



Département de Technologie chimique industrielle

Rapport de soutenance En vue de l'obtention du diplôme de Licence professionnelle en : Génie de Formulation

Thème

Fabrication et contrôle qualité de résine alkyde à base d'huile de soja

Réalisé par :

NOUR Younes

Encadré par :

Mr BOUTICHE Ahmed

Tuteur de l'entreprise : DOUKARI Abdelrezzak

Laboratoire d'ENAP

Examineur :

Mme MERAKCHI Akila

Année Universitaire : 2019/2020

Remerciement

Je tiens à remercier Dieu le tout puissant qui m'a avoir accordé la force, le courage et les moyens afin de pouvoir accomplir ce travail.

Je tiens a exprimer mes remerciement les plus vifs a toutes les personnes qui m'ont aide et qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce travail.

Je remercie sincèrement ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire, fruit de mon premier pas dans l'univers de la recherche.

Ces remerciements vont tout particulièrement à:

Monsieur : Boutiche Ahmed mon encadreur pour l'aide et l'intérêt qu'il m'a porté tout au long de mon encadrement accordé

Monsieur: Larbi Smail

Mr Doukari chef de département de laboratoire d'analyse et de contrôle de l'unité de lakhdaria.

À toute l'équipe du laboratoire d'analyse au niveau de l'entreprise de l'ENAP de Lakhdaria.

Ma grand-mère et mon père

Je remercie également toute ma famille, tous mes collègues de l'université.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Partie théorique	
1. Présentation de l'entreprise	2
1.1. Création de l'entreprise ENAP	2
1.2. Unités de production.....	2
1.3. Capacité de production de l'ENAP	2
1.4. Unité de LAKHDARIA	2
1.5. Organigramme de l'UPL	3
1.6. Plan ENAP / UPL	4
1.7. Marchés et réseaux de distribution	5
2. Généralité sur les peintures	6
2.1. Définition de la peinture	6
2.2. Types de peinture.....	6
2.2.1. Peinture en phase solvant.....	6
2.2.2. Peinture en phase aqueuse	6
2.3. Composition d'une peinture.....	6
2.3.1. Les liants	7
2.3.2. Les pigments	7
2.3.3. Les charges	8
2.3.4. Les solvants	8
2.3.5. Additifs	8
2.4. Processus de fabrication des peintures	8
2.4.1. Formulation.....	8
2.4.2. Fabrication	9
2.5. Description du procès de fabrication	12
3. Résine	12
3.1. Définition de résine.....	12
3.2. Différent types des résines	1122

3.3. Résines de polyesters.....	12
3.3.1. Polyesters linéaires.....	12
3.3.2. Polyesters tridimensionnels.....	12
4. Résine alkyde	12
4.1. Définition.....	12
4.2. Types de résines alkydes.....	13
4.2.1. Courtes en huile	13
4.2.2. Moyennes en huile	13
4.2.3. Longues en huile	13
4.3. Propriétés importantes des Résines alkydes longue en l'huile	13
4.4. Fabrication des résines alkydes à base des huiles soja	13
4.4.1. Matière première.....	13
4.4.2. Les étapes de fabrication	17
4.4.3. Schéma d'industriel de fabrication	19

Chapitre II : Matériels et méthodes

1. Méthode de contrôle des matières premières	20
1.1. Huile de soja	20
1.1.1. Méthode de contrôle la densité	20
1.1.2. Méthode de contrôle couleur Gardner	21
1.1.2. Méthode de contrôle indice d'acide	23
1.2. Anhydride phtalique et anhydride maléique	23
1.2.1. Méthode de contrôle point de fusion	23
1.3. Pentaérythritol.....	24
1.3.1. Méthode de contrôle Point de fusion	24
1.3.2. Méthode de contrôle humidité	24
1.4. White spirite et le xylène	25
1.4.1. Méthode de contrôle Densité	25
1.4.2. Méthode de contrôle Indice de réfraction.....	25

1.4.2.Méthode de contrôle Point d'éclair.....	27
2. Contrôle de qualité de résine alkyde à base d'huile de Soja	28
2.1.Méthode de contrôle de viscosité Gardner	28
2.1.1.Object.....	28
2.1.2. Principe	28
2.1.3.Appareillage et produits.....	28
2.1.4.Mode opératoire	28
2.1.5.Expression des résultats	29
2.2.Méthode de contrôle de la densité et l'indice d'acide et couleur Gardner.....	29
2.3.Méthode de contrôle extrait sec à poids constant	29
2.3.1.Object.....	29
2.3.2.Principe	29
2.3.3.Appareillage et produits.....	29
2.3.4.Mode opératoire	30
2.3.5.Expression des résultats	30

Chapitre III : Résultats et discussions

1. Résultats des analyses des matières premières.....	31
1.1.Huiles de soja.....	31
1.2.Anhydride phtalique et anhydride maléique	31
1.3.Pentaérythritol.....	32
1.4.White spirite.....	32
1.5.Xylène	33
2. Résultats de la mono glycéride	33
3. Résultats des analyses de la résine	35
Conclusion	37
Référence bibliographique	38

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I.1: Organigramme de l'UPL.....	3
Figure I.2: Plan ENAP / UPL.....	4
Figure I.3: Distribution d'ENAP.....	5
Figure I.4: procès de fabrication d'une peinture	12
Figure I.5: structure d'huile de soja	14
Figure I.6: Réaction de formation l'anhydride phtalique par la déshydratation.....	15
Figure I.7: Réaction de formation de l'anhydride maléique	16
Figure I.8: Pentaerythritol ($T_f = 255^\circ\text{C}$)	16
Figure I.9: la structure de xylène	17
Figure I.10: Réaction de formation la mono-glycérade	18
Figure I.11: Réaction de formation la résine alkyde	19
Figure I.12: schéma d'industriel de fabrication.....	20

Chapitre II : Méthodes et matériels

Figure II.1: pycnomètre	20
Figure II.2 : balance de précision.....	20
Figure II.3 : coloration de Gardner	21
Figure II.4: fusion mètre	24
Figure II.5: balance taux humidité	25
Figure II.6: refractomètre type ABBE.....	26
Figure II.7: Appareil du point d'éclair	27
Figure II.8: Echelle de viscosité Gardner	28
Figure II.9: Etuve.....	29
Figure II.10: coupelle en aluminium.....	29
Figure II.11: dessiccateur.....	30

Chapitre III : Résultats et Discussion

Figure III.1: la préparation de la mono glycérade après 10 min	34
Figure III.2: la préparation de la mono glycérade après 5 heures.....	34
Figure III.3: la déférence visuelle entre début et la fin de préparation d'une mono glycérade.....	35
Figure III.4: la résine alkyde à base d'huile soja	36

Liste des tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I.1: composition huile de soja en acide gras	14
---	----

Chapitre II : Méthodes et matériels

Tableau II.1: la prise d'essais	22
--	----

Tableau II.2: Extrait sec des résines différent	23
--	----

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.1: Résultats des analyses de l'huile de soja.....	31
--	----

Tableau III.2: Résultats des analyses d'anhydride phtalique et d'anhydride maléique	31
--	----

Tableau III.3: Résultats des analyses de pentaérythritol.....	32
--	----

Tableau III.4: Résultats des analyses de white spirite	33
---	----

Tableau III.5: Résultats des analyses de xylène.....	33
---	----

Tableau III.6: Résultats des analyses de la résine.....	35
--	----

Résumé

Le but de ce travail est la fabrication d'une résine alkyde à base de l'huile soja, en suivant un processus de fabrication bien défini. Premièrement, la préparation du mono glycéride puis l'estérification de mono glycéride. On ajoute la résine alkyde longue en l'huile et enfin la dilution.

Avant de préparer la résine, l'analyse des matières premières est nécessaire, alors on a commencé par analyser toutes les matières premières qui entrent dans la fabrication de la résine : l'huile de soja, pentaérythrite, anhydride phtalique et maléique, xylène et white spirite, plus autres ajoutés. On a également suivi la préparation de la mono glycéride qui se considère comme produit semi fini qui entre dans la fabrication de la résine. La résine fabriquée a subi des analyses différentes afin de prouver sa bonne qualité. Tous les résultats obtenus montrent que la matière première utilisée et les produits fabriqués par l'entreprise sont conformes aux normes exigées.

Mots clés : résine alkyde, peinture, analyse, ENAP.

Abstract

The aim of this work is to manufacture an alkyd resin based on soybean oil, following a well-defined manufacturing process. First, the preparation of monoglyceride and the esterification of mono to add the long-alkyd resin in the oil and finally the dilution. Before preparing the resin, the analysis of the raw materials is necessary, so we started by analyzing all the raw materials that go into making the resin: soybean oil, pentaerythritol, phthalic and maleic anhydride, xylene and white spirit, plus other additions. The preparation of mono glyceride, which is considered as a semi-finished product which goes into the manufacture of the resin, has also been followed. The manufactured resin has undergone different analyzes to prove its good quality. All the results obtained show that the raw material used and the products manufactured by the company comply with the required standards.

Key words: alkyd resin, painting, analysis, ENAP.

Introduction

Introduction

Grâce au grand développement des matières première (variétés, qualité), l'industrie des peintures touche pratiquement toute l'activité industrielle à savoir le revêtement de l'ameublement, le textile ,le bâtiment, l'automobile, l'aviation, la marine, etc.....

L'industrie des peintures utilise une gamme très variée de matières première provenant de quatre grands secteurs :

- Agriculture : huile de lin, de soja etc.
- Industrie minière : pigments minéraux
- Métallurgie : pigment métalliques
- Pétrochimie : pigment organique, résines, solvant, additifs.

La résine alkyde est une sorte de résine polyester synthétique créée par la réaction de polycondensation des polyalcools et des acides dibasiques puis modifié avec des acides d'huile ou gras. Aujourd'hui les alkydes conventionnels sont largement utilisés et grâce à leur structure chimique appropriée. Les propriétés des alkydes peuvent être améliorées. Tandis que des alkydes résines modifiés de façon différente peuvent être produits avec de nouveaux designs, aujourd'hui la tendance envers les systèmes solides et surtout les alkydes émulsifiés augmente rapidement.

