

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



Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté par

KESSOURI NOURA
KENANE FATIMA ZOHRA

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : GENIE DES PROCEDES

Spécialité : SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

**Développement et application d'une peinture
époxydique monocouche anticorrosion à faible
teneur en COV**

Soutenu le 04 /10 / 2016

Devant le jury composé de :

H.Lounici

Président

D.Hadiouche

Examinatrice

CH.Arabi

Encadreur

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
I. Généralité sur les peintures	3
I.1. Domaine d'application des peintures	3
I.1.1. Peintures bâtiment	3
I.1.2. Peintures anticorrosion	3
I.1.3. Peintures marines	4
I.1.4. Les peintures industrielles	4
I.1.5. Les peintures pour carrosserie	4
I.2. Principaux constituants des peintures	4
I.2.1. Les Liants	4
I.2.2. Les pigments	5
I.2.3. Les Charges	8
I.2.4. Les solvants	9
I.2.4.3. Effets et impacts des COV	10
I.2.4.3.1. Effets des COV sur l'environnement	10
I.2.4.3.2. Effets sur la santé	11
I.2.5. Les Additifs	12
I.3. Processus de fabrication des peintures	12
I.4. Durabilité d'un film de peinture	14
II. Généralités sur les résines époxydiques	15
II.1. Les résine	15
II.2. Les résines époxydiques	15
II.2.1. Obtention d'une résine époxy	16
II.2.2. Les caractéristiques des résines époxydiques	18
II.2.3. Solubilité des résines époxydiques	18
II.2.4. Compatibilité des résines époxydiques	19
II.3. Le durcisseur	19
II.3.1. Choix de durcisseur :	19
II.3.2. Calcul de la proportion de durcisseur	20

SOMMAIRE

II.4. La réticulation époxy/amine.....	21
II.4.1. Les propriétés physiques d'une résine époxy réticulée	22
II.4.2. Les principales applications des systèmes époxy [12]	23
III. Applications des revêtements époxydiques	24
III.1. Les pipelines (oléoduc).....	24
III.2. Les réservoirs de stockage	25
III.2.1. Classification des réservoirs.....	26
III.2.2. Problématique posée par Les structures métalliques	28
III.3. La corrosion	28
III.3.1. Mécanisme de corrosion	29
III.3.2. Protection anti corrosion	30
III.3.3. Matériaux et protections anti corrosion	30
III.4. Les inhibiteurs de corrosion.....	31
III.5. L'évaluation des performances de corrosion par brouillard salin	33
IV. Formulation des peintures à base d'époxy et préparation des plaques de travail	38
IV.1. Formulation des peintures à base de résine époxy	38
IV.1.2. La peinture étudiée	39
IV.1.3. Formulation de peinture Epoxy High Build.....	39
IV.1.3.1. Contrôles des matières premières	40
IV.1.3.1.1. Résultats de contrôle.....	40
IV.2. Test des coulures	43
IV.2.1. L'application des peintures sur les plaques.....	43
IV.2.2. Résultats de contrôle des coulures.....	44
IV.2.4. Préparation des plaques de travail.....	48
IV.3. Contrôle des caractéristiques mécaniques des revêtements.....	49
IV.3.1. L'adhérence	49
IV.3.2. La dureté.....	52
IV.3.3. L'emboutissage	53
IV.3.4. Le choc 1 kg/36 cm	54

SOMMAIRE

IV.3.5. Pliage conique.....	55
IV.4. Test brouillard salin.....	57
IV.4.1. Conditions opératoires.....	57
IV.4.2. Résultats obtenus et interprétations.....	57
CONCLUSION GENERAL.....	66
RECOMMANDATIONS.....	67
ANNEXE 1- Présentation de l'entreprise.....	68
ANNEX II- méthodes et essais de control.....	72
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	85

