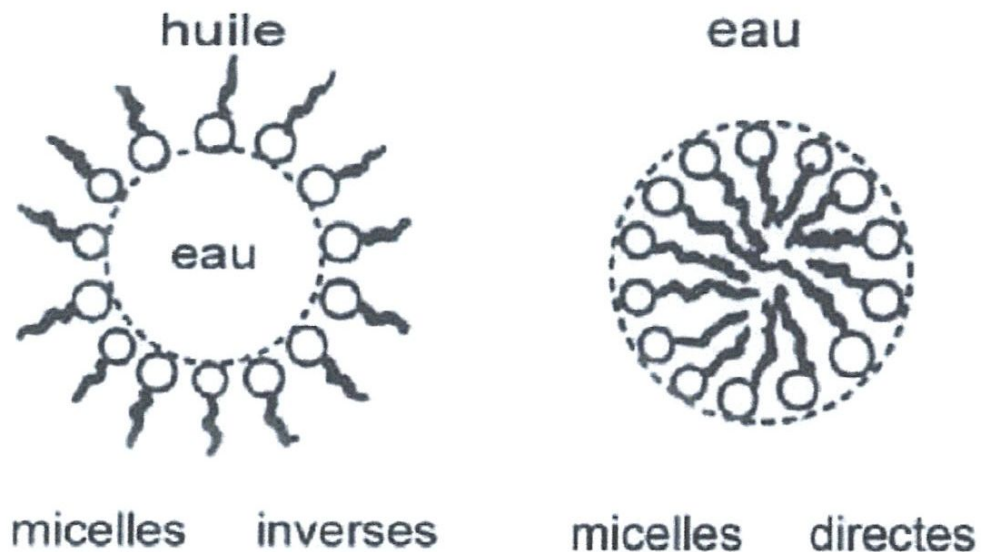


Figure I.7: Types de micelles.

Selon la géométrie des molécules amphiphiles (structure de la chaîne hydrophobe, taille de la tête hydrophile par rapport à celle de la chaîne hydrophobe) et les propriétés physico-chimiques de la solution (concentration en sels, pH, température, etc.) les micelles peuvent adopter différentes formes (Figure I.8).

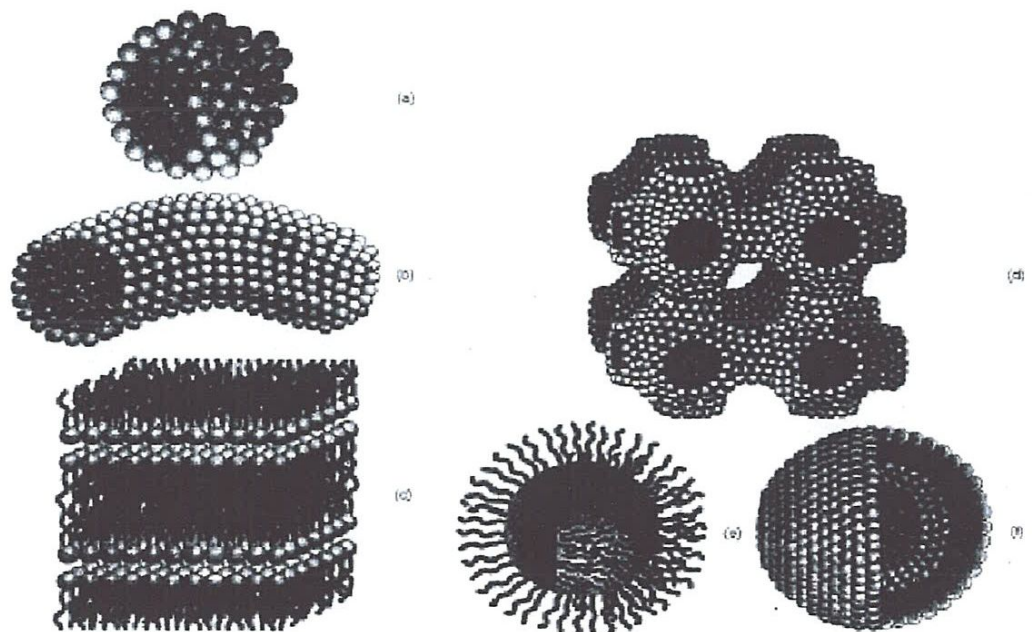


Figure I.8 : Structures des agrégats (a) micelles sphériques ; (b) micelles cylindriques ; (c) bicouche plane ; (d) structure cubique; (e) micelles inverses ; (f) vésicule sphérique.

#### I.4.4 Concentration micellaire critique :

Les nombreuses applications des tensioactifs reposent, en partie, sur leur capacité à former des micelles. La concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'auto-associe sous forme micellaire en solution aqueuse est dénommée concentration micellaire critique (CMC). Cette formation est régie par la loi d'action de masse et met en jeu des forces antagonistes d'origines diverses. Elle entraîne une variation brusque des propriétés physico-chimiques du système, qui se traduit par des changements de pente rapides dans les courbes de variation de ces propriétés (Figure I.9).

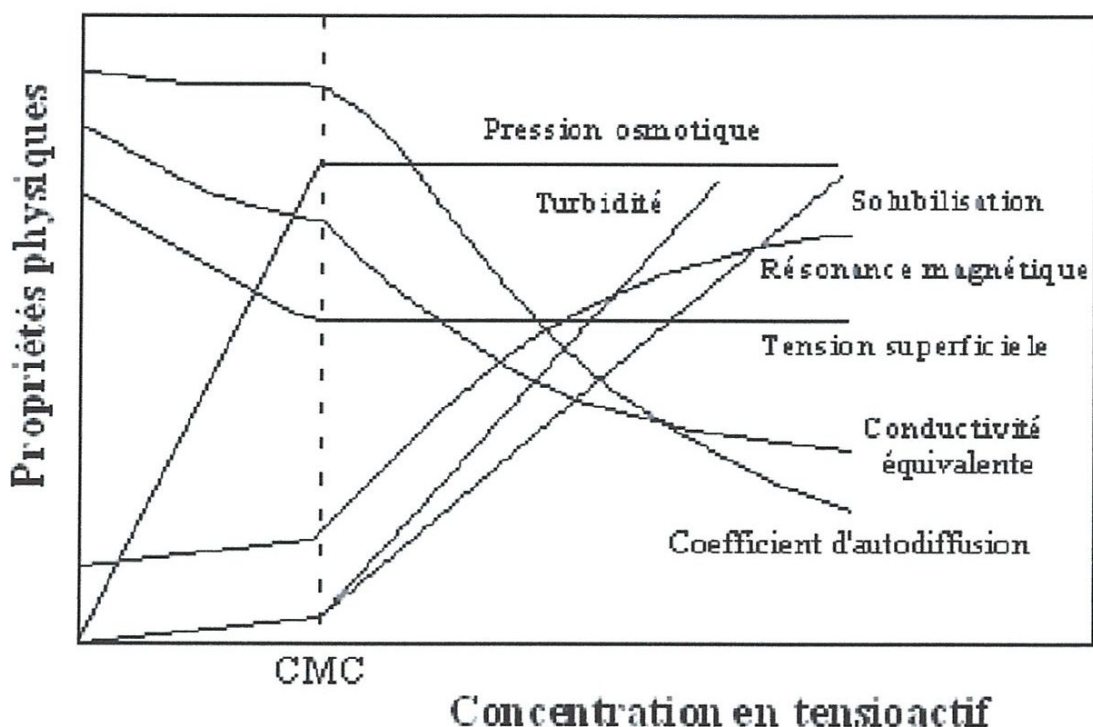


Figure I.9 : Variation des propriétés physiques en fonction de la concentration en tensioactif autour de la CMC.

La valeur de la concentration micellaire critique est une caractéristique du tensioactif : elle dépend de la nature chimique du tensioactif (longueur de la chaîne lipophile, nature de la tête polaire) mais également de facteurs externes tels que la concentration en électrolytes ou la température.

### I.4.5 Solubilité :

Lorsqu'elle a lieu, la formation de micelles permet de rendre plus favorable la dissolution dans l'eau des amphiphiles, en réduisant l'aire de contact entre les chaînes hydrocarbonées et l'eau. Effectivement, on constate que les solubilités sont parfois extraordinairement élevées.

En ce qui concerne la variation de la solubilité des tensioactifs dans l'eau avec la température, deux cas particuliers doivent être mentionnés :

- La solubilité dans l'eau des tensioactifs ioniques croît brusquement à partir d'une certaine température appelée point de Krafft ou température critique de micellisation.

La connaissance du **point de Krafft** est souvent nécessaire et, dans la plupart des applications, il est indispensable de choisir un tensioactif dont le point de Krafft est inférieur à la température d'utilisation.

- La solubilité dans l'eau des tensioactifs non ioniques polyéthoxylés diminue lorsque la température augmente. La température à partir de laquelle une solution de concentration donnée en tensioactif polyéthoxylé décante est appelée **point de trouble**.

La valeur du point de trouble croît avec le nombre de motifs éthoxylés. En règle générale, les tensioactifs non ioniques polyéthoxylés présentent une activité de surface maximale aux environs du point de trouble.

#### a- Point de Krafft :

En ce qui concerne les tensioactifs ioniques, à partir d'une certaine valeur de la température, la courbe de solubilité augmente de manière quasi-exponentielle et seulement à partir de cette valeur, dénommée point de Krafft, le procédé de micellisation est alors initié. Le point de Krafft correspond à l'intersection de la courbe de solubilité et de la courbe de CMC.

En dessous du point de Krafft et à faible concentration en tensioactif, nous pouvons trouver des solutions de monomères, aux concentrations plus élevées, le tensioactif précipite sous forme de cristaux hydratés et dès lors, il n'y a pas formation de micelles. Au-dessus du point de Krafft et à une faible concentration en tensioactif, on peut trouver des solutions de monomères mais à une concentration plus élevée, il y aura formation de micelles, comme le montre la figure I.10.

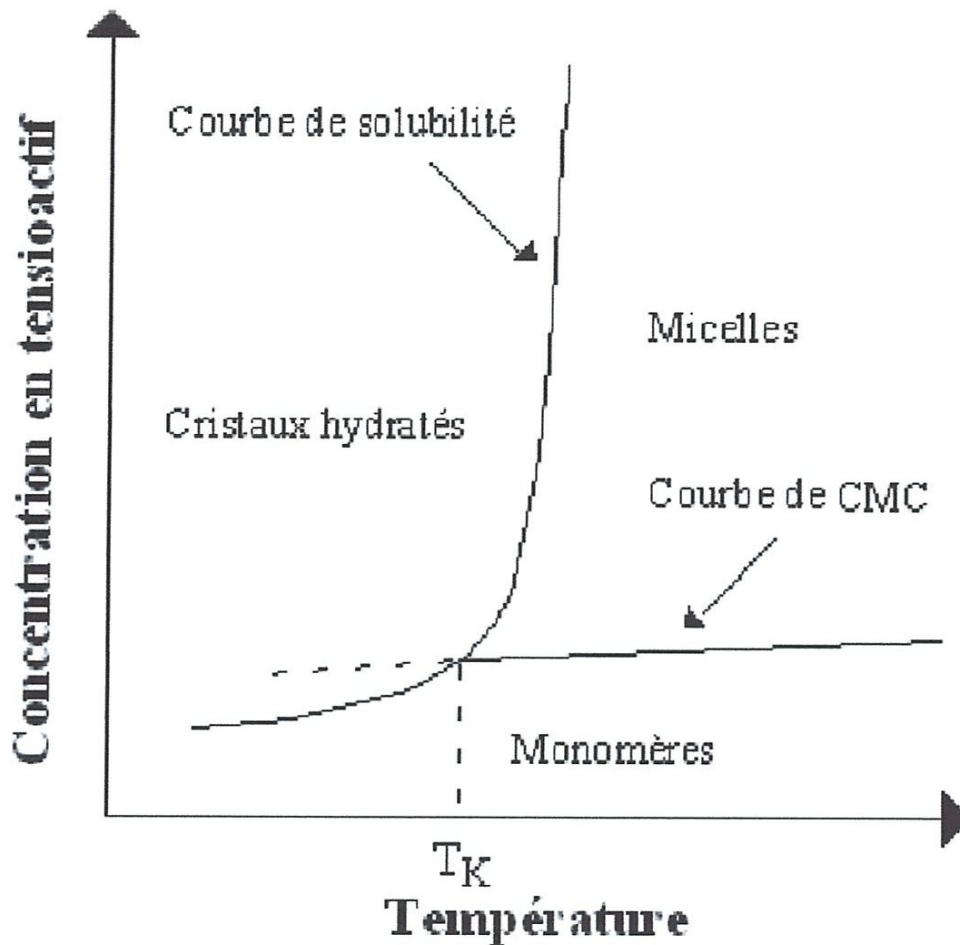


Figure I.10 : Point de Krafft.