Le présent travail concerne l'étude de la fabrication d'une résine alkyde à base d'huile de soja. Ce travail s'organise donc autour de trois chapitres :

- Le premier est consacré à une étude théorique générale sur l'ENAP, les peintures, les résines, et les résine alkydes.
- Le second porte sur la description des méthodes de contrôle des matières premières, produits et les appareillages utilisés.
- Le troisième est réservé aux résultats obtenus, leurs discussions et leur comparaison aux normes.

Ce travail a été réalisé au niveau de l'ENAP de Lakhdaria durant la période février - juin de l'année 2020. Mais c'était plus difficile de le faire à cause de virus corona et la situation en Algérie.

Chapitre I

Partie théorique

Chapitre I : Partie théorique

I.1.Présentation de l'entreprise

I.1.1.Création de l'entreprise ENAP

L'entreprise nationale des peintures (ENAP), est une entreprise publique économique qui a pour métier de base la production des revêtements organiques (peintures, vernis, résines, émulsion, siccatifs et colles), elle a été créée en application de la note circulaire ministérielle N° 33/CAB du 23 décembre 1981 une entreprise regroupant les unités de production peintures et dérivés, Décret 82/422 du 4 décembre 1982, elle est opérationnelle depuis le 01-01-1983, issue de la restructuration nationale des industries chimiques (SNIC) [1].

I.1.2.Unités de production

L'ENAP est composée de six (06) unités de production parfaitement implantées sur le territoire nationale :

Deux (02) unités à la wilaya d'Alger (Oued Smar et Chéraga)

Une (01) unité à la wilaya de Bouira (Lakhdaria)

Une (01) unité à la wilaya de Mascara (Sig)

Une unité à la wilaya de Souk-Ahras

Une unité à la wilaya d'ORAN

I.1.3.Capacité de production de l'ENAP

Afin de développer et de consolider ses activités dans les produits des peintures, l'ENAP est à la recherche de partenaires de métier, elle a à son actif une capitale expérience de plus de 35 années, ainsi une capacité de production de 150.000 tonnes en peintures, et de 50.000 tonnes en produits semi-finis (résines, émulsions et siccatifs) [1]

I.1.4.Unité de LAKHDARIA

L'unité de LAKHDARIA où j'ai effectuée mon stage pratique est située à 75 Km à l'Est d'Alger, sur la route nationale N°5, elle s'étale sur une superficie de 8 hectares et emploie environ 340 travailleurs, répartis entre cadres, agents de maîtrise et agents d'exécution elle est partagée en deux zones (sud et nord) qui à leur tour sont divisées en plusieurs départements. [1]

Organigramme de l'UPL

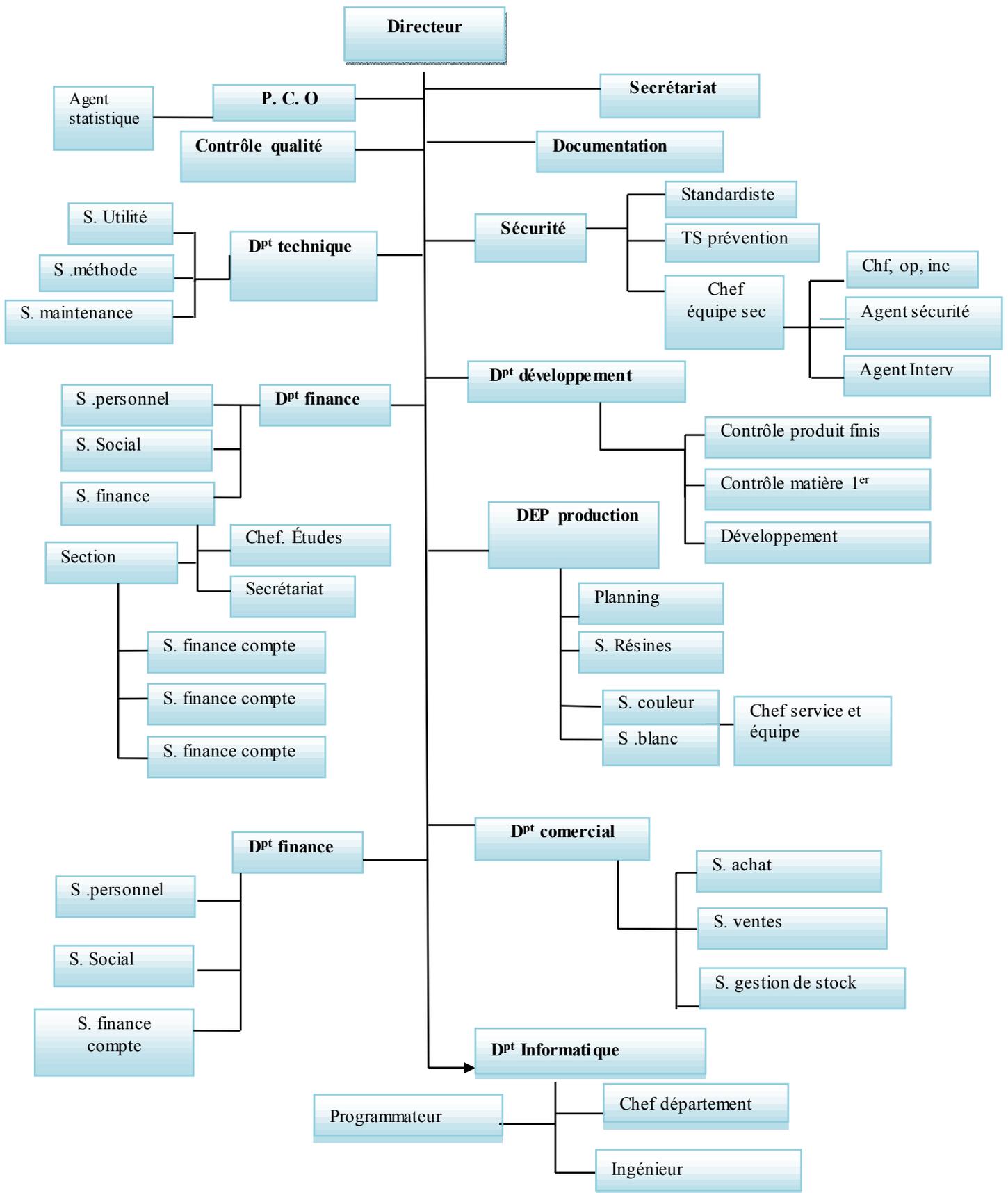


Figure I 1: Organigramme de l'UPL [2]

Plan ENAP / UPL

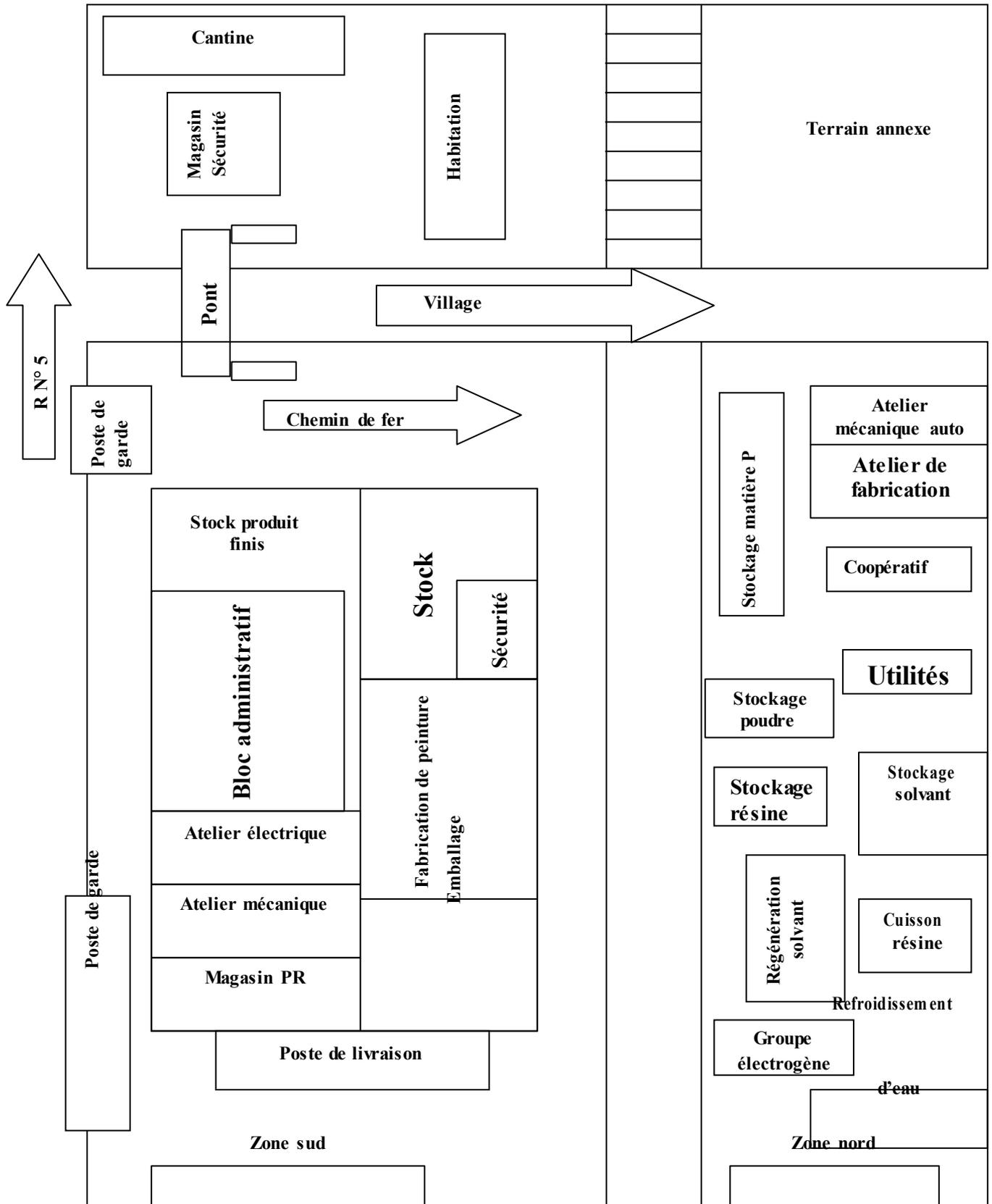


Figure I 2: Plan ENAP / UPL [2]

I.1.7. Marchés et réseaux de distribution

La totalité des produits fabriqués est commercialisée sur le marché national, leur distribution se fait selon le circuit représenté ci-dessous :

Position sur le marché

L'entreprise jouit d'une position de « leader » sur le marché et couvre les besoins du marché national à hauteur de 80%.