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1 : Pigments minéraux.....	6
Figure I. 2 : Les pigments organiques.....	Error! Bookmark not defined.
Figure I. 3 : Mécanismes de dégradation des films de peinture.....	14
Figure II. 4 : Diagramme des applications des résines époxy dans l'industrie.....	16
Figure II. 5 : Formule chimique du pré polymère de DiglycidylEther de bisphénol A.....	17
Figure II. 6 : Exemples de réticulation d'une résine époxy.....	21
Figure III. 7 : Transport par pipeline.....	25
Figure III. 8 : réservoirs de stockage.....	26
Figure III. 9 : Corrosion à l'intérieur des pipelines.....	29
Figure III. 10 : Appareil de test brouillard salin.....	34
Figure IV. 11 : Test de coulure, film humide avec 1% d'agent anti-coulure.....	45
Figure IV. 12 : Test de coulure, film humide avec 1,5% d'agent anti-coulure.....	46
Figure IV. 13 : Test de coulure, film humide avec un pourcentage 2% d'agent anti-coulure.....	47
Figure IV. 14 : Peigne 1 mm et 2 mm.....	Error! Bookmark not defined.
Figure IV. 15 : Pendule Persoz.....	52
Figure IV. 16 : Emboutisseur.....	53
Figure IV. 17 : Appareil d'essai au choc.....	54
Figure IV. 18 : Appareil de pliage conique.....	55
Figure IV. 16 : Test brouillard salin, système de peinture standard, durée d'exposition 10 jours.....	58
Figure IV. 20 : Test brouillard salin, système de peinture monocouche modifié, épaisseurs film sec 100 µm, durée d'exposition 10 jours.....	59
Figure IV. 21 : Test brouillard salin, système de peinture monocouche modifié, épaisseurs film sec 200 µm, durée d'exposition 10 jours.....	60
Figure IV. 22 : Test brouillard salin, système de peinture standard, durée d'exposition 20 jours.....	61
Figure IV. 23 : Test brouillard salin, système de peinture monocouche modifié, épaisseurs film sec 100 µm, durée d'exposition 20 jours.....	62
Figure IV. 24 : Test brouillard salin, système de peinture monocouche modifié, épaisseurs film sec 200 µm, durée d'exposition 20 jours.....	63

LISTE DES TABLEAUX

Tableau. 1: Les différents pigments minéraux	7
Tableau. 2: Classification des réservoirs selon le critère de pression	27
Tableau. 3: spécifications des produits utilisés NaCl et H ₂ O	35
Tableau. 4: Préparation de la solution de chlorure de sodium à 5%.....	35
Tableau. 5: les conditions opératoires.....	36
Tableau. 6: formule centésimale utilisée.....	39
Tableau. 7: Résultats de contrôle de la résine Epoxy EE 828	41
Tableau. 8: Résultats de contrôle de la résine Epoxy EE622	41
Tableau. 9: Résultats de contrôle de l'agent anti-coulures (Aérosil R200).....	41
Tableau. 10: Résultats de contrôle de l'agent mouillant	41
Tableau. 11: Résultats de contrôles de Dioxyde de Titane (TiO ₂).....	41
Tableau. 12: Résultats de contrôle de phosphate de zinc	42
Tableau. 13: Résultats de contrôle de Talc Industrie	42
Tableau. 14: Résultats de contrôle de Sulfate de Baryte.....	42
Tableau. 15: Résultats des coulures en fonction d'épaisseur de film humide, 1 % d'agent anti-coulures (Aérosil R200).....	44
Tableau. 16: Résultats des coulures en fonction d'épaisseur de film humide, 1,5% d'agent anti-coulure (Aérosil R200).....	45
Tableau 17: Résultats des coulures en fonction d'épaisseur de film humide, 2% d'agent anti- coulure	46
Tableau. 18: Mode opératoire final de la peinture Epoxy High Build.....	48
Tableau. 19: Classement de 0 à 5 de l'adhérence	50
Tableau. 20: Résultats de contrôle des caractéristiques mécaniques des primaires.....	56

INRODUCTION GENERALE

Le secteur des peintures, vernis et résines est un domaine d'activité important dans le tissu industriel national. Il fait partie des secteurs stratégiques pour le développement économique et social de notre pays.

En effet, les produits de peinture et vernis fabriqués par cette industrie sont utilisés dans divers domaines d'activités tels que le domaine du bâtiment, qui enregistre aujourd'hui un programme de construction impressionnant, le secteur du matériel naval (barque de pêche, bateaux) ainsi que le domaine de l'industrie du pétrole, où des produits de peinture sont fortement utilisés, notamment dans les bacs de stockage et dans les conduites servant au transport du gaz, du pétrole et de l'eau.

A l'heure actuelle le secteur du pétrole est en plein développement. Avec les nouvelles découvertes réalisées ces dix dernières années, ce secteur stratégique pour l'économie du pays, exige des moyens technologiques plus performants et durables pour assurer une bonne protection des installations industrielles contre la corrosion.

La corrosion des métaux regroupe de multiples phénomènes liés au milieu dans lequel elle se déroule. Ces phénomènes dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres (la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température etc...).

Les moyens de lutte contre la corrosion sont multiples et doivent être appropriés à chaque cas. La prévention passive demeure la meilleure solution pour éviter la corrosion des installations métalliques.