**b- Point de trouble :**

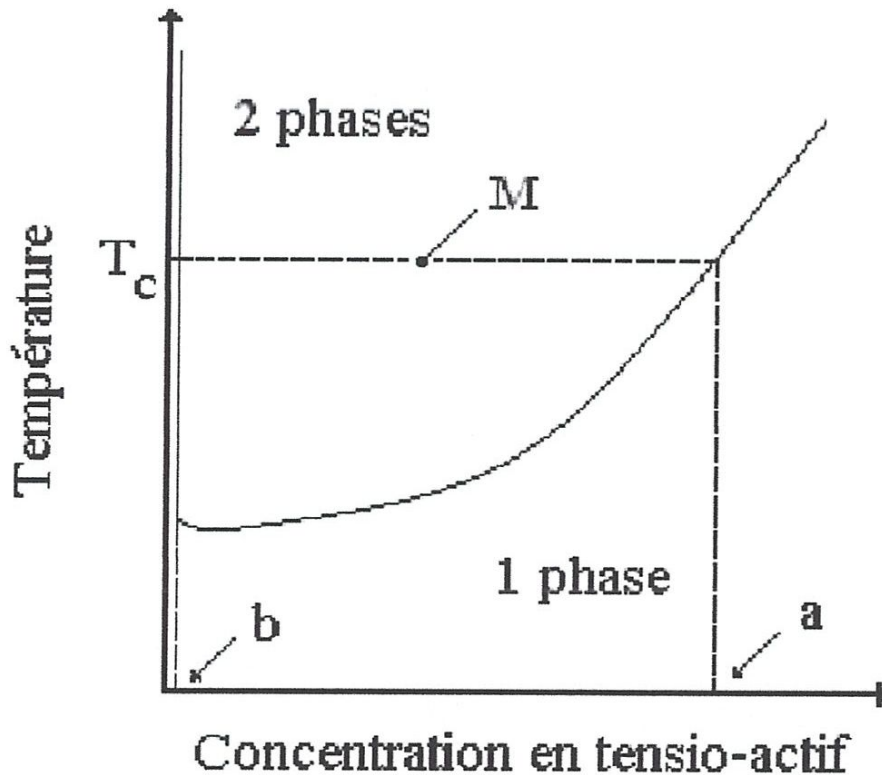
Les composés non ioniques polyéthoxylés présentent assez souvent, selon leur structure, un point de trouble en solution dans l'eau, en particulier lorsque le nombre de molécules d'oxyde d'éthylène fixé est insuffisant pour contrebalancer l'enchaînement hydrocarboné auquel elles sont liées. Quand la température augmente et que les forces de liaison avec l'eau diminuent, la majeure partie du tensioactif, demeurant cependant hydraté, se sépare de sa solution ce qui provoque un trouble. La taille des micelles augmente rapidement avec la température. La température à laquelle la solution devient trouble est dénommée température de trouble et celle-ci est fonction de la concentration en amphiphile.

Le point de trouble correspond à la température minimale à partir de laquelle les solutions micellaires se séparent en deux phases (Figure I.11). Les molécules de tensioactif s'associent pour former une phase concentrée en tensioactif, appelée « coacervat » (du latin *coacervo* s'entasser les

uns sur les autres), qui est en équilibre avec une autre phase aqueuse à faible concentration en tensioactif, appelée phase diluée, où la concentration est de l'ordre de la CMC.

En règle générale, plus le nombre de molécules d'oxyde d'éthylène liées à la chaîne hydrophobe croît, plus le point de trouble du composé non ionique augmente.

De même, dans une série donnée, plus le nombre de carbones de la chaîne hydrophobe n'augmente, plus le point de trouble baisse (cas des alcools gras éthoxylés, par exemple). [2]



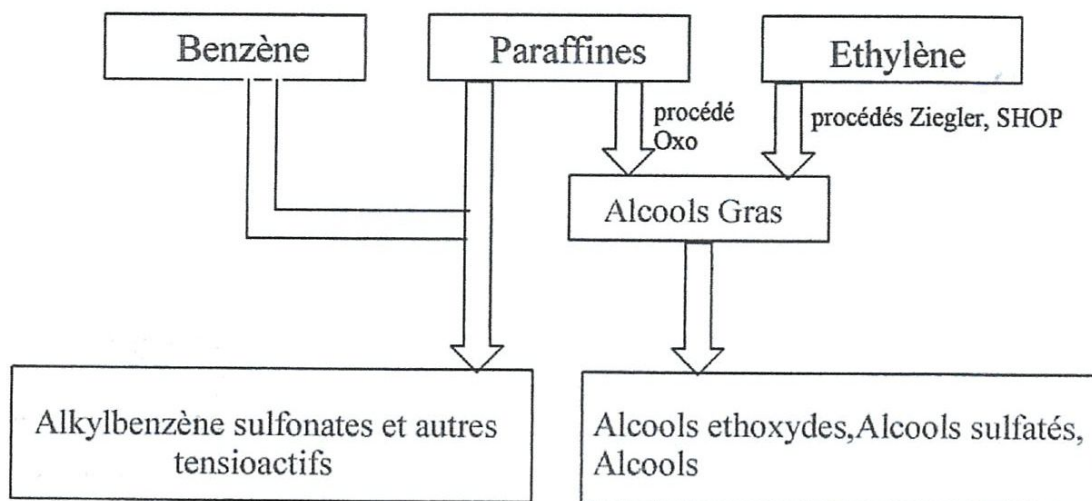
**Figure I.11 :** point de trouble  
**a :** est le coacervat et **b :** la phase diluée.

### I.5 La voie de production des tensioactifs synthétiques:

Les tensioactifs sont fabriqués à partir des produits de base tels que l'éthylène, le propylène, les benzènes et les paraffines comme illustré sur la figure I.12. La chaîne carbonée lipophile peut être synthétisée à partir d'éthylène via les procédés SHOP (Shell's Higher Olefin Process) et Ziegler, ou bien être obtenue directement à partir d'oléfines linéaires extraites des paraffines via le procédé Oxo.



Ainsi sont obtenus majoritairement les alcools gras à chaîne moyenne (12 et 14 atomes de carbone). Pour former le tensioactif, un groupement hydrophile, sulfate, sulfonates ou éthoxylat, est ensuite greffé.



**Figure I.12 :** Voie de synthèse des tensioactifs synthétiques.

Les alkylbenzènes sulfonates sont les tensioactifs les plus utilisés, à raison d'environ 50 % de la production totale. Les tensioactifs issus d'alcools gras représentent également une part importante (environ 40 %). Les alcools gras, un constituant intermédiaire chimique, sont également synthétisés à partir d'huiles végétales. [1]

# 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). Après quelques rappels sur la formulation et la caractérisation d'émulsions dans le précédent chapitre, 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.

## II.2 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).

### II.2.1 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 ( $h^E < 0$ ), ou bien la valeur faiblement positive de  $h^E$  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.

**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.

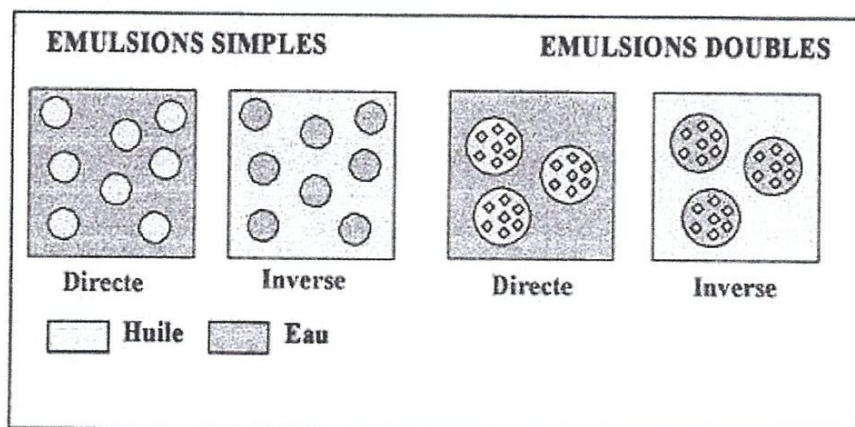


Figure II.1 : Différent type d'émulsion.

### II.2.2 Composition :

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

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.

Une forme est l'amylose, polymère linéaire de masse moléculaire allant de 100 à 150000, l'autre est l'amylopectine macromolécule ramifiée, a poids moléculaire beaucoup plus élevé pouvant atteindre  $10^6$ .

Cette dernière forme donne des solutions 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. [3]

### II.2.2.1 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. Par exemple dans l'industrie alimentaire, deux types de produits peuvent être utilisés pour stabiliser les émulsions:

\* *Les émulsifiants à interface: mono et di-glycérides d'acide gras.*

\* *Les texturants: amidon de maïs, polysaccharide (carraghénanes).*

### II.2.2.2 La détermination de hydrophile-lipophile-balance 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:

$$\text{H.L.B} = 20(1-S/A)$$

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:

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

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:

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

<i>Application</i>	<i>Gamme de H.L.B</i>
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:

$$\mathbf{H.L.B} = 7 + \sum (\mathbf{V.G.H}) - \sum (\mathbf{V.G.L})$$

**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.2.3 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).

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.

**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) $\approx 20 \mu\text{m}$ Mayonnaise (très faible volume de phase aqueuse continue et tensioactifs : lécithines du jaune d'œuf) : H/E, $d_m = 3$ à $100 \mu\text{m}$ selon nature de l'émulsifieur et vitesse d'agitation.
Cosmétique	Shampoings (phase huileuse : alcools gras $C_{16}$ - $C_{40}$ , huile de ricin hydrogénée, dérivés de la lanoline...), crèmes, lotions.
Produits d'entretien	Cires nettoyantes
Pharmacie, médecine	Pommades, crèmes, lotions, vaccins, etc.
Biotechnologie, traitement	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.2.4 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 (figure II.1).

#### **II.2.4.1 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.

#### **II.2.4.2 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 (ch. II §II.3.1.2) 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.

##### **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.

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.2.4.3 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  $\phi$  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, (ch. II § II.2.5.1). 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  $\zeta$ , 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.

### **II.2.5 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.

#### **II.2.5.1 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 infaillible : la phase continue est celle dans laquelle l'émulsifiant est le plus soluble.

### **II.2.5.2 Taille des gouttes et distribution de taille des gouttes :**

#### **A- Notion de diamètre moyen :**

On sait maintenant réaliser des émulsions monodispersées, soit par un procédé voisin de la cristallisation fractionnée, soit par cisaillement d'une émulsion grossière polydispersée en milieu viscoélastique. Mais, en général, dans une émulsion, les gouttelettes de phase dispersée n'ont pas une taille unique. Pour caractériser une émulsion il est donc nécessaire de déterminer la distribution de taille des gouttes (DTG).

Cependant, on préfère souvent choisir une seule valeur représentative : le diamètre moyen. À partir de la DTG, il est possible de définir plusieurs moyennes.