Sur une demande du marché national estimée à 160 000 tonnes, l'ENAP a réalisé 144 000 tonnes durant l'année 2009.

Distribution

La distribution s'effectue selon le schéma suivant :

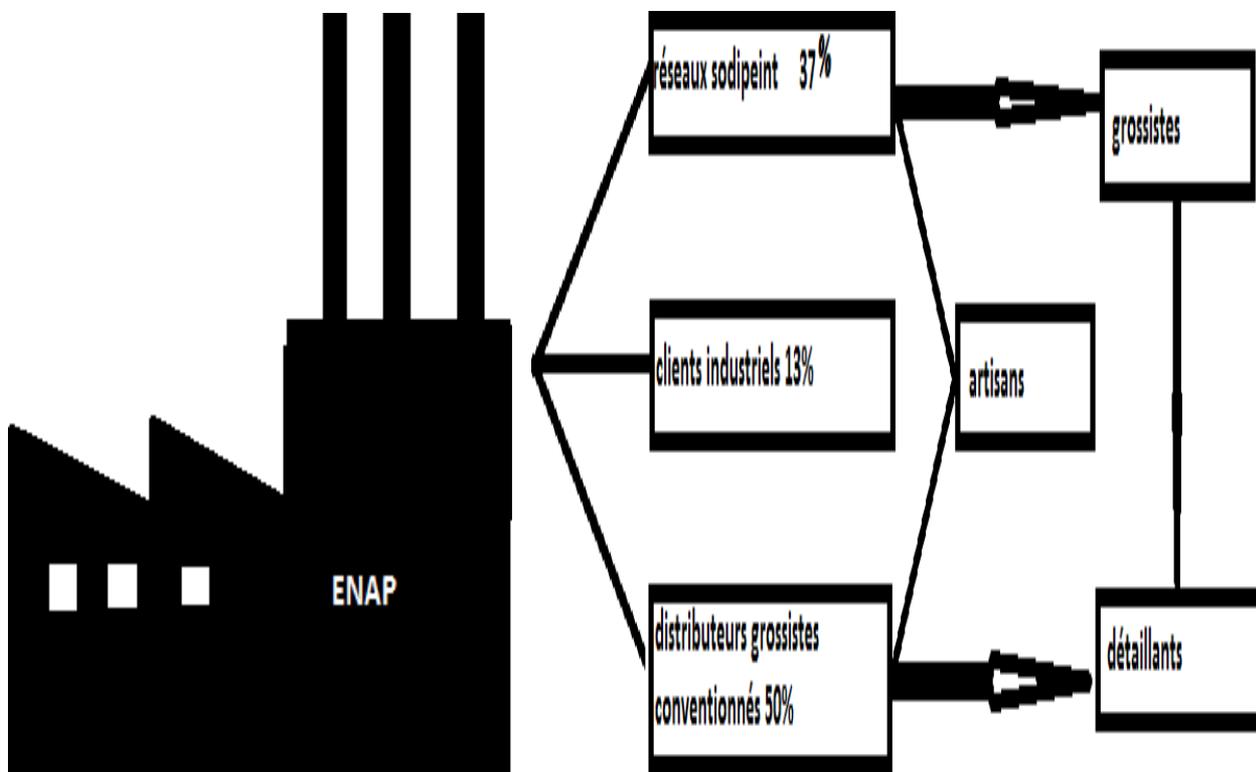


Figure I 3: Distribution d'ENAP [2]

Sodipeint

Société de distribution des peintures qui commercialise à travers le territoire nationale par le biais de son réseau de distribution.

Distributeurs conventionnels

Ce sont des opérateurs nationaux détenteur d'un registre de commerce de grossiste en peintures, vernis, et dérivés.

Clients industriels

Ce sont des opérateurs nationaux détenteurs d'un registre de commerce dont l'activité relève d'un caractère industriel et dont les produits fabriqués requièrent l'utilisation de la peinture auxquels s'ajoutent les entreprises d'application en peintures.

I.2.Généralité sur les peintures

I.2.1.Définition de la peinture

La peinture est définie comme un mélange de particules solides finement pré-dispersées dans un liant, généralement un polymère synthétique, dispersé ou dilué un liquide.

Lorsqu'elle est appliquée sur un substrat, le liquide s'évapore, ce qui entraîne l'interprétation 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'utilisateur, la peinture est une surface caractérisée par :

- la couleur : qui est le principal critère esthétique
- L'opacité : qui est liée à la présence de pigment, le vernis n'a pas d'opacité car il ne contient pas de pigment.

L'aspect : la surface peinte 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).
[3]

I.2.2.Types de peinture

I.2.2.1.Peinture en phase solvant

Elle contient des solvants organiques pour la mise en solution (ou en dispersion) des liants qui les constituent) [4].

I.2.2.2.Peinture en phase aqueuse

Ou bien la peinture à l'eau, elle contient un mélange d'eau et de solvants (entre 60% et 80 % d'eau dans cette partie liquide) [5].

I.2.2.3.Composition d'une peinture :

Une peinture est constituée dans le cas général de diverses catégories de matières premières que nous étudierons sommairement dans l'ordre suivant :

I.3.Liants

I.3.1.Définition

Les liants constituent l'essentiel des peintures et vernis, ce sont des substances macromoléculaire solide ou liquide, soluble dans de nombreux solvants organiques, ils permettent l'étalement de la peinture ne un film continu (adhérent, souple, dur, imperméable etc. ...) et servent de support aux pigments.

Exemple : résine alkyde, acrylique, époxy etc. [2]

I.3.2.Rôles du liant

- Les liants confèrent certaines caractéristique spécifiques aux peinture comme :
- L'adhérence au support
- La cohésion entre les constituants de la peinture
- La résistance aux agressions du milieu
- La durabilité du film

I.3.3.Liants utilisés en peinture

Les peintures diffèrent entre elles essentiellement par la nature chimique des liants utilisés :

- Les résines alkydes et alkydes modifiées
- Les résines cellulosiques
- Les résines acryliques et copolymères
- Les résines vinyliques
- Les résines polyesters
- Les résines aminoplastes
- Les résines époxydiques

I.4.Pigments

Ce sont des substances minérales ou organiques, généralement sous forme de fines particules insolubles dans le milieu de suspension, utilisées pour leurs propriétés optiques, protectrices et décoratives. [6]

Exemple

Pigments minéraux : dioxyde de titane, oxyde de fer rouge

Pigment organiques : vert phtalo, rouge molybdène.

Pigments métalliques : poussière de zinc, pate d'aluminium

I.5.Charges

Ce sont des substances minérales en poudre, pratiquement insolubles dans le milieu de suspension, utilisées pour raisons économique et techniques particulières (consistance, imperméabilité, résistance etc...), elles se distinguent des pigments par leur pouvoir colorant faibles.

Exemple : carbonate de calcium, talc, sulfate de baryte etc [6]

I.6.Solvants

Ce sont des composés organiques liquides, simples ou mixtes, volatile, qui sert à rendre le liant assez fluide pour s'étaler facilement. Le solvant s'évapore lors du séchage

Exemple : Hydrocarbures aromatique, cétones, alcool etc. [6]

I.7.Additifs

Les additifs sont des produits ajoutés en quantités relativement faibles afin d'apporter ou modifier un certain nombre de propriétés .leur action intervient à toutes les étapes de la fabrication et l'emploi de la peinture. Ainsi, au stade de la fabrication, on ajoutera des agents mouillants dispersants et anti-mousses, pour le stockage, des modificateurs de rhéologie, des agents anti-flottation et anti-floculation , pour le séchage des agents de coalescence et des siccatifs anti- violets, des fongicides et des éclaircissant optiques. Exemple : Antimousse, siccatifs, agent de matage etc. [6]

I.8.Siccatifs

Les siccatifs sont des combinaisons avec acide organique de certains métaux dont le caractère commun est d'être polyvalents et de présenter plusieurs degrés d'oxydation. On pense qu'en présence de l'oxygène de l'air, ces métaux passent du degré d'oxydation inférieure au degré supérieure puis cèdent à l'huile oxydable ; ce processus se renouvelant jusqu'à oxydation suffisante des double liaison conjuguées de l'huile, et provoque ainsi sa solidification. [6]

I.9.1.Processus de fabrication des peintures

I.9.1.1.Formulation

Formuler une peinture c'est choisir ses constituants et en déterminant les quantités pour résoudre un problème technique au moindre coût. L'évolution de la chimie des peintures ainsi que la diversité des domaines d'application (bâtiment, carrosserie, industrie, marine,

aviation...)) ont justifié la généralisation des produits prêts à l'emploi que le coût élevé de la main -d'œuvre a contribué à promouvoir

I.9.1.2.Fabrication

La fabrication d'une peinture consiste à mettre en suspension dans un liquide (densité inférieure à 1), un solide finement divisé (densité 1,5 à 9).

Le processus de la fabrication des peintures comprend trois phases essentielles dérivées de la teinte (produits finis). [6]

Empattage (mouillage)

Broyage

Dilution

I.9.1.2.1.Empattage (mouillage)

Le pigment tel qu'il est fourni, présente un certain degré d'agglomération (amas de particules élémentaires avec emprisonnement d'air). Le mouillage consiste en la pénétration du liant dans les interstices des agglomérats avec déplacement de l'air absorbé, il s'agit donc de remplacer l'interface particule solide/ air par l'interface particule solide /milieu de dispersion.