La manière la plus commune d'empêcher un métal de se corroder ou de retarder sa corrosion, est d'appliquer un revêtement imperméable sur sa surface. Si la couche du revêtement fournit une barrière protectrice parfaite au métal dans un environnement corrosif, alors ni l'oxygène, ni l'eau ne pourront atteindre sa surface et la corrosion sera finalement empêchée. Le rôle du revêtement est donc de limiter le flux de ces produits (oxygène, eau) en créant une barrière physique. Malheureusement, la plupart des revêtements, tels que les peintures, ne sont pas de parfaites barrières contre la corrosion et ne protègent donc pas les métaux par suite de l'existence des failles dans les revêtements ou de diffusion de l'oxygène et de l'eau à travers eux. Pour toutes ces raisons,

INTRODUCTION GENERALE

il est nécessaire de recourir à d'autres méthodes de protection des métaux, telles que, les inhibiteurs de corrosion, la protection anodique et la protection cathodique.

Un revêtement comporte en général différents éléments qui sont susceptibles de remplir des fonctions adaptées suivantes :

- Imperméabilité aux agents corrosifs
- Bonne adhérence sur le substrat qui assure sa stabilité chimique.
- Bonne protection des métaux par les inhibiteurs de corrosion

Le but affiché à ce travail est la substitution de l'ancien système de peintures bicouches (couche primaire anticorrosion et couche de finition) par un nouveau système économique monocouche qui contient uniquement un seul type de peinture (anticorrosion et finition). Cette dernière doit être remplir les mêmes caractéristiques de l'ancien système des peintures et répond aux exigences des cahiers des charges fournis par des clients du secteur de l'énergie (SONATRACH et autres sociétés pétrolières et gazières).

Deux systèmes seront donc formulés et évalués selon les étapes suivantes :

- Formulation des peintures à base d'époxy et préparation des plaques de travail
- Contrôle des caractéristiques mécaniques des revêtements
- Evaluation des performances anti- corrosion par brouillard salin

Les deux systèmes qui feront l'objet de cette étude sont :

- 1- Un système bicouche traditionnel :
 - Couches anticorrosion : Primepox brun rouge
 - Couche de finition : Epoxamine blanc
- 2- Un système monocouche développé :
 - Couche anticorrosion et finition : Epoxy high build

Pour les besoins d'une étude comparative, nous avons veillé à ce que la formulation des deux systèmes reste inchangée pour le pourcentage de l'agent anticorrosion utilisé (phosphate de zinc).

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I

I. Généralité sur les peintures

Une peinture (en anglais paint) est une préparation fluide qui peut s'étaler en couche mince sur différents supports pour former par évaporation d'un solvant un feuil adhérent, résistant, opaque, blanc ou coloré. La peinture sert à protéger et à décorer, sa fonction protectrice est primordiale à l'extérieur, tandis qu'à l'intérieur le but recherché est surtout décoratif.

L'aspect du feuil de peinture peut être brillant, semi brillant satiné ou mat, selon les produits qui entrent dans sa composition. Les peintures à fort pourcentage d'huile sont brillantes, celles à faible pourcentage (au-dessous de 20%) sont semi brillants ou satinées, et les peintures à l'eau sont mates [1].

I.1. Domaine d'application des peintures

Les différentes peintures peuvent être divisées en six grands domaines d'application [2] :

I.1.1. Peintures bâtiment

Un peintre en bâtiment est la personne responsable de l'application des peintures sur un bâtiment. Il habille les murs et les plafonds, maîtrise l'art de la finition et assure l'entretien des habitations.

Le peintre en bâtiment doit connaître et savoir préparer tout type de support tel que le béton, le plâtre, le bois, la brique, le métal afin d'obtenir la finition demandée. Les diverses préparations permettront de rendre le support propre, sain, lisse avec une surface plane, et apte à recevoir la peinture de finition. Le peintre en bâtiment est le plus souvent le dernier acteur à intervenir sur un chantier, seul ou en équipe selon la taille des travaux à effectuer. Il peut travailler autant sur des chantiers de rénovation que sur des chantiers de construction neuve. Après son passage, le lieu devient propre et habitable. La discrétion, l'organisation et la précision sont des critères qu'ils doivent respecter [2].

I.1.2. Peintures anticorrosion

Elles sont conçues pour être appliquées sur des surfaces généralement métalliques (fer ou autres métaux), pour la protection et la décoration des ouvrages a terre de travaux publics ou de génie civil, ainsi que sur les ossatures de bâtiments ; on les retrouve essentiellement dans des applications telles que : l'industrie chimique, installations agroalimentaires, ouvrages d'art, installations maritimes et fluviales, sols industriels, parkings, structures métalliques fixes dans les transports [2].