#### **B- Détermination expérimentale :**

La taille moyenne des gouttes ainsi que la distribution de taille des gouttes (histogramme de répartition des diamètres de gouttes, DTG) sont accessibles à l'aide de différentes techniques instrumentales telles que la granulométrie laser ou la microscopie. Deux émulsions de même composition peuvent avoir des comportements différents dus à leurs DTG. L'analyse granulométrique peut expliquer le comportement rhéologique et la stabilité d'une émulsion. L'inconvénient majeur de cette technique d'analyse, utilisant la diffraction de la lumière, est la nécessité d'une dilution par la phase continue (on suppose que la taille des gouttes et la DTG de l'émulsion restent les mêmes après dilution, ce qui constitue une hypothèse parfois hardie). En revanche, le granulomètre à ultrasons (UltraSizer SV de Malvern) permet de travailler directement sur l'émulsion, même concentrée, à condition toutefois que l'on dispose de plusieurs centaines de millilitres d'échantillon, ce qui peut être prohibitif. Signalons en outre que le Turbiscan MA2000 (Formulation), et surtout le Turbiscan « on-line », qui mesurent l'intensité rétrodiffusée par un milieu dispersé, peuvent fournir une valeur du diamètre moyen des gouttelettes d'une émulsion concentrée.

### C- Modèles de distribution et Corrélations :

Les principales corrélations permettant le calcul du diamètre moyen des gouttes dans les systèmes liquide-liquide agités ont déjà fait l'objet d'une mise au point.

#### II.2.5.3 Viscosité :

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

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

### II.3 Mécanismes intervenant au cours de l'émulsification :

Si les mécanismes de l'émulsification ne sont pas encore parfaitement éclaircis, nous sommes loin du temps où un apothicaire anonyme affirmait qu'on devait toujours agiter une émulsion dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, dissuadant alors ses confrères de recruter des assistants gauchers. Les processus élémentaires d'émulsification comprennent au moins deux étapes : la formation de gouttes relativement grosses, incluant la formation initiale de films ou de cylindres fluides et leur rupture due à des instabilités de type Rayleigh-Taylor et/ou Kelvin-Helmholtz (ch II § II.3.2.2), puis la rupture de ces gouttes en objets plus petits.

#### II.3.1 Énergie mise en jeu :

Excepté dans certains cas où l'on observe une émulsification spontanée, l'obtention d'un mélange métastable, tel qu'un système comprenant au minimum de l'huile, de l'eau et un émulsifiant ; nécessite un apport extérieur d'énergie. L'un des paramètres importants qui permet de contrôler la qualité d'une émulsion est la distribution de taille des gouttes. Le plus difficile est de faire des gouttes suffisamment fines : le phénomène déterminant est donc la rupture des gouttes et il convient d'éviter le plus possible le phénomène de coalescence.

### II.3.1.1 Énergie libre superficielle :

L'état initial présentant une interface plane entre les deux liquides, la variation d'énergie libre due à la formation des gouttes (phénomène global intervenant dans le processus d'émulsification) s'exprime comme suit :

$$\Delta G^{form} = \gamma \Delta A - T \Delta S^{config}$$

Avec :  $\Delta A$  : variation d'aire interfaciale,  
 $\gamma$  : tension interfaciale ( $N \cdot m^{-1}$ ),  
 $T \Delta S^{config}$  : terme d'entropie configurationnelle.

Ce dernier terme ( $T \Delta S^{config}$ ) est positif (accroissement d'entropie par dispersion d'une des phases sous forme de gouttelettes) ; il est négligeable devant  $\gamma \Delta A$ , et le terme  $\Delta G^{form}$  est donc toujours positif. On retrouve le cas de l'émulsification spontanée pour une valeur critique (très faible) de la tension interfaciale. ( $\gamma = T \Delta S^{config} / \Delta A$ )

Dans la plupart des cas, les émulsions ne sont donc stables que cinétiquement. Dans la pratique, cette énergie nécessaire à la création d'interface ne représente

qu'une fraction négligeable de l'énergie mise en œuvre.

### II.3.1.2 Pression de Laplace :

Avant rupture, une goutte passe par une étape de déformation, à laquelle s'oppose l'énergie due à la pression de Laplace  $P_L$ . Cette dernière représente la différence de pression entre la partie convexe et la partie concave de l'interface de la goutte :

$$P_L = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

Avec :  $P_L$  : pression de Laplace (Pa),  
 $\gamma$  : Tension interfaciale ( $N \cdot m^{-1}$ )  
 $r_1$  et  $r_2$  : rayons de courbure principaux de la goutte (m).

## II.3.2 Mécanismes de formation de gouttes :

### II.3.2.1 Formation d'un film :

Le processus d'émulsification débute par la formation d'un film de ce qui deviendra la phase continue autour de la future phase dispersée. En l'absence d'émulsifiant, ce film est extrêmement instable. La grandeur physique importante ici est l'élasticité de Gibbs ou module de dilatation de surface, lié au gradient de tension interfaciale ( $E = d\gamma/d(\ln A)$ ).

Si le film est mince, la concentration en émulsifiant (par exemple : tensioactif) est déterminante : elle ne doit pas être trop faible sous peine d'épuisement rapide de sa présence dans le film. En revanche,

avec une quantité suffisante de tensioactif, la partie du film la plus mince ayant l'élasticité la plus élevée, elle présentera une plus grande résistance à l'étirement, ce qui entraîne une stabilisation.

### II.3.2.2 Rupture d'une interface plane :

Les principaux mécanismes connus amenant la rupture d'une interface plane sont la turbulence, les ondulations capillaires, les instabilités de Rayleigh-Taylor et de Kelvin-Helmholtz. En régime turbulent, des différences de pression générées par les tourbillons peuvent surpasser la pression de Laplace, d'autant plus que la tension interfaciale est plus faible.

D'autre part, une perturbation de l'interface peut provoquer l'apparition d'ondes capillaires, liées aux forces interfaciales : la viscosité du liquide et la présence de tensioactif favorisent leur amortissement, mais une valeur locale faible de «  $\gamma$  » peut augmenter l'amplitude de l'onde et amener la formation de gouttelettes.

L'instabilité de Rayleigh-Taylor se produit lorsque l'interface est accélérée perpendiculairement à son plan et dirigée de la phase légère vers la phase lourde : même pour «  $\gamma$  » très faible, ce type d'instabilité ne semble permettre que la formation de gouttes relativement grosses, ce qui laisse planer un doute sur sa contribution à l'émulsification. L'instabilité de Kelvin-Helmholtz, observée, quand les deux phases se déplacent à des vitesses différentes parallèlement à l'interface, est sensible à la viscosité et aux gradients de tension interfaciale. Il est probable que la formation des gouttes à partir d'une interface plane résulte d'une combinaison de tous ces mécanismes.

### II.3.3 Mécanismes de rupture de gouttes :

#### II.3.3.1 Forces visqueuses, forces inertielles :

La rupture des gouttes est principalement due au cisaillement.

Deux types de forces contribuent à la déformation et à la rupture des gouttelettes : les forces visqueuses qui génèrent des contraintes tangentielles ou perpendiculaires à la surface de la goutte et les forces inertielles qui génèrent des différences de pression. Les premières sont prédominantes en écoulement laminaire, tandis que les secondes interviennent majoritairement en écoulement turbulent, sans que l'on puisse pour autant négliger les forces visqueuses.

Au cours de l'émulsification, les phénomènes de rupture et de coalescence se déroulent simultanément. Au bout d'un temps suffisamment long, un équilibre dynamique s'établit entre ces phénomènes.

### II.3.3.2 Cavitation :

Ce phénomène intervient principalement dans les techniques d'émulsification par ultrasons (sonication), par utilisation d'un homogénéiseur haute pression et, à un moindre degré, par agitation mécanique vigoureuse (appareils à rotor-stator). La perturbation subie par le milieu induit en un point une alternance de compressions et de dépressions. Dans les zones de dépression, des bulles, stables ou transitoires, renfermant du gaz dissous et/ou de la vapeur de la phase continue, naissent à partir de nucleus (microbulles de gaz présentes dans le liquide ou à la surface de poussières ou de parois). Le seuil de cavitation dépend de la pureté du liquide ; il augmente avec la viscosité et la tension superficielle de celui-ci. Notons que la profondeur de pénétration du phénomène de cavitation dans le liquide est limitée.

Les bulles implosant près d'une interface (solide-liquide ou liquide-liquide) se déforment et génèrent un jet dont l'impact induit des effets mécaniques : érosion de la surface, cassure de l'interface, augmentation des transferts par mélange du liquide près de l'interface. Des effets thermiques résultent aussi de la compression quasi adiabatique des bulles lors de leur implosion : pression et température dans la bulle atteignent des valeurs très élevées qui engendrent la rupture de liaisons moléculaires et la formation de radicaux libres fortement réactifs.

Dans les systèmes soniques liquide-liquide, on considère la cavitation comme le mécanisme essentiel de dissipation de la puissance, responsable par conséquent de la rupture des gouttelettes.

Cette rupture semble d'ailleurs s'effectuer selon un processus analogue à celui mis en jeu en régime turbulent. La cavitation est partiellement supprimée par l'augmentation de la pression hydrostatique. La densité énergétique apparaît comme le paramètre clé : lorsque celle-ci est constante, on ne constate pas d'effet de la pression hydrostatique sur le résultat de l'émulsification, en particulier sur la taille des gouttes.

### II.3.4 Effet de l'émulsifiant :

Nous avons envisagé précédemment (§II.3.1) les paramètres énergétiques à considérer lors de la formation d'une émulsion (variation d'énergie libre superficielle ou énergie libre de formation, pression de Laplace, etc.). En fait, il est pratiquement impossible d'obtenir une émulsion stable à partir de deux liquides purs. Ce n'est qu'à très faible fraction volumique de phase dispersée que des émulsions H/E stables sans additif ont pu être obtenues (par sonication). Généralement, seule l'addition d'un ou de plusieurs émulsifiants (tensioactifs,



par exemple) permet d'augmenter la stabilité cinétique d'une émulsion de composition donnée.

#### II.3.4.1 Abaissement de la tension interfaciale :

Les émulsifiants efficaces abaissent la tension interfaciale «  $\gamma$  » eau/huile de 30-50 mN/m à quelques mN/m ou même à quelques  $\mu\text{N/m}$ , en présence d'un cotensioactif. Cela a pour effet, non seulement de diminuer l'énergie nécessaire pour accroître l'aire interfaciale «  $\gamma\Delta A$  », dont la contribution relative est négligeable, mais surtout de réduire l'énergie correspondant à la pression de Laplace ( $2\gamma/r$ ). Cependant de nombreux processus à l'œuvre dans l'émulsification prennent moins de 0,1ms, les propriétés superficielles dynamiques du système ne sont pas connues et, durant l'émulsification, la tension interfaciale effective est probablement à mi-chemin de «  $\gamma_0$  » (tension interfaciale initiale, c'est-à-dire au moment de la mise en contact des phases) et de «  $\gamma$  » à l'équilibre. Lorsque la quantité de tensioactif est insuffisante pour couvrir l'interface, «  $\gamma$  » est plus proche de «  $\gamma_0$  ».

Lors de l'utilisation de mélanges d'émulsifiants ou en présence d'impuretés, la couche adsorbée est enrichie en composés aux propriétés tensioactives les plus fortes. Cependant, lorsque l'aire interfaciale est élevée, les constituants minoritaires sont très vite épuisés. L'élasticité de Gibbs «  $E$  » décroît au cours de l'émulsification.

#### II.3.4.2 Gradients de tension interfaciale :

Un gradient de tension interfaciale prend naissance lors de l'écoulement du liquide le long de l'interface. La contrainte tangentielle –  $d\gamma/dz$  (par exemple  $10^4$  Pa) et la vitesse ne sont plus continues quand on traverse l'interface ; la circulation interne dans la goutte est gênée ou même empêchée, ce qui facilite la déformation et la rupture des gouttes. L'instabilité interfaciale facilite l'émulsification, de même que la distorsion de l'interface sous l'effet « Marangoni », tendant à déchirer les gouttes.