Cette méthode est facilitée par l'emploi d'agent mouillant, la préparation et le soin apporté à l'empattage conditionnent en grande partie le rendement des broyeurs.

I.9.1.2.2.Broyage (dispersion)

Ce premier mouillage n'est pas suffisant, il doit compléter par le broyage qui consiste à séparer mécaniquement les gros agglomérats plus petits dispersés dans le liant. Cette opération est réalisée par les forces de cisaillement transmises par les microbilles du broyeur ou tri cylindre.

Un broyage correct signifie des propriétés optimales pour la peinture: pouvoir couvrant, teinte, brillant, propriétés mécaniques, stabilité, etc [6].

I.9.1.2.2.Dilution

Elle consiste en l'addition sous agitation du complément de la formule (résines, solvants, additifs) , pour stabiliser la dispersion et développer certaines propriétés particulières (étalement , séchage, résistivité, etc.) [6].

I.9.1.3.Mise à la teinte:

En fonction des étalons de teinte à réaliser, le coloriste intervient après la phase de dilution pour contrôler la teinte et la corriger éventuellement [6].

Chapitre I : Partie théorique

Les teintes sont réalisées soit

Par broyage : tout les pigments sont rayés dans une même formule (Ex: Dioxyde de titane oxyde de fer jaune, noir de carbone etc.). Cette méthode nécessite presque toujours des corrections de teinte.

Par mélange de peintes de bases rayées séparément (Ex: bases Glycar bleu, noir, oxyde jaune etc.)

Cette méthode donne des résultats plus fiables (conformité, reproductibilité) [6].

Description du procès de fabrication

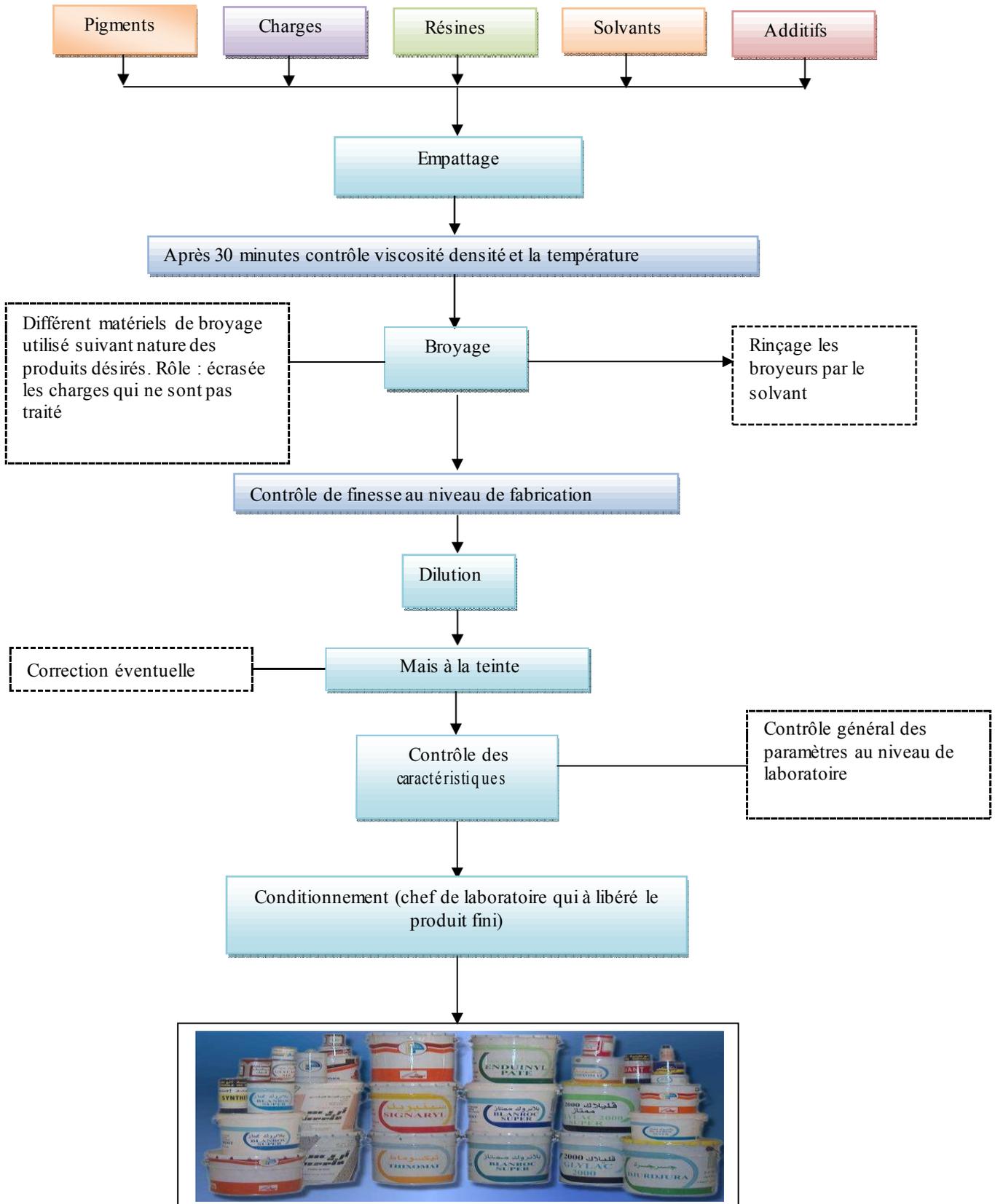


Figure I 4: procès de fabrication d'une peinture [17]

II.1.Résine

II.1.1.Définition de résine

La résine est un composé naturel ou synthétique qui entre dans la composition de certaines matières plastiques. Les résines sont constituées des molécules très longues plus ou moins réticulées. Elles sont utilisées pour leur transparence ou leurs propriétés isolantes (électriques, phoniques, ou thermiques) [7].

II.1.1.2.Différent types des résines

On distingue différents types de résines selon leur composition :

- * Résine phénolique
- * Résine aminoplaste
- * Résine époxydique
- * Résine polyester
- * Résine dérivée du caoutchouc
- * Résine polyamide
- * Résine dérivée du polyéthylène
- * Résine polyuréthane
- * Résine abieto-maléiques
- * Résine alkyde

II.1.2.3.Résines de polyesters

Les polyesters résultant de l'action des polyacides sur les polyalcools on distingue :

II.1.2.4.Polyesters linéaires

Lorsque le polyacide et de polyol sont bi fonctionnels, on obtient un polymère linéaire.

II.1.2.5.Polyesters tridimensionnels

Lorsque le polyacide ou le polyol ou tous les deux on une fonctionnalité supérieure a deux, on obtient des molécules tridimensionnelles. Il est en outre possible d'obtenir des polyesters tridimensionnels par action d'un diacide insaturé sur un diol suivie d'une copolymérisation a laquelle on soumet les macromolécules ainsi élaborées.

II.2.Résine alkyde

II.2.1Définition

Ce sont des résines obtenues par estérification de polyalcools (glycérine, pentaerythritol) par des diacides (anhydride phtalique, acide iso phtalique, téréphtalique, maléique, fumarique) et modifiées par des polyacides aliphatiques insaturés tels que l'acide oléique. Ce sont, au sens propre des polyesters mais ce terme a pris un sens plus restreint dans l'industrie chimique. Les résines oléo glycérophtaliques sont une classe importante des résines alkydes. Les résines alkydes peuvent être modifiées par des acrylates, du styrène, du

vinyltoluène, de la colophane, des stands lies (huiles siccatives oxydées et partiellement polymérisées) [6].

II.2.1.2.Types de résines alkydes

Les résines alkydes sont classées en fonction de la teneur en huile, appelée « longueur d'huile », calculée en pourcentage de triglycéride comme suit :

II.2.1.2.1.Courtes en huile

Longueur d'huile de 30 à 45 %. L'exemple typique est celui des résines alkydes associées aux résines aminoplastes ; le mélange polymère durcit au four ;

II.2.1.2.2.Moyennes en huile

Longueur d'huile de 45 à 56 %. L'huile de soja est la plus utilisée ;

II.2.1.2.3.Longues en huile

Longueur d'huile de 56 à 70 %. Les huiles de lin et de soja sont les plus utilisées. Le séchage de ces peintures est moins rapide que dans le cas précédent.

II.3.Propriétés importantes des Résines alkydes longue en l'huile

- les longues chaînes d'acide gras communiquent à la molécule des caractéristiques non polaires qui rendent ces résines compatibles avec d'autre produit non polaire

- les groupes hydroxyde (OH) peuvent réagir avec les groupes amides (CONH₂)
- les groupes acides (COOH) peuvent réagir avec les groupes hydroxyles(OH)
- les doubles liaisons insaturées des chaînes grasses peuvent se Co-polymérisent avec d'autre monomères insaturé

Si bien que les résine alkydes sont compatible ou peuvent réagir avec de nombreux produit tels que nitrocellulose résine urée forme aldéhyde, la résine mélamine ou les résines phénolique. [1]

II.3.1.Fabrication des résines alkydes à base des huiles soja

II.3.1.1.Matière première

II.3.1.1.1. Huile soja

- **Définition**

L'huile de soja est fluide et d'un couleur jaune plus ou moins foncé suivant la nature des graines et les procédés d'extraction. Fraîche, elle a une saveur assez prononcée d'haricot qui

s'atténue peu à peu. Elle est riche en acides gras polyinsaturés et notamment en acide gras essentiel alpha-linoléique. Elle est recommandée pour les assaisonnements [9].

Tableau I 1: composition huile de soja en acide gras [10]

Acides gras symbole acide gras (%)	Acides gras symbole acide gras (%)	Acides gras symbole acide gras (%)
Acide palmitique	C16:0	7 à 12
Acide stéarique	C18:0	2 à 5,5
Acide oléique	C18 :1	20 à 50
Acide linoléique	C18 :2	35 à 60
Acide arachidique	C20 :1	1
Acide gadoléique	C20 :1	1
Acide béhénique	C22 :0	0.5

• Structure de l'huile de soja

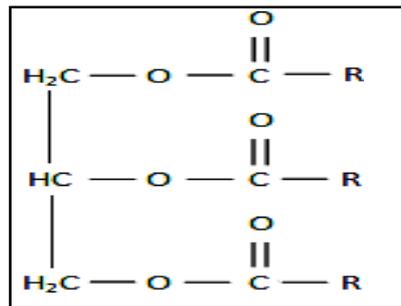


Figure I 5:structure d'huile de soja

Les radicaux alkydes R peuvent être saturés ou insaturés. Ils peuvent aussi être identiques ou différents.

II.3.1.1.2. Anhydride phtalique [11]

• Définition

L'anhydride phtalique est une molécule de formule $C_8H_4O_3$. C'est l'anhydride de l'acide phtalique. C'est un composé à grande importance en chimie, notamment pour la fabrication de résines synthétiques, de plastiques

- **Utilisation**

L'anhydride phtalique est principalement utilisé pour la fabrication de plastifiants (phtalates), et comme intermédiaire de synthèse des résines polyester insaturés et Résines alkydes. [12]

Il est également utilisé comme intermédiaire de synthèse d'insecticides, de fongicides, d'acide benzoïque, de colorants (phtaléines notamment), de produits pharmaceutiques, de parfums. [19].

- **Formation de l'anhydride phtalique**

La déshydratation de l'acide phtalique conduit à l'anhydride phtalique

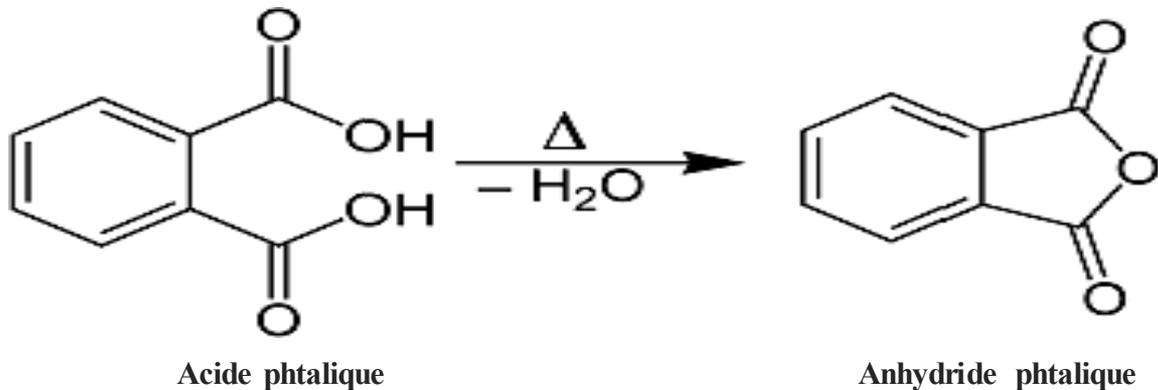


Figure I 6: Réaction de formation l'anhydride phtalique par la déshydratation

Il est produit par l'oxydation catalytique du naphthalène et, à une moindre échelle à partir d'ortho xylène

M = 148.11

Tf = 130°C

Teb = 284°C

, de colorants et de pigments.

- **Anhydride maléique [12]**

Il est extrêmement réactif. L'oxydation en phase vapeur du benzène, du n-butane ou des n-butènes constitue la voie industrielle la plus importante de production d'anhydride maléique.

On obtient aussi comme sous-produit de la fabrication de l'anhydride phtalique. L'oxydation du benzène est restée longtemps le seul mode commercial conduisant à l'anhydride maléique ces derniers, plus particulièrement en Europe de l'ouest. [12]

L'oxydation du n-butane :

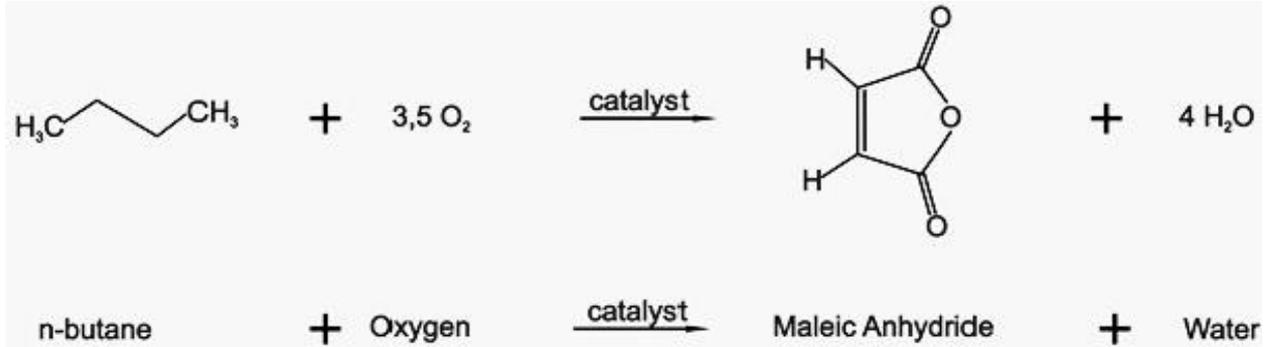


Figure I 7: Réaction de formation de l'anhydride maléique

Les propriétés :

- Mass molaire : 98,05g/l
- T° de fusion 53°C
- T° d'ébullition : 202°C

• **Pentaérythritol [13]**

Il est obtenu par action l'acétaldéhyde sur le formaldéhyde en présence de potasse.

Sa formule est la suivante

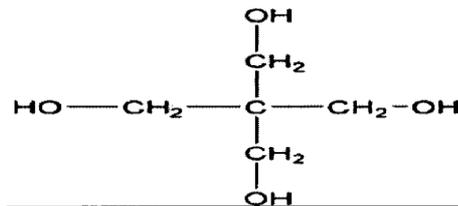


Figure I 8: Pentaerythritol (T_f = 255°C)

Il est obtenu par condensation de formaldéhyde sur l'acétaldéhyde en milieu alcalin.



• **White spirit [14]**

Le white spirit est aussi appelé, naphta lourd est une essence minérale. Le white spirit est un liquide transparent ressemblant à de l'eau, mais avec une forte odeur, c'est un

produit très toxique. Le white spirit est principalement constitué d'hydrocarbures paraffines de C₈ à C₁₂ (de 40 et 60%), cyclo paraffines de C₉ à C₁₂ (de 30 et 70%), et aromatique (de 1 et 20%). Il existe une version non aromatisée de white spirit

- **Xylène [15]**

Le xylène ou diméthylbenzène est un groupe d'hydrocarbures aromatiques dérivés méthyles du benzène. Il est représenté par trois isomères structuraux :

- 1,2-diméthylbenzène : ortho-diméthylbenzène
- 1,3-diméthylbenzène : méta-diméthylbenzène
- 1,4-diméthylbenzène : para-diméthylbenzène

Le xylène technique est un mélange des trois isomères, de composition voisine de méta- (60 %), ortho- (10-25 %) et para- (10-25 %).

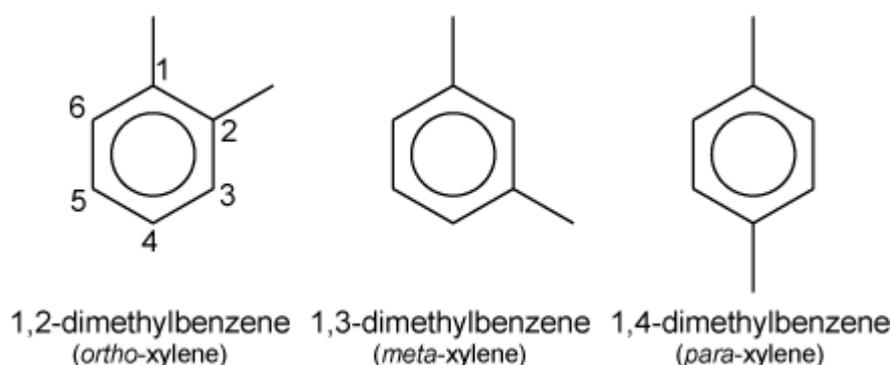


Figure I 9: la structure de xylène

- **Hydroxide lithium [16]**

L'hydroxyde de lithium (LiOH, CAS : 1310-65-2), Aussi appelé lithine, est une base corrosive, produite par exemple lors du mélange réactif entre le lithium métal solide et l'eau :



Il est analogue à la soude (NaOH) et la potasse (KOH), bien que certaines de ses propriétés soient uniques. Son principal avantage par rapport à celles-ci concerne sa faible masse et sa plus grande densité, ce qui rend ses utilisations en milieu confiné plus pratiques.

II.3.1.2. Etapes de fabrication de la résine

C'est une opération comportant 3 phases bien distinctes :

- Préparation de la mono-glycéride
- Polycondensation avec anhydride phtalique
- Dilution

• **Préparation de la mono-glycérade**

En mélangeant l'huile avec Pentaerythritol sous agitation en présence d'un catalyseur, $\text{Li}(\text{OH})_2$, et en chauffant a une température comprise entre 210°c et 245°c , la réaction est suivie par le test de solubilité des alcools. Après certain temps précis, il faut vérifier que notre mono glycérade est conforme ou non.