#### II.3.4.3 Taille des gouttelettes :

La valeur effective de la tension interfaciale durant la rupture des gouttelettes, mais non celle de «  $\gamma$  » à l'équilibre, affecte la taille de ces dernières.

Une augmentation de la concentration en émulsifiant provoque généralement une diminution de la taille des gouttelettes, mais le paramètre pertinent est la concentration résiduelle en émulsifiant dans la phase continue, rarement déterminée, et non sa concentration totale. De plus, les tensioactifs appartenant à différentes classes (anioniques, non ioniques, etc.), ou même à l'intérieur d'une classe

donnée, et, a fortiori, les cristaux liquides lyotropes, les polymères et les particules solides présentent des comportements spécifiques. Rappelons notamment que l'adsorption des polymères est pratiquement irréversible, et que les particules solides, comme les polymères, peuvent permettre la formation, et parfois la stabilisation, d'agrégats de gouttelettes.

#### II.3.4.4 Ralentissement de la coalescence :

Les émulsions relativement stables renferment une quantité de tensioactif bien supérieure à celle nécessaire pour tapisser l'interface. À condition que l'excès de tensioactif soit dissous dans la phase continue, la coalescence des nouvelles gouttes est ralentie grâce à la présence de ce tensioactif (effet Marangoni) qui réagit à la déplétion entre les gouttes. Au contraire, si le tensioactif est dans la phase dispersée, aucun gradient de tension interfaciale n'apparaît et l'écoulement ne se produit pas. Sa pourrait être l'explication de la vieille règle de Bancroft. Les films (multicouches) de cristaux liquides lamellaires et les polymères s'opposent à la coalescence du fait de la réduction des interactions attractives de Van der Waals entre gouttelettes. [3]

#### II.3.5 Aspects cinétiques :

##### II.3.5.1 Temps caractéristiques :

Trois temps caractéristiques sont impliqués dans le processus d'émulsification : le temps de déformation (ou de relaxation suivant une petite déformation de la gouttelette)  $\tau_{def}$ , le temps d'adsorption  $\tau_{ads}$ , nécessaire au transport du tensioactif (par convection) vers la nouvelle interface et le temps moyen s'écoulant entre deux collisions  $\tau_{col}$ .

$\tau_{def}$  est généralement de l'ordre de **0,01 à 0,1 ms**, excepté pour de grosses gouttes ( $r \approx 1$  mm) en régime turbulent, où il peut atteindre **10 ms**.

$\tau_{ads}$  augmente de  $10^{-4}$  ms en écoulement laminaire à **0,5 ms** en écoulement turbulent pour de grosses gouttes, et de 0,1 ms (laminaire) à environ **6 ms** (turbulent) pour une gouttelette de diamètre critique.

Quant à  $\tau_{col}$ , il varie de  $5 \times 10^{-4}$  ms en régime turbulent à quelques dixièmes de milliseconde en régime laminaire.

### II.3.5.2 Vitesse de formation de l'émulsion : Équilibre dynamique entre rupture et coalescence :

Le temps nécessaire à la rupture est de l'ordre de  $\tau_{def}$  : ainsi, bien que de nombreuses ruptures successives doivent se produire, l'émulsification devrait être complète en une seconde environ. Or, pratiquement, cela demande plutôt une minute ou davantage. En fait, certains appareillages, tels que les moulins colloïdaux, les homogénéiseurs haute pression, les sonotrodes et les agitateurs rotor-stator à grande vitesse, sont capables de briser de petites gouttes très rapidement ; mais ils ne conviennent pas pour les premiers stades de l'émulsification. Au contraire, les mélangeurs mettent en jeu des processus beaucoup plus lents. Une pré-émulsification du mélange peut donc être avantageuse, en permettant d'obtenir une taille de gouttelettes plus petite et une distribution plus étroite.

De plus, on peut considérer la valeur finale de la taille des gouttes comme le résultat d'un équilibre dynamique entre rupture et coalescence. La probabilité des collisions étant plus élevée, la vitesse de coalescence augmenterait comme le carré du nombre de gouttes  $n$ , avec une constante de vitesse  $K_2$  :

$$dn/dt = K_1n - K_2n^2$$

Avec :  $n$  : nombre de gouttes,  
 $K_1, K_2$  : constantes.

Toutefois, les « constantes »  $K_i$  devraient être tributaires de diamètre critique de la gouttelette «  $d$  ». En réalité, on constate seulement une lente augmentation de  $d$  avec la réduction de la concentration en émulsifiant ou avec la diminution de la vitesse d'agitation. L'augmentation de  $d$  au cours du temps après passage par une valeur minimale est souvent le signe d'une dégradation de l'émulsifiant (cas d'un tensioactif protéinique, par exemple). Finalement, le phénomène de coalescence semble surtout important pour les gouttelettes fraîchement formées (couche d'adsorption incomplète). Il est difficile à quantifier car il dépend aussi de la nature de l'émulsifiant. [4]

Dans l'ensemble, le temps d'émulsification dépend des variables de procédé ainsi que de la nature et de la proportion de tensioactif.

Par exemple, en ce qui concerne l'équilibre dynamique rupture-coalescence au cours de l'émulsification, on a montré récemment que la distribution finale de tailles de gouttes reflète totalement l'efficacité de l'émulseur seulement à concentration élevée en tensioactif. [5]

# Chapitre III

## La peinture

### III.1 Définition de la peinture:

On peut affirmer que la peinture est arrivée à être considérée dans notre pays comme quelque chose de si commun et courant que peu de personnes pourraient se rendre compte de ce qu'elle représente.

Excepté quelques matériaux nobles comme l'or, marbre, tous les supports doivent être revêtus d'un film de peinture dont le but soit de les protéger contre différentes agressions, soit de les rendre plus décoratifs, soit enfin d'assurer une fonction technique telle que par exemple réfléchir la lumière dans le cas de dispositifs lumineux.

On peut définir aussi la peinture comme un mélange de particules solides finement dispersées dans un liant, généralement un polymère synthétique, dispersé ou dilué dans un liquide.

Lorsqu'elle est appliquée sur un substrat, le liquide s'évapore, ce qui entraîne l'interpénétration des chaînes polymères, créant de plus en plus d'interactions entre elles et piégeant les charges intégrées dans la formulation initiale (pigment et autres additifs).

Pour l'utiliser, la peinture est une surface caractérisée par:

- **La couleur:** est le principal critère esthétique.
- **L'opacité:** est liée à la présence de pigments, le vernis n'a pas d'opacité car il ne contient pas de pigment.
- **L'aspect:** cette surface se comporte de différentes façons avec la lumière, elle peut être brillante (la surface réfléchit la lumière), Mate ou Satinée (la surface diffuse la lumière).

### III.2 Composition de la peinture :

Quelque soit les différents types de peinture on peut dégager le schéma d'une composition générale. Une peinture est un mélange complexe de matières premières suivantes: Les polymères (résines ou liants), les solvants (ou diluants à l'exception des peintures poudres et des peintures sans solvant), les pigments, les charges et les additifs.

#### III.2.1 Les liants:

Les liants sont généralement des huiles ou résines, se sont des polymères (corps chimiques formés par polymérisation) qui peuvent être liquides ou solides et dans ce cas, ils sont utilisés soit dissous dans un solvant, soit en dispersion dans l'eau. Le liant est également appelé "*Résine*". Le pourcentage de résine utilisé définira l'aspect de la peinture (brillante, mate, satinée) ainsi que sa résistance et sa durabilité.

Le liant est la partie non volatile de la phase liquide, jouant le rôle d'adhésif pour les particules du pigment, de façon suffisamment résistante après séchage. C'est lui qui a la faculté de passer de l'état liquide (peinture) à l'état solide (pellicule sèche de peinture).

Les plus anciens liants sont : huile de lin, huile de soja et huile de ricin, mais ils sont moins utilisés à l'état pur à cause de leurs inconvénients (jaunissement, apport de siccatif, formation de peau, temps ouvert réduit, reprise et cordage). Les plus utilisés aujourd'hui sont: les résines glycérophtaliques (alkydes) grâce à leurs avantages (moins de peau, moins de siccatif, moins de jaunissement et très bon arrondi du film de peinture).

### III.2.2 Les pigments:

Le pigment est une poudre minérale ou organique, blanche ou colorée qui donne l'opacité à la peinture. Substance solide, très fine, insoluble dans le liant et qui donne à la peinture sa teinte et son pouvoir couvrant. On distingue les pigments organiques (le noir de carbone, le noir de fumée) et les pigments minéraux (les oxydes de fer, cuivre de chromate).

On constate :

- **Pour les pigments blancs:** L'oxyde de titane, l'oxyde de zinc.
- **Pour les pigments de couleurs:** Les chromates de plomb, le rouge molybdène, le bleu de Prusse, les verts de phtalocyanine.

### III.2.3 Les solvants:

Dans l'industrie de la peinture, le diluant désigne le mélange de solvants qui est ajouté à la peinture concentrée et qui permet d'obtenir la peinture prête à l'emploi.

Dans ces conditions pour éviter des ennuis, il faut se conformer rigoureusement au mode d'emploi de la peinture.

Le choix des solvants est très important car il règle la facilité d'application d'une peinture et conditionne le résultat obtenu.

On classe les solvants en trois catégories:

- **Solvants légers:** Point d'ébullition inférieure à 100.
- **Solvants moyens:** Point d'ébullition inférieure à 130.
- **Solvants lourds:** Points d'ébullition supérieure à 130.

Dans un film de peinture, l'évaporation des solvants doit être continue et régulière, sans paliers pour éviter leur emprisonnement, les solvants légers partant les premiers. L'évaporation se fera rapidement au départ pour éviter les coulures au moment de l'application mais pas trop cependant

pour ne pas risquer la rétention des solvants lourds. Le dernier solvant à partir doit être un bon solvant des éléments filmogènes contenus dans la peinture.

La prise du film, son temps de hors poussières, le blush, la tension de la pellicule, le brillant final obtenu, sont conditionnés par le choix et l'équilibre des solvants. Chimiquement on distingue plusieurs familles de solvants: alcools, esters, cétones, hydrocarbures aliphatiques et aromatiques.

➤ **Dans le groupe des alcools, on rencontre:**

- Alcools éthylique et isopropyliques dénaturés (légers),
- Butanol (moyen),
- Glycols (alcools lourds).

➤ **Dans le groupe des esters:**

- Acétate d'éthyle (très léger),
- Acétate de butyle (moyen),
- Acétate d'éthyle glycol (lourd).

➤ **Dans le groupe des cétones:**

- Acétone (très léger),
- Méthyléthylcétone (léger),
- Méthylisobutylcétone (moyen).

➤ **Dans le groupe des hydrocarbures aromatiques:**

- Toluène (léger),
- Xylène (moyen),
- Solvants naphtha (lourds).

➤ **Dans le groupe des hydrocarbures aliphatiques:**

- White spirite à moins de 5% d'aromatiques et à 18% d'aromatiques,
- Essence de térébenthine,
- Solvants chlorés (trichloréthylène, perchloréthylène, etc.).

### III.2.4 Les additifs ou les adjuvants:

Ce sont des substances de diverses natures chimiques incorporées dans les peintures pour développer certaines propriétés spécifiques. Il existe des additifs pour séchage, pour l'anti-nuançage et des additives thixotropies.

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

- **Les siccatifs:** Ce sont des accélérateurs de séchage pour les peintures qui sèchent par oxydation (le séchage à l'air).
- **Les agents anti-peaux:** Ce sont des adjuvants susceptibles de ralentir ou empêcher la formation des peaux à la surface des peintures au contact de l'air.
- **Les agents anti-mousses:** Ce sont des adjuvants susceptibles de diminuer ou d'éviter la formation des mousses intempestives soit en cours de fabrication, soit au cours de l'application.
- **Les agents mouillants:** Ce sont des adjuvants qui confèrent aux peintures la propriété de mouiller plus facilement la surface peindre.
- **Les agents fongicides et bactéricides:** Ce sont des adjuvants susceptibles de réduire ou d'empêcher l'attaque des peintures (liquides ou sous forme de film sec) par champignons.
- **Les agents divers:** Dispersants, émulsionnants, épaississants, stabilisants,...etc.