La réaction est la suivant :

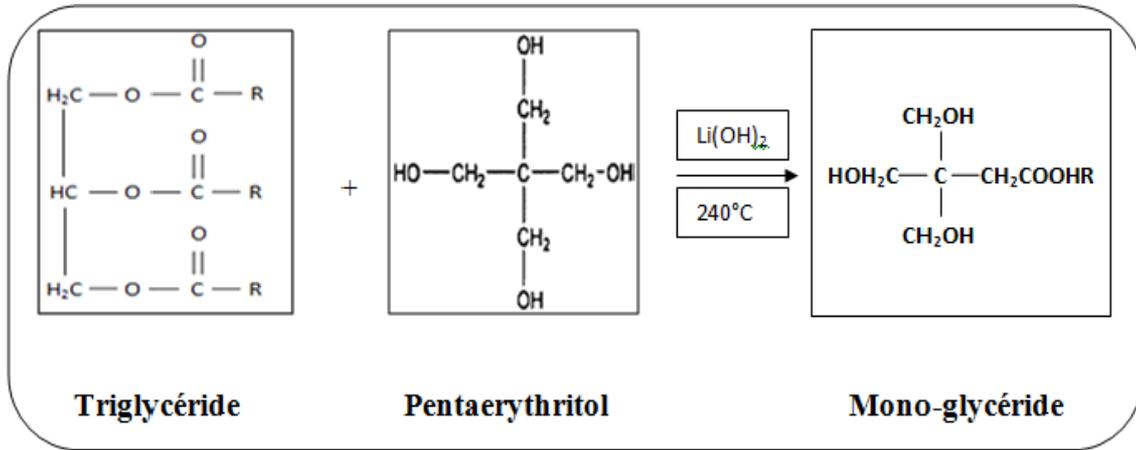


Figure I 10: Réaction de formation la mono-glycérade

- **Analyse de la mono glycérade**

.Après certain temps précis, la vérification de mono glycérade est conforme ou non.

• **Formation de polyester : estérification**

La mono-glycérade obtenu dans étapes précédente est refroidi jusqu'à 150°c sous agitation, ajouter l'anhydride phtalique et le complément de penta, laisser réagir pendant une heure

On porte ensuite la température à maximum de 245°C .

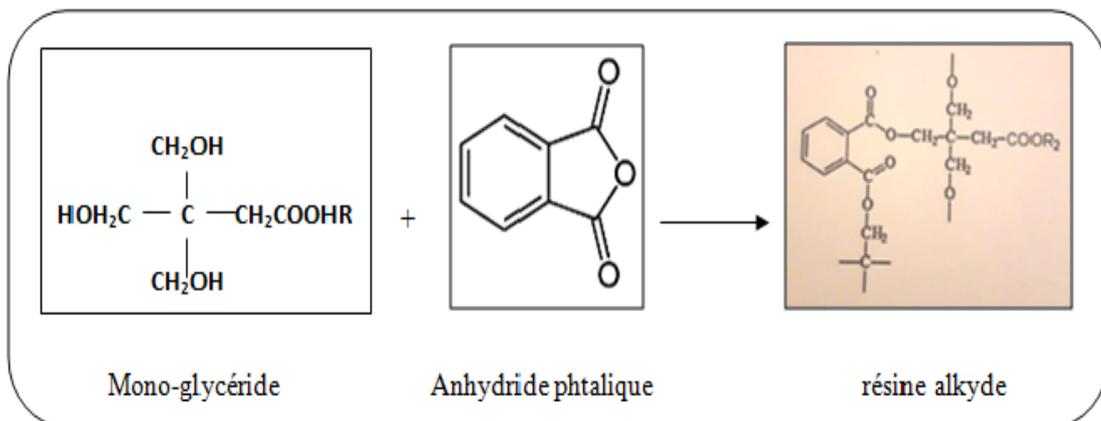


Figure 11: Réaction de formation la résine alkyde

- **Dilution :**

Quand l'indice d'acide atteint une valeur entre et on passe directement au refroidissement jusqu'à 180°C. On transvase ensuite la résine vers une Dilueuse contenant du solvant.

Schéma d'industriel de fabrication

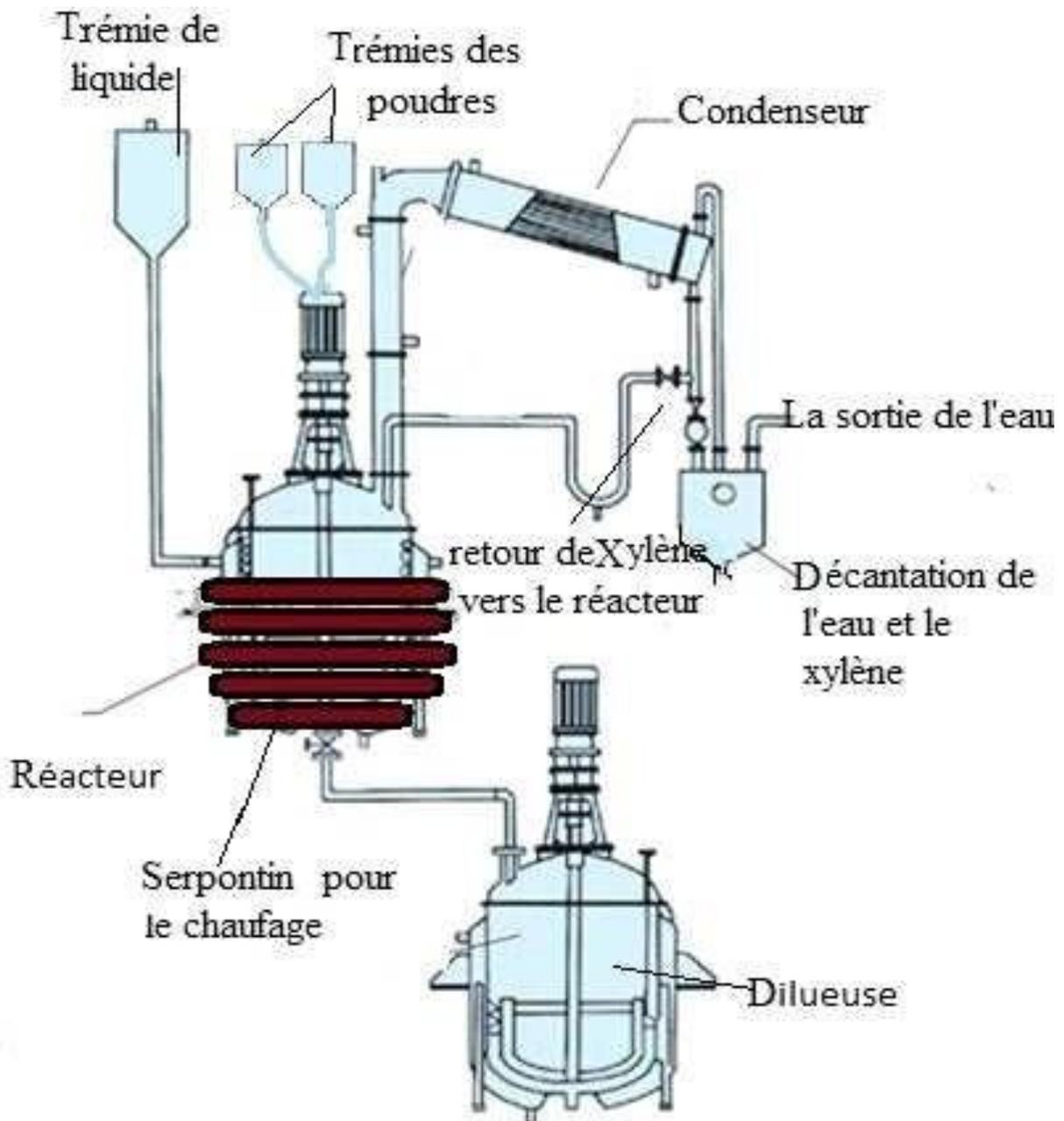


Figure I 12: schéma d'industriel de fabrication [19]

Chapitre II

Matériels et Méthodes

II.1.Méthode de contrôle des matières premières

II.1.1.Huile de soja

II.1.1.1.Méthode de contrôle la densité :

1- Objectif

Cette méthode consiste à déterminer la densité des peintures, vernis et diluants au moyen d'un pycnomètre

2- Appareillages et produits



Figure II 1:pycnomètre



Figure II 2 : balance de précision

3-Mode opératoire

- Peser le pycnomètre avec son couvercle : M1
- Remplir le pycnomètre avec le produit à contrôler jusqu'un bord, en évitant la formation de bulles d'aire
- Placer le couvercle a fond dans un mouvement de rotation
- Essuyer l'excès du produit qui s'est échappé du pycnomètre
- Peser à nouveau le pycnomètre M2

4-Expression des résultats

$$D = \frac{M2-M1}{V}$$

D : densité

M1 : poids du pycnomètre vide avec couvercle

M2 : poids du pycnomètre remplir avec couvercle

V : volume du pycnomètre (100cc)

5-Méthode de contrôle couleur Gardner :

5.1.Objectif

Cette méthode permet de déterminer la couleur des liquides transparent par rapport à une échelle de référence dite échelle Gardner

5.2.Principe

On compare visuellement l'échantillon contenu dans un tube a paroi mince à une échelle de référence constituée des même tube numéroté de 1 à 18 et contenant un liquide coloré constitué d'une solution de chlorure de fer et de cobalt.

5.3.Appareillage et produits

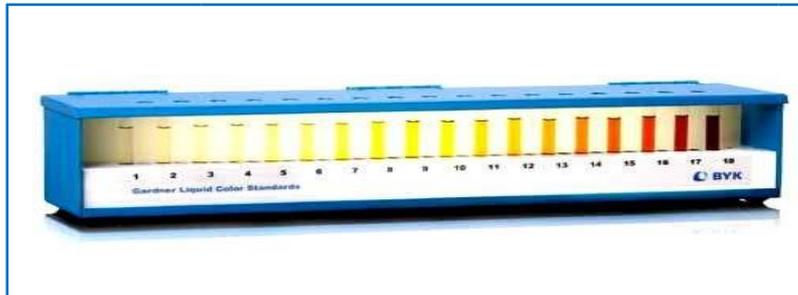


Figure II 3 : coloration de Gardner

- Echelle Gardner de coloration
- Tubes Gardner avec bouchons

6.Expression des résultats

Indiquer le numéro du tube de l'échelle Gardner dont la coloration est la plus proche de celle de l'échantillon

7.Méthode de contrôle indice d'acide

7.1.Objectif

Cette Méthode consiste à déterminer l'indice d'acide des matière première, semi fini, des résines.

7.2.Principe

Cette méthodes consiste a titre l'acidité d'un produit organique par de la potasse alcoolique en présence d'un indicateur coloré (phénophtaléine).

7.3.Appareillage et produits

- Burette de 50cc
- Bécher de 250 cc
- Baguette de verre
- Plaque chauffante
- Potasse caustique à 0.1n dans alcool éthylique
- Alcool éthylique
- xylène

7.4.Mode opératoire

- Peser x g (suivant tableau ci-dessus) de substance dans un bécher de 250cc
- Diluer à 100cc avec du xylène, agiter pour homogénéiser
- Chauffer si nécessaire
- Ajouter quelques gouttes de solution de phénophtaléine
- Doser par la solution de potasse jusqu'au virage rose violet. Soit V cc

Tableau II 1: Prise d'essais

Indice d'acide présumé	Prise d'essai en g
0 – 20	20
20 – 50	15
50 – 100	5
100 – 200	3
> 200	1

Si l'indice d'acide est totalement inconnu, faire un premier essai avec g de produit et un second essai avec le poids indiqué dans le tableau suivant les résultats obtenu lors du premier essai, afin d'obtenir un dosage correct, la chute de burette doit être entre 10 et 20 g

8. Expression des résultats

$$IA = \frac{V * f * N * 56.1}{P}$$

V : volume de burette en cc

f : facteur de la solution de potasse

N : normalité de la solution de potasse

P : prise d'essai en grammes

Remarque : pour le calcul de I² indice des semi fini résines adopter la formule suivante :

$$IA = \frac{V * f * N * 56.1}{P * E}$$

ES : extrait sec de la résine à contrôler selon MC1

Pour le contrôle de l'indice d'acide des résines semi finis en cours de cuisson tenir compte de l'extrait sec selon tableau ci-dessous :

Tableau II 2: Extrait sec de différentes résines

SF	Résine sèche	Solvant de dilution	
		WS	Xylène
Alkyde longue en huile	62	38	-
Alkyde moyenne en huile	62	-	38
Alkyde courte en huile	62	-	38

III.2. Anhydride phtalique et anhydride maléique

III.2.1. Méthode de contrôle point de fusion

III.2.1.1. Objectif

Cette méthode permet de déterminer le point de fusion d'une substance à l'abri de l'air

III.2.1.2. Principe

Déterminer le point de fusion des matières premières à co

III.2.1.2. Appareillage et produits :

- Tube capillaire pour point de fusion (hauteur 40mm)

- Appareil point de fusion

-

III.2.1.3.Mode opératoire :

- Couper le tube capillaire en deux égales
- Prendre une partie du tube capillaire et la remplir dans l'appareil point de fusion
- Mettre l'appareil en marche et régler la vitesse et la limite de chauffe en fonction du point de fusion recherché (Exemple : position 2 – 3 pour un point de fusion 150°C. voir diagramme température, vitesse et limite de chauffe)
- Régler la montée de température à la position max. lorsque la température se rapproche a moins 10°C du point de fusion recherché, remettre le bouton à la position mini pour affiner la lecture (Exemple : réglage à la position mini des que la température atteint 140°C pour un point de fusion de 150°C)
- Des l'apparition de la première goutte (visible dans la lunette de l'appareil), relever la température affichée qui, correspond au point de fusion



Figure II 4:Fusiomètre

Pentaérythritol

- Méthode de contrôle Point de fusion

Le même appareil et le même mode opératoire du paragraphe précédent sont employés pour déterminer le point de fusion de l'anhydride maléique et phtalique.

- Méthode de contrôle humidité

- Objectif

Cette méthode permet de déterminer l'humidité d'un pentaérythritol.

Appareillage et produits



Figure II 5: balance taux humidité

- Mode opératoire

On branche l'appareil et on met l'interrupteur en marche. À l'aide de la balance du taux d'humidité montré en figure II.5, on pèse dans la coupelle en aluminium 2 g de l'échantillon à contrôler, puis on retire la coupelle et on étale bien l'échantillon sur toute la surface de la coupelle.

On remet la coupelle dans son emplacement et on ferme le couvercle, on relève le pourcentage d'humidité affiché automatiquement sur le cadran supérieur de l'appareil au bout de 17 minutes.

Enfin, on compare le pourcentage d'humidité affiché par la balance taux d'humidité, en se référant aux normes.

- White spirite et le xylène

-Méthode de contrôle Densité

Elle est mesurée de la même façon que dans le paragraphe précédent (huile de soja).

- Méthode de contrôle de l'Indice de réfraction

- Objectif

Cette méthode consiste à déterminer l'indice de réfraction des matières premières à contrôler

- Principe

Déterminer l'indice de réfraction à 20-25°C

Appareillages et produits



Figure II 6: refractomètre type ABBE

- Thermostat a circulation d'eau

Mode opératoire

- la thermostat ion des prismes s'effectue a laide du thermostat a circulation d'eau maintenue a 20 – 25°C

- régler l'appareil en plaçant sur le prisme de référence une goutte d'eau distillée et faisant marquer a la division l'indice de l'eau (1.333 à 20°C) en amenant la croise des fils du réticule d'observation sur la limite de la zone sombre et éclairée au moyen de la vis de réglage.

- Déposé en suite sur le prisme porte échantillon une goutte du liquide a examiner et amener les eux prisme en contact

- Manœuvre le bouton latérale commandant les prisme compensateur pour éliminer les bandes colorées a la limites des zones claires et sombres
- Amener la ligne de pénombre sur le croisé des fils du réticule de la lunette en faisant tourner le prisme a réflexion totale solidaire de l'échelle de lecture.
- L'échelle de droit dans l'oculaire indique les indices de réfraction.

Expression des résultats

Indiquer l'indice de réfraction avec quatre décimale et la température a laquelle a été effectuée la mesure.

Méthode de contrôle Point d'éclair

On met 2 ml de notre solvant dans l'appareil de mesure de point d'éclair, puis on allume le gaz et le feu du fusible à gaz, en même temps on ajuste l'appareil à une température moins basse... Après 30 secondes, on appuie sur le couteau du gaz et on lit notre résultat si le mot 'flash ' est apparu donc elle indique que c'est la fin de l'expérience, sinon on la refait avec l'augmentation de la température à chaque fois jusqu'à l'apparition du mot 'flash'.

Le but de cette expérience est de connaître la température à laquelle commence la combustion de ce composé. La figure suivante montre l'appareil employé pour effectuer cette analyse.



Figure II 7: Appareil du point d'éclair

2. Contrôle de qualité de résine alkyde à base de l'huile de soja

Méthode de contrôle de viscosité Gardner

- Objectif

Cette méthode consiste à déterminer un indice de viscosité des liquides transparent par rapport à une échelle de comparaison (échelle Gardner –holdt)

- Principe

On compare la vitesse de monter, d'une bulle d'air à travers l'échantillon par rapport à une échelle de référence

- Appareillage et produits

- Echelle de viscosité Gardner
- Tubes Gardner avec bouchons
- Bain-marie à 25°C



Figure II 8: Echelle de viscosité Gardner

- Mode opératoire :

- On le tube Gardner avec l'échantillon exempt de particules et de bulles jusqu'au trait de jauge inférieur et on le bouche à l'aide du bouchon de liège qui doit être enforcé jusqu'au trait de marquage supérieure

- On maintient le tube de référence et le tube échantillon à 25°C

- On renverse rapidement et simultanément l'échantillon et le tube standards pour les mettre en position verticale et on note celui des tubes standards qui donne le résultat le plus voisin du tube échantillon pour la vitesse de remonté des bulles.

- **Expression des résultats**

Relever l'indication portée sur le tube standard correspondant (lettre ou lettre et chiffre)

- **Méthode de contrôle de la densité et l'indice d'acide et couleur Gardner**

Ces trois modes opératoires sont déjà expliqués en paragraphe II.1.1 (huile soja).

- **Méthode de contrôle extrait sec à poids constant**

- **Objectif**

Cette méthode consiste à déterminer un extrait sec à poids constant

- **Principe**

Déterminer un extrait sec à poids constant jusqu'au ce que deux pesées successives accusent une différence de moins de 5 mg

Appareillage et produits



Figure II 9: Etuve



Figure II 10: coupelle en aluminium



Figure II 11: dessiccateur

Mode opératoire :

Cette méthode est applicable dans les conditions suivantes :

- Température de l'étuve : 150°C
- Temps : 1h jusqu'à poids constant
- Peser la coupelle, soit M1
- Peser environ 105 à 2 g à 1 mg près de produit préalablement homogénéisé soit M2
- Mettre la coupelle a l'étuve pendant au moins 1h
- Laisser refroidir dans le dessiccateur puis repeser soit M3
- Remettre à l'étuve 30' laissé refroidir dans le dessiccateur et repeser soit M4
- Si M3-M4 < 5 mg l'opération est terminée

Expression des résultats

Les résultats sont exprimés en faisant la moyenne sur deux essais à condition que ceux-ci ne diffèrent pas de plus de 2%

$$ES\% = \frac{M3 - M1}{M2 - M1} * 100$$

Chapitre III

Résultats et discussions

Chapitre III : Résultats et discussions

1. Résultats des analyses des matières premières

1-Huiles de soja

Les résultats obtenus en analysant l'huile de soja dans le tableau suivant :

Analyses	Densité	Colore Gardner	Indice d'acide
Normes	0.922±0.01	4 max	0.4 max
Résultats	0.924	1-2	0.22

Tableau III.1: Résultats des analyses de l'huile de soja

Discussion

Pour l'achat de toute matière première, l'entreprise doit respecter des normes bien définies, le tableau précédant résume les résultats de contrôle huile de soja en comparant avec une référence :

- **pour la densité :**

Selon la norme il doit être entre 0.921 et 0.923, donc on remarque que l'échantillon est hors norme mais on peut dire qu'il est acceptable.

- **Pour le colore Gardner**

Elle doit être inférieure à 4, l'échantillon a une colore Gardner sur les normes donc il est conforme.

- **Pour indice d'acide**

Elle doit être inférieure à 0.4, l'échantillon a une indice d'acide de 0.22, donc il est conforme.