### III.2.5 Les charges:

Une charge est également un produit pulvérulent insoluble dans le milieu de dispersion mais possédant un pouvoir opacifiant négligeable, elle est naturelle, généralement blanche ou légèrement grisâtre ou jaunâtre.

Il s'agit des carbonates tels que le carbonate de calcium, des sulfates comme le sulfate de baryum et des silicates comme le talc qui est un silicate de magnésium.

### III.3 Types de peintures:

Sur le marché de la peinture, si d'autres types de peintures, comme des peintures à l'eau, existaient déjà, leur développement est favorisé compte tenu de la facilité d'utiliser les solvants. Mais la pression imposée par ces nouvelles réglementations a contraint les fabricants à développer de nouveaux types de produits comme:

**III.3.1 Les peinture à l'eau:** Ou la base est constituée de liants solubles dans l'eau, ou de système colloïdaux ou de dispersions aqueuses de polymère et des quantités variables de Co-solvants suivant les systèmes.

**III.3.2 Les peintures à haut extrait sec:** Qui sont composées de très faibles quantités de solvant ou de Co-solvant (20% et 30%).

**III.3.3 Les peintures poudres :** Qui ne contiennent aucun solvant.



Pour pouvoir comparer ces différents types de peinture, il faut considérer les aspects techniques (en terme de spécificité d'installations), de coût énergétique (du solvant et/ou formation du film de peinture), de quantité de produit (obtention d'un film homogène), de coût de composition (additifs spécifiques), et en film d'impact environnemental notamment sur la présence de co-solvants résiduels.

Pour les différencier rapidement, les peintures à haut extrait sec, n'ont pas permis d'avancées technologiques rapides. Elles sont donc un peu délaissées au profit des deux autres produits.

Les peintures à l'eau semblent avantageées, car elles peuvent être appliquées à partir des installations déjà utilisées pour les peintures solvantées. De plus, une faible quantité de peinture est nécessaires pour former un film homogène avec les propriétés optiques et de résistance chimique et physique équivalentes aux références solvantées. Cependant, la composition résiduelle en co-solvant est encore importante et des additifs très spécifiques et chers sont utilisés notamment pour stabiliser charges et pigments dans la formulation.

A coté de cela, les peintures poudres présentent l'avantage d'être sans solvant et 100% applicables, au sens où toute la poudre peut être appliquée, sans production de déchets. Par contre, une quantité supérieure de produit est nécessaire pour former un film de peinture homogène.

#### **III.3.4 Les peintures à émulsion :**

Une émulsion est obtenue par dispersion, dans un milieu liquide de particules, non miscible avec le premier. Une dispersion de résine synthétique est constituée par une distribution fine de polymère, dans une phase liquide, l'eau pour la plus part du temps. D'une manière générale une émulsion contient: Une substance filmogène hydrophobe dispersée dans l'eau, un colloïde stabilisateur (caséine, gomme arabique ou autre), des adjuvants destinés à garantir la conservation.

On devrait parler de la peinture en dispersion plutôt que de la peinture en émulsion d'autant qu'on disperse des pigments, mais cela serait trop simple. [6]

### **III.4 Type de peinture suivant mode de formation de film:**

#### **III.4.1 Séchage physique:**

Processus simple de formation de film, les solvants employés pour leur mise en solution. En cas de ces peintures, une détrempe du film est donc possible et son importance est fonction de l'activité des solvants utilisés dans cette opération. Dans cette famille, rentrant en particulier:

- Les peintures cellulosiques.
- Les peintures au caoutchouc chloré.
- Les peintures acryliques thermoplastiques.

### III.4.2 Polymérisation par action chimique:

**III.4.2.1 Oxydation:** L'oxydation de l'atmosphère se diffuse dans le film après départ des solvants et provoque une lente polymérisation en réagissant avec les groupes chimiques oxydables du liant utilisé.

**III.4.2.2 Action de chaleur:** La polymérisation débute à un seuil de température, quand il n'est pas atteint, la réaction est incomplète, le film ne possède pas les caractéristiques recherchées et peut voir des faiblesses rédhibitoires. On trouve dans cette catégorie:

- Les peintures glycéro-aminoplastes.
- Les peintures époxy-phénoliques.
- Les systèmes acryliques.

### III.4.3 Réaction chimiques diverses:

La plupart de ces produits sont utilisés en deux éléments que l'on mélange au moment de l'emploi, le mélange ayant une stabilité limitée dans le temps (quelques heures à quelques jours suivant le type de peinture). On distingue:

- Les peintures polyuréthanes.
- Les peintures aminoplastes à catalyse acide.
- Les peintures polyesters.
- Les peintures époxy-polyamines.
- Les peintures époxy-polyamides.

### III.5 Fabrication d'une peinture:

Les différentes étapes, les diverses matières premières utilisables, ainsi les différentes opérations nécessaires pour fabriquer une peinture, peuvent les représenter par (la figure III.1) ci-dessous :

### III.6 Différents gammes de peintures:

#### III.6.1 Peinture pour bâtiments:

On trouve les peintures intérieures, on emploie largement les types de peintures (Brillante, Satinées, Mate), et les peintures extérieures, le sujet est dans la plus part des cas du béton, les surfaces doivent être dépoussiérées.

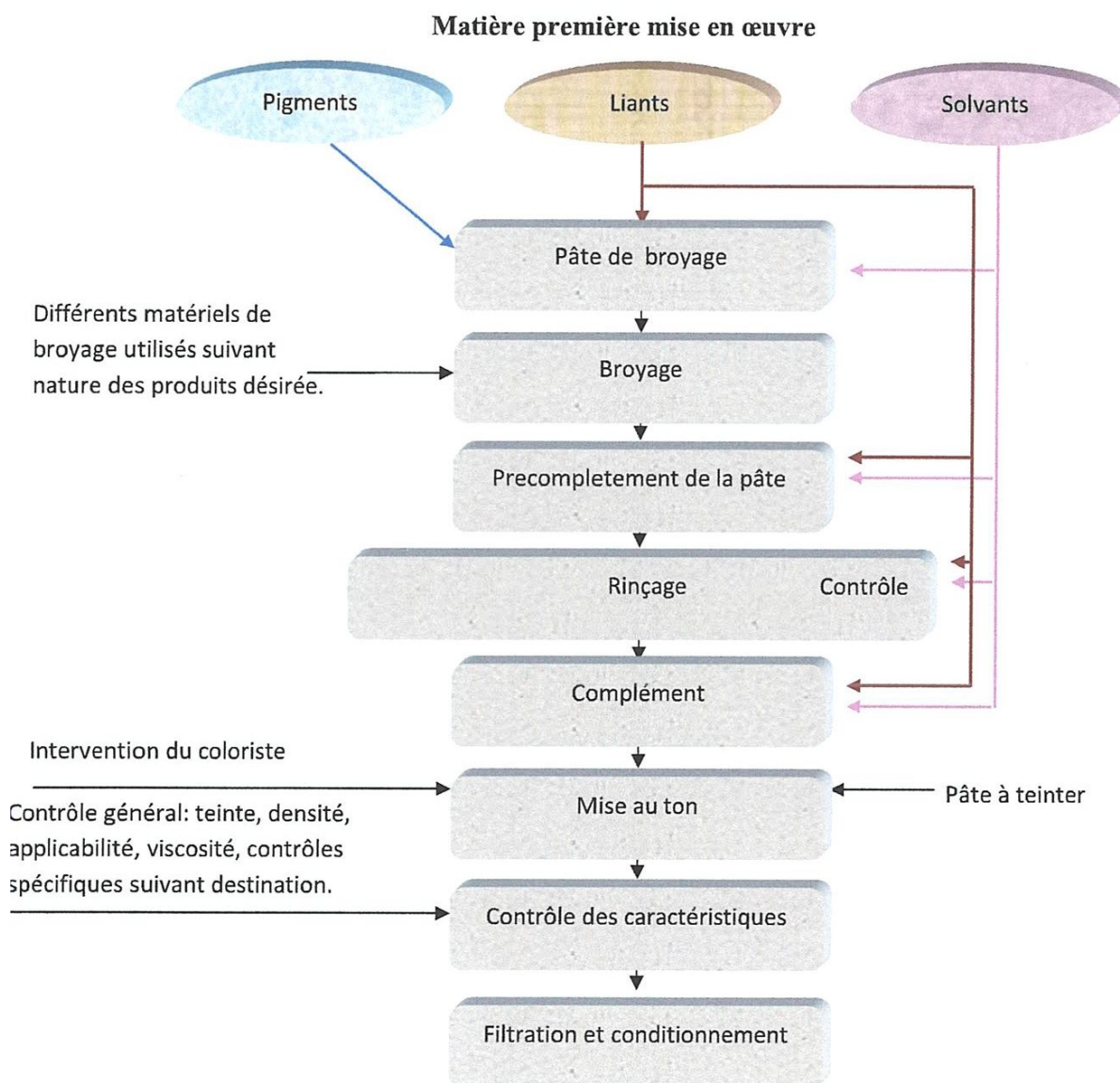
**III.6.2 Peinture carrosseries:**

Les peintures carrosseries sont destinées pour la protection et la décoration des véhicules légères et lourds, on distingue deux secteurs bien distincts:

- Carrosserie retouche réparation, des véhicules déjà peints.
- Carrosserie constructrice.

**III.6.3 Les peintures marines:**

Ce sont des peintures spécialement étudiées et formulées pour la protection des surfaces en contact avec l'eau ou situées au bord de la mer. [7]



**Figure III.1 :** Différentes étapes de la fabrication d'une peinture. [8]

# Chapitre IV

## Méthodes expérimentales

**Introduction:**

Dans ce chapitre les différents processus utilisés dans la préparation de la peinture type laque sont décrits, avec les différentes étapes de préparation de mono-glycéride, émulsion... etc. Les différentes techniques de caractérisation de ces produits ont été aussi citées.

**IV.1 Préparation des échantillons :****IV.1.1 Mono-glycéride à base de propylène glycol et acide méthacrylique :**

- **Formule :** La formulation de l'émulsifiant se fait comme présenté dans le tableau IV.1.

**Tableau IV.1 :** Formulation de l'émulsifiant FNAP

N°	CODE	DESIGNATION	TAUX
01	H1520	HUILE DE SOJA	77.53
02	R3230	PENTA	17.78
03	R3224	PROPYLENE GLYCOL	2.68
04	M4269	ACIDE METHACRYLIQUE	2
05	D4504	LiOH (hydroxyde de lithium)	0.013
<b>TOTAL</b>			<b>100%</b>

- **Mode opératoire:**

On prépare l'échantillon dans le dispositif montré dans la figure IV.1, selon le processus suivant:

- On charge l'huile de soja tout en l'agitant, puis on introduit les matières premières qui sont : penta, LiOH, propylène glycol et l'acide méthacrylique.
- Après l'introduction des matières premières, on commence à chauffer jusqu'à 230 – 240 °C, et on la laisse à cette température jusqu'à l'obtention de la solubilité du milieu réactionnel.
- Le test de solubilité se fait en présence de méthanol à chaud, s'il y a solubilité cela veut dire que la mono-glycéride est formée.
- Après le produit est refroidit à 150°C puis filtrer et conditionner en futs.
- En fin, on fait des testes de caractérisation de ces produits qui sont : l'extrait sec, la densité et la viscosité.

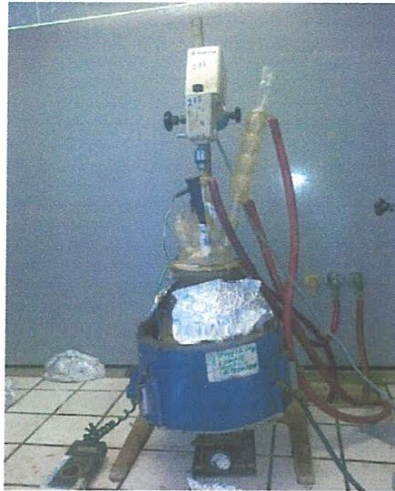


Figure IV.1 Dispositif de préparation de mono-glycéride.

#### IV.1.2 L'émulsion à base de l'émulsifiant ENAP :

- **Formule :** la formulation de l'émulsion à base de l'émulsifiant ENAP est donnée dans les tableaux qui suivent.

Tableau IV.2 : Formulation de l'émulsion à base de l'émulsifiant ENAP

<i>N°</i>	<i>CODE</i>	<i>DESIGNATION</i>	<i>TAUX</i>
01	T2470	RESAL 2470	25
02	S3110	WHITE SPIRIT	7.5
03	A7150	ANTIMOUSSE	0.3
04	-	EMULSIFIANT ENAP	8
05	S3000	EAU BRUTE	59.2
<b>TOTAL</b>			<b>100%</b>

**Tableau IV.3:** Formulation de l'émulsion à base de l'émulsifiant ENAP en présence de dextrine

N°	CODE	DESIGNATION	TAUX
01	T2470	RESAL 2470	24
02	S3110	WHITE SPIRIT	7.5
03	A7150	ANTIMOUSSE	0.3
04	-	EMULSIFIANT ENAP	8
05	-	Dextrine blanche	2
06	S3000	EAU BRUTE	58.2
		<b>TOTAL</b>	<b>100%</b>

- **Mode opératoire :**

**NB :** L'émulsification se déroule à froid « température ambiante ».

D'après le processus suivant on prépare l'émulsion à base de l'émulsifiant ENAP.

- On charge les matières premières numérotées au tableau de 1 à 3 (T2470 + white spirit + anti mousse).
- On met l'agitation en marche (agitation de 2 mn à vitesse = 600 rpm).
- L'introduction de l'émulsifiant ENAP est fait sous agitation (agitation 5 mn à vitesse = 600 rpm),
- On introduit graduellement et sous agitation l'eau, celle-ci est introduite graduellement pendant une durée de 3 mn à vitesse = 600 rpm. On augmente la vitesse d'agitation à 800 rpm pour une durée d'une heure.
- Après on fait les testes de caractérisation de notre produits qui sont : L'extrait sec, la viscosité et la densité.

\* par la même procédure on prépare l'émulsion à base de l'émulsifiant ENAP en présence de **dextrine**, où on ajoute la dextrine après l'introduction de l'émulsifiant ENAP.

**NB :** La préparation des émulsions et des peintures (ENAP ou LORAMA) est faite par l'équipement disperseur « 25 CH » à trois vitesses, Figure IV.2.



Figure IV.2 : Disperseur « 25 CH » à trois vitesses.

#### IV.1.3 Peinture à base de l'émulsion ENAP :

- **Formule :** la formulation de la peinture à base de l'émulsion ENAP est comme citée dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Formulation de peinture à base de l'émulsion ENAP

N°	CODE	DESIGNATION	TAUX
01	T2470	RESAL 2470	37
02	A5022	AGENT MOULLANT PHASE SOLVANT	0.2
03	P2132	TITANE LAQUE	13
04	S3110	WHITE SPIRIT	6.61
05	T4347	SICTOBALT 6%	0.17
06	T4419	SICTOPLOMB 24%	0.86
07	T4364	SICTOCAL 4%	1.95
08	A5025	ANTIPEAU	0.2
09	Z4232	BASE D'AZURAGE	0.01
10	-	EMULSION ENAP	40
<b>TOTAL</b>			<b>100%</b>



**Tableau IV.5** : Formulation de peinture à base de l'émulsion ENAP (dextrine)

<i>N°</i>	<i>CODE</i>	<i>DESIGNATION</i>	<i>TAUX</i>
01	T2470	RESAL 2470	37
02	A5022	AGENT MOULLANT PHASE SOLVANT	0.2
03	P2132	TITANE LAQUE	13
04	S3110	WHITE SPIRIT	6.61
05	T4347	SICTOBALT 6%	0.17
06	T4419	SICTOPLOMB 24%	0.86
07	T4364	SICTOCAL 4%	1.95
08	A5025	ANTIPEAU	0.2
09	Z4232	BASE D'AZURAGE	0.01
10	-	EMULSION ENAP (dextrine)	40
<b>TOTAL</b>			<b>100%</b>

- **Mode opératoire :**

- On fait charger les 2/3 de la résine T2470 et l'agent mouillant phase solvant dans une cuve, puis on met l'agitation en marche (agitation 2 mn à vitesse=900 rpm) tout en chargeant le titane.
- Maintenir l'agitation jusqu'à obtention de la finesse égale  $8 \pm 0,5$  et ceci entre 15 – 20mn.
- Ensuite on rajoute toujours sous agitation le reste de la résine soit 1/3 de la quantité totale ainsi que les matières du tableau précédent numérotées 4, 5, 6, 7, 8 et 9.
- Enfin on introduit toujours sous agitation l'émulsion à faible vitesse (600 rpm) et on maintient l'agitation pendant 10 mn.

#### IV.1.4 L'émulsion LORAMA :

- **Formule :** La Formulation de l'émulsion LORAMA est comme montrée dans le tableau IV.6

**Tableau IV.6:** Formulation de l'émulsion LORAMA

<i>N°</i>	<i>CODE</i>	<i>DESIGNATION</i>	<i>TAUX</i>
01	T2473	RESAL 2473	20
02	S3110	WHITE SPIRIT	11,5
03	A7150	ANTIMOUSSE LAF120	0.3
04	L6839	AGENT EMULSIFIANT LPR76	7.3
05	S3000	EAU BRUT	60.9
<b>TOTAL</b>			<b>100%</b>

- **Mode opératoire :**

**NB :** l'équipement utilisé dans la formulation de l'émulsion est le « Disperseur 25 CH à trois vitesses ».

- On met dans une cuve les matières premières numérotées de 1 à 3, puis on met l'agitation en marche pendant 2 mn et ceci à faible vitesse (600 rpm).
- Après on fait introduire sous agitation l'agent émulsifiant LPR76, pour une durée d'agitation de 5 mn toujours à faible vitesse (600 rpm).
- Et toujours sous agitation on introduit l'eau brute, celle-ci est introduite graduellement pendant une durée de 3 mn à vitesse moyenne de (900 rpm), après l'incorporation totale de l'eau brute, on passe à la vitesse maximale de (1300 rpm) et ceci pour une durée de 30 mn.

#### IV.1.5 Peinture « Glylac 2000 blanc » version LORAMA :

- **Formule :** La préparation de la peinture « glylac 2000 blanc » version LORAMA est donnée dans le tableau IV.7.

**Tableau IV.7 :** Formulation de peinture « glylac 2000 blanc » version LORAMA

N°	CODE	DESIGNATION	TAUX
01	T2473	RESAL 2473	37
02	A5022	AGENT MOUILLANT PHASE SOLVANT LDA100	0.1
03	P2132	TITANE N°3	12.84
04	S3110	WHITE SPIRIT	6.9
05	T4347	SICTOBALT 6%	0.29
06	T4419	SICTOPLOMB 24%	0.4
07	T4364	SICTOCAL 4%	1.36
08	A5025	ANTIPEAU	0.2
09	Z2432	BASE D'AZURAGE/GT	0.01
10	-	EMULSION LORAMA	40.90
<b>TOTAL</b>			<b>100%</b>

- **Mode opératoire :**

- On pèse 2/3 du RESAL 2473 et on la charge avec la totalité de l'agent mouillant phase solvant LDA100, puis on met l'agitation en marche pendant 2 mn à vitesse faible (600 rpm).
- On introduit graduellement à petite quantité le titane, après l'incorporation totale du titane on augmente la vitesse de cisaillement au maximum (1300 rpm), pendant 10 – 15 mn où on obtient la finesse égale 9.
- Ensuite on rajoute sous agitation les matières premières numérotées dans le tableau: l' 1/3 du reste du N° 01, N° 4, 5, 6, 7, 8 et 9, la durée de l'agitation est de 2 mn à faible vitesse (600 rpm).
- On introduit sous agitation l'émulsion LORAMA, pour une durée d'agitation de 5 mn à faible vitesse.

## IV.2 Détermination de l'extrait sec:

C'est la détermination de la matière non-volatile, entrant dans la composition de la peinture, c'est-à-dire les ingrédients qui après séchage constituent le film composé principalement des pigments, des charges et des liants.

### IV.2.1 Principe:

Pour la détermination de l'extrait sec, le produit est mis dans une étuve pendant un temps donné à une température constante et ceci en fonction du type de produit (peinture à base de solvant ou à base d'eau, émulsion ou mono-glycéride).

### IV.2.2 Appareillage:

L'appareillage utilisé se compose essentiellement de, figure IV.3, 4 et 5:

- Coupelles à extrait sec en aluminium ou couvercles de boîtes 1/4
- Etuve thermostatique
- Balance analytique précis à  $10^{-4}$ g
- Dessiccateur



Figure IV.3 : Etuve thermostatique



Figure IV.4 : Balance analytique



Figure IV.5 : Dessiccateur

**IV.2.3 Mode opératoire:**

Pour déterminer l'extrait sec on pèse la coupelle vide soit M1, après on mesure environ 1,5 à 2g de produit qu'on veut tester dans la coupelle soit M2.

On met la coupelle dans une étuve thermostatique pendant environ une heure dans une température environ de 150 °C, et après on la laisse refroidir dans le dessiccateur puis on pèse à nouveau la coupelle, soit M3.

**IV.2.4 Expression des résultats :**

L'extrait sec se calcul par la formule suivante :

$$ES = \left( \frac{M_3 - M_1}{M_2 - M_1} \right) \times 100$$

Où :

$M_1$  : Masse de la coupelle vide.

$M_2$  : Masse de la coupelle avec le produit avant séchage.

$M_3$  : Masse de la coupelle avec le produit après séchage.

**IV.3 Détermination de la viscosité « Brookfield » :****IV.3.1 Principe :**

La viscosité des émulsions est déterminée en poises à un intervalle de température de 20–25 °C.

**IV.3.2 Appareillage et produits :**

L'appareillage est constitué de, figures IV.6, 7 :

- Viscosimètre « Brookfield »
- Corps de mesure
- Thermomètre

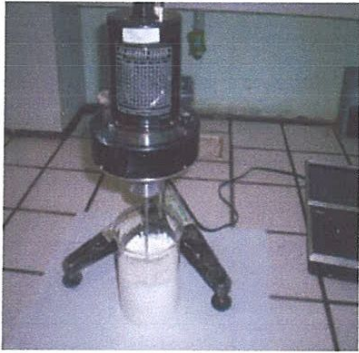


Figure IV.6: Viscosimètre « Brookfield »

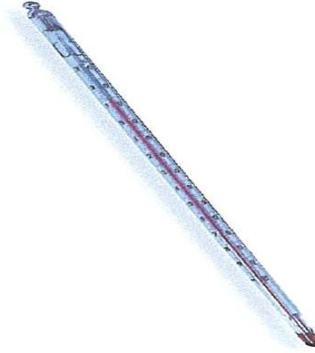


Figure IV.7: Thermomètre

### IV.3.3 Mode opératoire:

Pour déterminer la viscosité on utilise un viscosimètre Brookfield. On visse le rotor d'après l'indice de viscosité présumé, on l'immerge dans le liquide jusqu'au trait de jauge (sur l'axe) en évitant la formation de bulles d'air, on vérifie que le rotor est bien vertical, on sélectionne 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  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ .

### IV.3.4 Expression des résultats :

La viscosité est déterminée en poises selon la relation suivante :

$$\eta = L \times F$$

Où :

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

$L$  : Lecture sur le cadran

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

#### IV.4 Détermination de la viscosité « Coupes Ford » :

##### IV.4.1 Principe :

La viscosité des peintures est déterminée en fonction de temps d'écoulement en secondes à un intervalle de température de 20–25 °C.