- **Anhydride phtalique et anhydride maléique**

Les analyses effectuées sur l'anhydride phtalique et l'anhydride maléique ont donné les résultats qui sont représentés sur le tableau suivant :

Tableau III.2: Résultats des analyses d'anhydride phtalique et d'anhydride maléique

Point de fusion	Anhydride phtalique	Anhydride maléique
Normes	131±2	53±2
Résultats	132	55

Discussion

- **Pour l'anhydride phtalique**

Le point de fusion doit être inférieure à 133, celui de l'Anhydride phtalique a un Point de fusion de 132, donc il est conforme

- **Pour l'anhydride maléique**

Le point de fusion doit être inférieure à 55, celui de l'Anhydride maléique a un Point de fusion de 55, donc il est acceptable.

- **Pentaérythritol**

Les résultats obtenus en analysant le Pentaérythritol sont données dans le tableau suivant :

Tableau III.3: Résultats des analyses de pentaérythritol

Analyses	Point de fusion (°C)	Humidité (%)
Normes	257±7	0.2 max
Résultats	253	0.18

Discussion

- **Pour le Point de fusion**

Il doit être inférieure à 264, le pentaérythritol a un Point de fusion de 256, donc il est conforme

- **Pour l' Humidité**

L'humidité doit être inférieure à 0.2 , le pentaérythritol a un Point de fusion de 0.18, donc il est conforme.

2- White spirite

Le white spirite est aussi appelé naphtha lourd est une essence minérale qui se présente sous forme liquide transparent ressemblant à de l'eau mais avec une forte odeur c'est un produit très toxique [14].

L'utilisation de ce solvant s'effectue dans la dernière étape de fabrication de la résine alkyde (étape de dilution). Son rôle est de ramener la résine obtenue à une viscosité acceptable.

Tableau III 4:Résultats des analyses de white spirite

Analyses	Densité	Point d'éclaire (°C)	Indice de réfraction
Normes	0.77±0.01	38±1	1.432±0.004
Résultats	0.76	38 C°	1.430

Discussion

- **Pour la densité**

Elle doit être inférieure à 0.78, white spirit a une densité de 0.76, donc il est conforme

- **Pour le point d'éclaire**

Il doit être inférieure à 39°C, white spirit a un point d'éclaire de 38°C, donc il est conforme.

- **Pour l'Indice de réfraction**

Il doit être inférieur à 1.436, white spirit a un Indice de réfraction de 1.430, donc il est conforme.

3- Xylène

Le xylène ou diméthyle-benzène est un group d'hydrocarbures aromatique dérivés méthyles du benzène .Il est utilisé comme solvant pour dissoudre les matières premières solides et donner la bonne viscosité. Le tableau suivant montre les résultats obtenus après l'analyse de xylène

Tableau III 5: Résultats des analyses de xylène

Analyses	Densité	Indice de réfraction	Point d'éclaire
Normes	0.860±0.01	1.491±0.004	24±2 °C
Résultats	0.865	1.489	26 °C

2. Résultats de la mono glycéride

La figure suivante montre les résultats d'analyse de la mono glycéride à différents stades de la préparation. A la fin de la préparation , on voit que la mono-glycéride est bien transparente, après séjour dans le réacteur pendant 5 heures. Comme on le constate les résultats sont conformes aux normes.



Figure III 1: Préparation de la mono glycéride après 10 min.

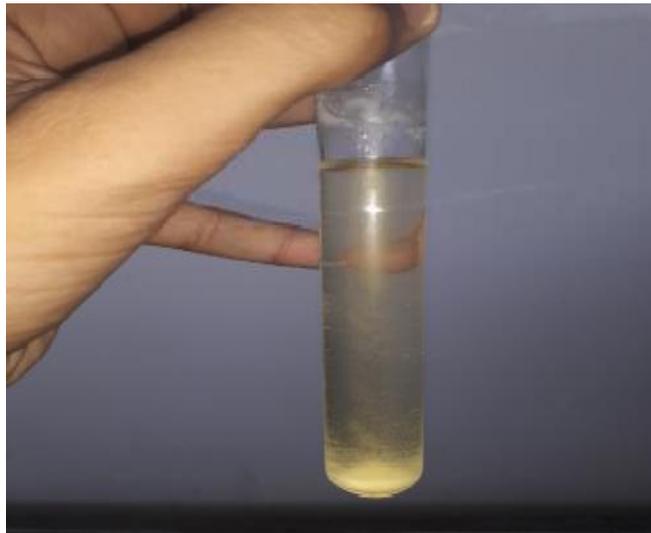


Figure III 2: Préparation de la mono glycéride après 5 heures

On constate que :

- Sur la 1^{ère} photographie, l'aspect de la mono glycéride est opaque.
- Sur la 2^{ème} photographie, la mono glycéride est transparente.

La limpidité de cette mono glycéride signifie qu'elle est prête à l'estérification et la transformation en une résine alkyde longue.



Figure III 3: Différence visuelle entre le début et la fin de préparation d'une mono glycéride.

3. Résultats des analyses de la résine

Une fois la résine est préparée, elle doit subir un certain nombre d'analyses après quoi elle est utilisée dans la fabrication des peintures. Le tableau suivant regroupe les résultats d'analyses.

Tableau III 6: Résultats des analyses de la résine

Analyses	Indice d'acide	Densité	Extrait sec	Colore Gardner
Normes	10 max	0.86 à 0.96	59 à 61	5 – 6
Résultats	7.8	0.923	59.8	5

Discussion

D'après le tableau III.6, on observe que les résultats obtenus sont conformes en les comparant aux normes. Donc notre résine est prête à l'utilisation dans la fabrication des peintures à base des huiles.

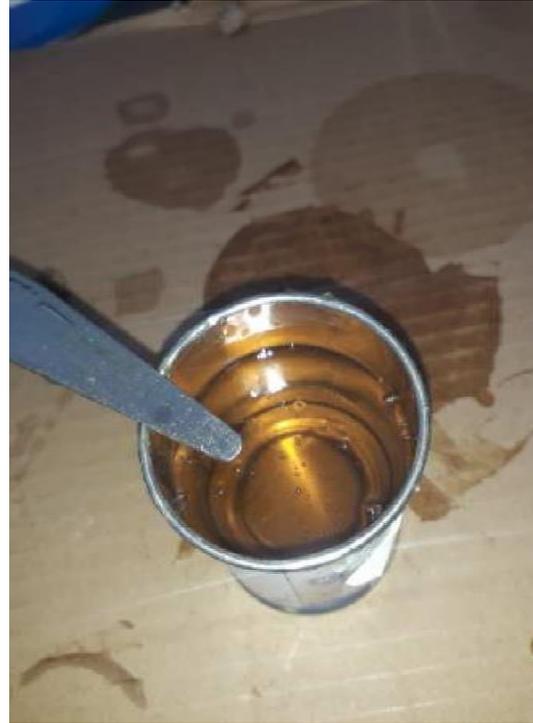


Figure III 4: Résine alkyde à base de l'huile de Soja

Conclusion

Conclusion

Au cours de mon travail, je me suis intéressé aux méthodes de contrôle des produits qui entrent dans la composition de peinture à base de résine alkyde.

La fabrication industrielle des résines alkydes passe par plusieurs étapes, chacune nécessitant des contrôles précis.

Afin de synthétiser une résine alkyde à action prolongée dans l'huile, nous avons suivi un procédé de fabrication composé de trois parties: préparation des monoglycérides puis estérification multiple des monoglycérides en résine, et enfin dilution.

La période de stage pratique constitue la mise en application de la formation théorique dans le secteur industriel. C'est une étape d'approfondissement du savoir faire et la concrétisation de la théorie acquise au cours de la formation .

Cependant l'ENAP de Lakhdaria m'a permis d'acquérir des connaissances dans le domaine des peintures en général, et des solvants en particulier. Cela m'a également permis de comprendre l'importance des différents composants du revêtement (notamment les résines) et la complexité du processus de fabrication d'un produit semi-fini, puis du produit final.

Références bibliographiques

Référence bibliographique

[1] : GUENOUNE Med (2008), fabrication industrielle des résines alkydes à base de l'huile de soja et mise en œuvre en produit fini, mémoire de master en chimie industrielle, USTHB Alger.

[2] : <https://www.enapdz.dz/>

[3] : http://www.univ-guelma.dz/recherche/PNR_Bilans/ben_Hamza_Hocine

[4] : INRS (2009), Aide-mémoire technique : peintures en solvants : composition, risques toxicologique, mesures de prévention, (www.inrs.fr) ED971

[5] : INRS (2005), Aide-mémoire technique : peintures en phase aqueuse (ou peinture à l'eau) : composition, risques Toxicologiques, mesure de prévention. ED955.

[6] : référence ENAP

[7] : Paul Pasteur, Pierre Grandou. Peinture et vernis (1966)

[8] : projet PNR (2010), Nouvelles formulations pour peintures, résines et adjuvants à base de tensioactifs biodégradables, Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM) Université 08 Mai 1945 – Guelma.

[9] : J.F. Platon. Raffinage de l'huile de soja, americanSoybean Association U.S.A, (1988).

[10] : H.Lamballais. Les aliments. Ed. Maloine. (1989) 94-102.

[11] : [http:// wiki.science.amusante.net/index.php/Anhydride_phtalique](http://wiki.science.amusante.net/index.php/Anhydride_phtalique)

[12] : http://fr.wikipedia.org/wiki/Anhydride_maléique

[13]: [http:// fr.wikipedia.org/wiki/pentaerythritol](http://fr.wikipedia.org/wiki/pentaerythritol)

[14] : [http:// www.white_spirit.fr](http://www.white_spirit.fr).

[15] : [http:// fr.wikipedia.org/wiki/xylène](http://fr.wikipedia.org/wiki/xylène)

[16] : [http:// fr.wikipedia.org/wiki/hydroxyde-de-lithium](http://fr.wikipedia.org/wiki/hydroxyde-de-lithium)

[17] : Manuel application des peintures ENAP

[18] : Kansai Paini. CO. LTD. Manuel de fabrication (1975)

(19) I.Debruyne.Soja : transformation et Techniques d'ingénieur. (2001)1- 6.] .
aspects industriels