##### IV.4.2 Appareillage et produits :

L'appareillage est constitué de, figures IV.8, 9 :

- Viscosimètre « Coupe Ford »
- Thermomètre
- Chronomètre

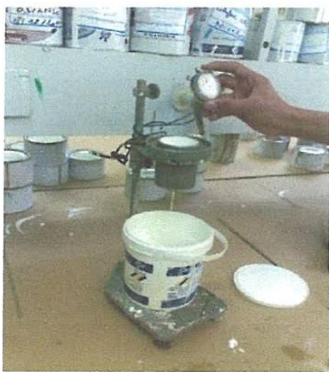


Figure IV.8 : Viscosimètre « coupes Ford »

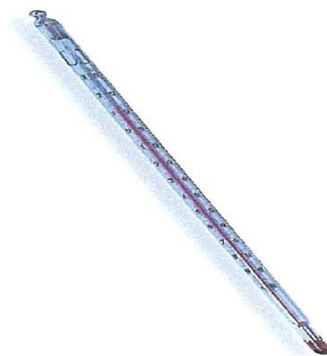


Figure IV.9 : Thermomètre

##### IV.4.3 Mode opératoire :

Pour déterminer la viscosité on utilise un viscosimètre coupes Ford, On met la coupe sur son support horizontal après s'être assuré de sa propreté, on bouche l'ajustage à l'aide doigt placé sous la coupe et on la remplit à ras bord avec le produit du teste.

On débouche l'ajustage en mettant le chronomètre en marche, et en fin on Arrête le chronomètre au moment de la rupture du filet liquide. La température des essais doit être de  $20 \pm 1$  °C.

#### IV.5 Détermination de la densité « Pycnomètre »:

##### IV.5.1 Principe :

La densité des peintures, vernis et diluants est déterminer par les appareils suivants.

- Balance de précision
- Pycnomètre 100 CC

**IV.5.2 Mode opératoire :**

Pour déterminer la densité on utilise un pycnomètre ; on pèse le pycnomètre avec son couvercle soit M1, on remplit le pycnomètre avec le produit à contrôler jusqu'au bord, en évitant la formation de bulles d'air.

On place le couvercle à fond, dans un mouvement de rotation, et on essuie l'excès du produit qui s'est échappé du pycnomètre. Après on pèse le pycnomètre avec le produit et son couvercle soit M2.

**IV.5.3 Expression des résultats :**

La densité se calcul par la formule suivante :

$$D = \left( \frac{M_2 - M_1}{V} \right)$$

Où :

**M1** : Poids du pycnomètre vide avec couvercle

**M2** : Poids du pycnomètre rempli avec couvercle

**V** : Volume du pycnomètre (100 CC)

**IV.6 Test de stabilité accélérée :**

Ce test est fait sur les émulsions pour connaître leurs stabilité et est qu'il ya une séparation des phases ou non.

- On prend une quantité de chaque émulsion dans une fiole jaugé bien fermé.
- On les laisse dans une étuve thermostatique pendant 7 jours à 60°C.
- On contrôle les échantillons pendant les 7 jours.

**Conclusion :**

Après avoir énumérer les différentes méthodes et processus de mesure utilisés dans notre travail de recherche, nous présenterons dans le chapitre cinq suivant les résultats et les discussions obtenus dans les différents expériences.



Chapitre V

Résultats

Et

Discussion

## Introduction :

Dans ce chapitre on va présenter les différents résultats trouvés. Notre recherche a été réalisée au niveau de laboratoire central de l'entreprise nationale algérienne des peintures (ENAP). Cette dernière produit différentes sortes de peintures utilisées dans divers domaines.

Les résultats obtenus, pour tous les échantillons préparés au cours de la préparation des peintures, sont interprétés comme suit.

### V.1 La solubilité :

C'est le premier test qu'on fait au cours de préparation de nos échantillons, et ce fait au niveau de préparation de la mono-glycéride ; où on prend une petite quantité du mélange réactionnel et on la teste avec le méthanol à chaud. Si le mélange est trouble (hétérogène) cela veut dire qu'il n'y a pas de solubilité, donc on laisse le mélange réactionnel un temps plus. Si non, si le mélange est homogène cela veut dire qu'il y a solubilité, on arrête la réaction, et on dit que notre mono-glycéride est formée.

### V.2 L'extrait sec :

C'est la détermination de la matière non-volatile, entrant dans la composition de la peinture, c'est-à-dire les ingrédients qui après séchage constituent le film qui est composé principalement des pigments, des charges et des liants.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau V.1.

**Tableau V.1 : Résultats de l'extrait sec pour différents produits**

Le produit	L'extrait sec %
Mono-glycéride (l'émulsifiant ENAP)	97
L'émulsion ENAP	26
L'émulsion ENAP (dextrine)	24
L'émulsion LORAMA	15
Peinture ENAP	49
Peinture ENAP (dextrine)	46
Peinture LORAMA	43

**Tableau V.3 : Résultats de la viscosité pour différents peintures**

<b>Le produit</b>	<b>viscosité en temps d'écoulement (S)</b>
Peinture ENAP	134
Peinture ENAP (dextrine)	120
Peinture LORAMA	115

- **Interprétation des résultats:**

Les résultats obtenus des différentes peintures sont caractérisées par de différentes viscosités et cela selon la peinture.

- Pour la peinture ENAP on trouve qu'elle a un temps d'écoulement de 134 S ; il n'est pas comparable avec celui demandée par les normes qui est égal à  $100 \pm 10$  S.
- Dans le cas de peinture ENAP (dextrine) on trouve que le temps d'écoulement qui la caractérise égal à 120 S qui est comparable avec la norme.
- La peinture LORAMA est caractérisée par un temps d'écoulement égal à 115 S, presque identique à celui demandé par les normes qui est égal à 108 S.

On constate que la peinture ENAP (dextrine) a une meilleure viscosité que celle de l'ENAP ; et que la peinture LORAMA est mieux que les deux précédentes, car elle a une viscosité identique à la norme.

#### V.4 la densité :

Pour sa détermination on a utilisé un pycnomètre.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau V.4.

- **Interprétation des résultats:**

Les résultats obtenus des différents produits sont donnés dans le tableau V.4.

- Concernant la mono-glycéride, on trouve qu'elle a une densité de 0,71, qui est un peu moindre en valeur à celle des normes qui est égale à 0,97.
- Pour l'émulsion ENAP, l'émulsion ENAP (dextrine) et l'émulsion LORAMA on trouve que leur densité est égal 0,97 ; elle est presque identique à celle des normes qui est égale à 0,96.

- Pour les peintures ENAP et ENAP dextrine, on trouve que la densité qui les caractérisent est de 1,04 et elle presque égale à celle demandée qui est de 1,1.
- Ainsi que pour les peintures LORAMA qui a une densité de 1,05, presque identique à celle demandée qui est de 1,04

On constate que les émulsions ont une bonne densité (identique), et pour les peintures, la densité n'est pas très différente à celle demandée dans les normes ceci concernant les peintures ENAP et ENAP (dextrine), tandis que la peinture LORAMA elle a une bonne densité.

**Tableau V.4 : Résultats de la densité pour différents produits**

Le produit	La densité
Mono-glycéride (l'émulsifiant ENAP)	0,71
L'émulsion ENAP	0,97
L'émulsion ENAP (dextrine)	0,97
L'émulsion LORAMA	0,97
Peinture ENAP	1,04
Peinture ENAP (dextrine)	1,04
Peinture LORAMA	1,05

### V.5 Le test de stabilité accélérée :

Les tests concernent les émulsions.

- Pour l'émulsion ENAP on remarque qu'il y a une séparation en trois phases ; 1/3 résine et 2/3 eau, dès le deuxième jour jusqu'au septième jour.
- Pour l'émulsion ENAP (dextrine) et l'émulsion LORAMA, on remarque qu'il n'y a pas une séparation visible par l'œil nu.

### Conclusion:

D'après les résultats obtenus des expériences effectuées dans notre travail, on constate que :

- Les résultats de l'extrait sec sont conformes aux normes.
- La présence de la dextrine dans la formulation des émulsions (qui entrent dans la préparation des peintures ENAP), donne un bon résultat concernant l'extrait sec.

- Concernant la viscosité, celle de la mono-glycéride et celle de l'émulsion ENAP sont hors normes, d'autre part les émulsions ENAP (dextrine) et LORAMA ont une viscosité presque comparable avec celle des normes.
- Concernant la densité, on constate que les émulsions ont une bonne densité, et pour les peintures, leur densité est peu différente à celle demandée ceci concernant les peintures ENAP et ENAP (dextrine) ; tandis que la peinture LORAMA, elle a une bonne densité.
- Pour la stabilité, on trouve que l'émulsion ENAP (dextrine) et LORAMA sont stable, par contre l'émulsion ENAP n'est pas stable.
- Enfin, puisque notre travail de recherche concerne essentiellement la stabilité des émulsions, on constate que la présence de la dextrine dans la préparation des émulsions donne des bons résultats.

Conclusion

Générale

## **Conclusion Générale**

Notre travail de recherche a pour but de trouver une meilleure stabilité pour une nouvelle émulsion de peinture au niveau de l'entreprise nationale algérienne de la peinture l'ENAP, unité de Souk-Ahras.

La préparation des peintures alkyde à base de mono-glycéride (émulsifiant local de l'ENAP) ou à base de LORAMA polysaccharide (émulsifiant importé), est selon les étapes citées ci-dessous :

- La préparation de la mono-glycéride,
- La préparation de l'émulsion à base de l'émulsifiant mono glycéride préparé dans nos laboratoire.
- La préparation de la peinture à de mono-glycéride.

Les échantillons préparés sont caractérisés, les mesures de la viscosité, l'extrait sec et la densité ont été effectués. Les émulsions on a fait l'objet de teste de stabilité accélérée pendant 7 jours à 60°C,

D'après les résultats, on a trouvé que les émulsions à base de l'émulsifiant ENAP ne sont pas stables, d'autre part, l'ajout de la dextrine blanche comme émulsifiant avec la mono-glycéride a donné une stabilité des émulsions, donc une stabilité de la peinture.

La présence de la dextrine dans la préparation des émulsions donne des bons résultats de stabilité, ainsi que la peinture à base de l'émulsifiant LORAMA qui est aussi stable.

Donc on a conclue que la dextrine est importante pour la stabilité de la peinture à base de la mono-glycéride ; ceci doit être amélioré afin de ne plus importer l'émulsifiant LORAMA (polysaccharide) qui coute chère à l'entreprise.

# Annexe



---

## Les dextrines

Les **dextrines** sont des glucides solubles et amorphes, de formule brute  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Ce sont des produits incolores en solution et dextrogyres. Elles sont obtenues par dessiccation ou hydrolyse acide de l'amidon.

### Description :

Les dextrines sont des mélanges de gluco-oligosides (des oligoside de glucose) linéaire dont les unités de glucose sont liées par des liaisons osidiques du type  $\alpha$ -(1,4) mais dont le groupement est lié par une liaison osidique  $\alpha$ -(1,6). Comme les amylopectines ramifiées et le glycogène comprennent aussi des liaisons osidiques  $\alpha$ -(1,6), que les  $\alpha$ -amylases ne peuvent hydrolyser, leur digestion produit un mélange de dextrines. La plus courte des dextrines est l'isomaltose (Glc $\alpha$ 1 $\rightarrow$ 6Glc), elle est composée de 2 unités de glucose lié part une liaison osidique  $\alpha$ -(1,6).

### Autres types de dextrines :

- **Cyclodextrine** : les dextrines cycliques sont appelées cyclodextrines. Elles sont formées par dégradation enzymatique de l'amidon par certaines bactéries, par exemple *Bacillus macerans*. Leur structure est un cycle formé de 6 à 8 unités de glucose.
- **Maltodextrine** : la maltodextrine est un polyoside à saveur modérément sucrée utilisé comme additif alimentaire. La maltodextrine est aisément digestible, et absorbée à la même vitesse que le glucose.

---

## White Spirit

**Mode d'utilisation** : Ce produit est utilisé comme un solvant organique.

### Caractéristique :

- 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 : 0.2 kPa à 20°C
- Densité de vapeur (air=1) : >1
- Viscosité dynamique : 1.07 mPa.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:**  $60 \pm 1$  %
    - **Viscosité Gardner** à 20 - 25°C : X-Y
    - **Densité :**  $0,910 \pm 0.05$
    - **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 siccativisation s'effectue en % de métal par rapport à l'extrait sec de la résine utilisée.
- 

**Résine :**

C'est 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.

**Composé organique volatil (C.O.V) :**

Il s'agit des solvants employés dans les peintures, et qui s'échappent dans l'air au moment du séchage.

## Les siccatifs : Sictobalt

**Nature :** Octoate de cobalt.

### Utilisation :

Siccatif de surface qui agit en provoquant une oxydation rapide en surface. Il est associé aux octoates de manganèse, de plomb et de calcium.

### Propriétés :

- Provoque le séchage en surface.
- Donne souplesse et élasticité aux films.
- Utilisé également comme accélérateur de polymérisation des résines polyesters insaturées.

### Caractéristiques :

- Teneur en métal :  $6\% \pm 0,2$
- Extrait sec :  $35\% \pm 2$
- Viscosité Gardner à 20-25°C : A1-A
- Couleur : Violet.
- Densité :  $0,870 \pm 0.02$
- Indice d'acide : 180-200
- Point d'éclair creuset fermé : 38°C
- Délai de stockage sous abri : 12 mois dans son emballage d'origine fermé.

### Siccativisation :

Peintures colorées: Manganèse: 0,40+ plomb: 0,75+ calcium: 0,25 ou Cobalt: 0,025+  
manganèse: 0,25+ plomb: 0,75+ calcium: 0,25 ou Cobalt: 0,025+ manganèse: 0,25+ plomb: 0,75

La siccativisation s'effectue en % de métal par rapport à l'extrait sec de la résine utilisée.

## Sictocal

**Nature :** Octoate de calcium.

### Utilisation :

Siccatif secondaire qui joue un rôle de modificateur des surfaces. Il est associé aux octoates de cobalt, de plomb et de manganèse.

### Propriétés :

- S'oppose à la perte de brillant et au voilage.
- Diminue le risque de verdissement des peintures blanches siccativées au cobalt.
- Peut être employé comme agent mouillant.

### Caractéristiques :

- Teneur en métal :  $4\% \pm 0,2$
- Extrait sec :  $40\% \pm 2$
- Viscosité Gardner à 20-25°C : C-D
- Couleur Gardner : Max.4
- Densité :  $0,860 \pm 0.02$
- Indice d'acide : 15-20
- Point d'éclair creuset fermé: 39°C
- Délai de stockage sous abri : 12 mois dans son emballage d'origine fermé.

### Siccativisation :

Peintures blanches: Cobalt: 0,025+plomb: 0,50+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 ou Cobalt: 0,025+manganèse: 0,25+plomb: 0,75

La siccativisation s'effectue en % de métal par rapport à l'extrait sec de la résine utilisée.

## Sictoplamb

**Nature :** Octoate de plomb

**Utilisation :**

Siccatif de profondeur qui agit en gélant l'intérieur de la couche de peinture. Il est associé aux octoates de cobalt, de manganèse et de calcium.

**Propriétés :**

- Provoque le séchage en profondeur.
- Ne donne pas de coloration.
- Associé à l'octoate de calcium, l'octoate de plomb reste en solution et améliore le brillant.

**Caractéristiques :**

- Teneur en métal :  $24\% \pm 0,2$
- Extrait sec :  $50\% \pm 2$
- Viscosité Gardner à 20-25°C : A1-A
- Couleur Gardner : Max.2
- Densité :  $1,070 \pm 0.02$
- Indice d'acide : 80-90
- Point d'éclair creuset fermé : 39°C
- Délai de stockage dans son emballage d'origine fermé.

**Siccativisation :**

Peintures blanches: Cobalt: 0,025+plomb: 0,50+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 ou Cobalt: 0,025+manganèse: 0,25+plomb: 0,75

La siccativisation s'effectue en % de métal par rapport à l'extrait sec de la résine utilisée.

## Hydroxide de Lithium

### Propriétés physiques et chimiques :

#### Indications générales :

- Forme: Solide
- Couleur: Incolore
- Odeur: Inodore

#### Changement d'état :

- Point de fusion: 462°C
- Point d'ébullition: 920°C
- Point d'inflammation: Non applicable.
- Inflammabilité (solide, gazeux): La substance n'est pas inflammable.
- Danger d'explosion: Le produit n'est pas explosif.
- Densité à 20°C: 1,51 g/cm<sup>3</sup>
- Solubilité dans/miscibilité avec l'eau à 20°C: 109 g/l
- valeur du pH (0,4 g/l) à 20°C:  $\approx 12$

#### Stabilité et réactivité :

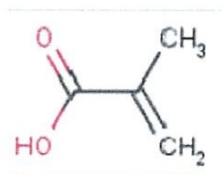
- Décomposition thermique/conditions à éviter: Humidité

---

## Acide méthacrylique

**Formule :** C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>

**Famille chimique :** Formule éclatée



**Propriétés physicochimiques Forme :** liquide incolore d'odeur âcre caractéristique.

**Solubilité :** miscible à l'eau et à de nombreux solvants organiques.

**Volatilité :** modérément volatil (tension de vapeur : 0,9 hPa à 20 °C).

**Données utiles pour évaluer la possibilité de passage dans le lait :**

Poids moléculaire : 86,09 g

Pka : 4,66

## Propylène glycol

**Formule :**  $C_3H_8O_2$

### Caractéristiques :

La dénomination propylène-glycol concerne le propane-1,2-diol, propanediol le plus couramment utilisé. Cet alpha-diol présente deux isomères optiques, les formes *d* et *l*. C'est le mélange racémique *dl* qui est produit par l'industrie et que l'on peut trouver dans la littérature spécialisée sous le nom dl-propylène-glycol.

### Utilisations :

- Intermédiaire de synthèse pour la fabrication de résines synthétiques, notamment polyesters insaturés.
- Solvant, émulsifiant, humectant ou conservateur dans l'industrie alimentaire, l'industrie pharmaceutique, les cosmétiques et les produits d'hygiène corporelle.
- Composant de fluides hydrauliques, antigels, liquides de freins, liquides réfrigérants.
- Solvant dans l'industrie des encres d'imprimerie, co-solvant de peintures à l'eau.
- Constituant de produits de nettoyage liquide, détergents, etc.

### Propriété physique :

Le propylène-glycol est un liquide incolore, légèrement visqueux, peu volatil et pratiquement inodore.

Il est très hygroscopique, miscible à l'eau et à de nombreux solvants organiques, notamment l'éthanol, l'acétone, l'oxyde de diéthyle. Il est insoluble dans les hydrocarbures. Il dissout bien la colophane et de nombreuses huiles essentielles.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

- Masse molaire : 76,1
- Point de fusion : - 60°C
- Point d'ébullition : 188°C
- Densité : 1,03
- Viscosité : 56 mPa.s à 20°C

## Lorama Polysaccharide Resin Technology « LPRT »

- L'objectif de la technologie LPRT est de réduire le taux de Composés Organiques Volatiles (COV) de vos peintures alkydes solvantées, tout en conservant les qualités principales de ces peintures.
- La Technologie des résines à base de Polysaccharide de Lorama permet l'incorporation et la stabilisation d'émulsions eau dans huile.
- LPRT est basée sur un mélange de polymères polysaccharides modifiés, de haut poids moléculaire, dispersés dans de l'eau pour former une solution stable.

### La résine polysaccharide LPR 76 de Lorama :

**LPR 76** : Suspension colloïdale de particules de polysaccharide dans l'eau.

- Résine polysaccharide            44%
- Eau                                    56%
- PH                                      6.8

### Comment la Technologie LPRT s'intègre-t-elle dans votre peinture alkyde?

Les groupes hydroxyles de la résine polysaccharide forment des liaisons hydrogène avec le site carbonyle de l'alkyde, formant ainsi un réseau de polymères de plus haut poids moléculaire.



## **Résumé**

L'objectif principale de notre travail de recherche est d'obtenir une peinture stable sans aucune séparation des phases, inodore et à une viscosité adéquate pour donner un bon film.

Et pour cela on a utilisé dans notre travail des différents émulsifiants tels que la mono-glycéride, le polysaccharide et la dextrine.

La mono-glycéride utilisée dans ce travail et qui est préparée localement au niveau de l'ENAP de Souk-Ahras, n'a pas donné une bonne stabilité. Due à cette instabilité on a utilisé en premier lieu le polysaccharide LORAMA, qui est importé, ce dernier a donné une bonne stabilité à la peinture.

Pour palier à l'importation des produits de matières première, on a préparé, dans le présent travail de recherche, la mono-glycéride et ceci au niveau du laboratoire central de l'usine ENAP. Cette mono-glycéride a servie à formuler une peinture et qu'on appelée « peinture ENAP ».

On a aussi préparé une autre peinture à base de l'émulsifiant polysaccharide LORAMA qui a présenté des meilleures qualités que la première.

Enfin une émulsion à base de l'émulsifiant ENAP en présences de la dextrine à été aussi préparée, celle-ci présente des bons résultats et elle est préparée par des matières premières fabriquées localement.

### **Les mots clés :**

Mono-glycéride, polysaccharide, émulsification, émulsion, LORAMA, peinture.

## **Abstract**

The principal objective of our research task is to obtain a painting stable without any separation of the phases, odourless and with an adequate viscosity to give a good film.

And for this reason we used in our work of various emulsifiers such as the mono-glyceride, polysaccharide and dextrin.

The mono-glyceride used in this work and which is prepared locally on the level of the ENAP of Souk-Ahras, did not give a good stability. Had with this instability we initially used the polysaccharide LORAMA, which is imported, this latter give a good stability to painting.

For stage with the importation of the raw material products, one prepared, in this research task, the mono-glyceride and this on the level of the central laboratory of factory ENAP. This mono-glyceride was used to formulate a painting and that one called "painting ENAP".

One also prepared another painting containing the emulsifier polysaccharide LORAMA which had better qualities than the first.

Finally an emulsion containing emulsifier ENAP in presences of dextrin at summer also prepared, this one has good results and it is prepared by raw materials locally manufactured.

### **Key words:**

Mono-glyceride, polysaccharide, emulsification, emulsion, LORAMA, painting.

**Références bibliographiques**

- [1] **M.Rahim, B.Bouchareb, H.Khachine**, Formulation d'une peinture Glylac 2000 super à base d'un émulsifiant, Guelma, 2007.
- [2] **TEIXEIRA DA SILVA DE LA SALLES Kátia**, Approche thermodynamique et cinétique de l'extraction à deux phases aqueuses à l'aide de tensioactifs non ioniques, pp 5 – 15, L'institut National Polytechnique de Toulouse, 2004.
- [3] **JEAN-PAUL CANSELIER ET MARTINE POUX**, Procédés d'émulsification, pp 2 – 11, [J 2 154], techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés ,2001.
- [4] **WALSTRA (P)**, Formation of emulsions, Encyclopedia of Emulsion Technology, pp 57-127,P. Becher éd., vol. 1, Marcel Dekker, New York (1983).
- [5] **TAISNE (L)**, Échanges d'huile entre gouttes d'émulsion, thèse, université de Paris-6, (1997).
- [6] **FARDANACH HADRIA**, Etude de la microencapsulation et caractérisation d'une peinture, thèse, université 08 mai 1945 Guelma, 2010.
- [7] **S.Platel, R.Gillard**, Technologie de la peinture; Paris, 1983.
- [8] **E.N.A.P**; Chimie générale des résines et émulsions; Manuel industriel, 2003.