I.1.3. Peintures marines

Ce sont des revêtements polymères organiques utilisés essentiellement pour leur rôle de protection en milieu marin [2].

I.1.4. Les peintures industrielles

Destinées à être appliquées en usine, les industriels les mettent en œuvre pour la finition des objets manufactures qu'ils produisent.

Elles sont présentées principalement dans des domaines tels que la construction automobile, les produits pour emballages, le plaquage du métal, l'industrie générale (aéronautique, ferroviaire, électroménager, ameublement...) [2].

I.1.5. Les peintures pour carrosserie

Ces produits sont destinés à la réparation et à l'entretien des carrosseries de véhicules. Les revêtements destinés à l'industrie automobile doivent répondre à de nombreuses spécifications. Bien que l'aspect esthétique soit un critère primordial aux yeux du consommateur, la résistance à la corrosion ainsi qu'aux impacts divers (stone shipping) doit être garantie. Pour assurer ses diverses fonctions, les revêtements modernes sont constitués de plusieurs couches remplissant chacune une fonction spécifique [2].

I.2. Principaux constituants des peintures

Une peinture est constituée dans le cas général de diverses catégories de matières premières que nous étudierons dans l'ordre suivant [1, 3, 4, 5] :

- 1) Liants
- 2) Pigments
- 3) Charges
- 4) Solvants
- 5) Additif

I.2.1. Les Liants

Appelés aussi résines ou polymères, ce sont des substances macromoléculaires solides ou liquides d'origines naturelles ou synthétiques solubles dans nombreux solvants organiques.

I.2.1.1. Rôle du liant

Les liants confèrent certaines caractéristiques spécifiques aux peintures comme :

- l'adhérence au support
- la cohésion entre tous les constituants de la peinture
- la résistance aux agressions du milieu

- la durabilité du film

I.2.1.2. Liants utilisés en peinture

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

- les résines alkydes et alkydes modifiées
- les huiles et huiles modifiées
- les résines vinyliques
- les résines polyuréthane
- les résines phénoliques
- les résines polyéthers
- les résines d'hydrocarbures
- les résines cellulosiques
- les résines acryliques et copolymères
- les résines époxydiques
- les résines aminoplastes
- les résines polyesters
- les résines silicones
- les résines naturelles et dérivés

I.2.2. Les pigments

Ce sont des substances minérales ou organiques, généralement sous forme de fines particules insolubles dans le milieu de suspension (liant et solvant).

I.2.2.1. Rôle des pigments

Les pigments déterminent la couleur d'une peinture (pouvoir colorant et aspect décorative) et son aptitude à opacifier un support (pouvoir couvrant ou propriété optique). Ils améliorent certaines propriétés physiques du film telles que la dureté, l'imperméabilité ou la résistance à la corrosion (propriété protectrice). En absorbant ou réfléchissant les rayons UV (Ultra-Violet), les pigments protègent les liants contre la dégradation photo-lytique et contribuent ainsi à la durabilité du film de peinture.

I.2.2.2. Pigments utilisés en peinture

Ils existent deux catégories de pigments qui sont :

a) Pigments minéraux

Ils sont regroupés par la couleur, les pigments minéraux sont classés par importance d'utilisation décroissante dans le tableau I.1.ci dessous.

Ces pigments sont utilisés dans tous les types de peintures.



Figure I. 1 : Pigments minéraux.

Tableau. 1: Les différents pigments minéraux

BLANC	
Oxyde de titane	TiO ₂
Oxyde de zinc	ZnO
BLEU	
Bleu de cobalt	(CO) _m (Al ₂ O ₃) _n
Bleu outremer	Silicate Al et Na polysulfure
VERT	
Oxyde de chrome	Cr ₂ O ₃
Oxyde de chrome hydraté	Cr ₂ O ₃ .n H ₂ O
Vert de chrome	Jaune de chrome +ferrocyanure ferrique
JAUNE	
Oxyde de fer	Fe ₂ O ₃
Chromate de plomb	PbCrO ₄
Jaune de zinc	4ZnO ,4CrO ₃ ,K ₂ O,3H ₂ O
ORANGE	
Orange de chrome	XPbCrO ₄ , YPbO
ROUGE	
Rouge de cadmium	CD
Oxyde de fer	Fe ₂ O ₃
BRUN	
Oxyde ferrique et ferreux	Fe ₂ O ₃ ;FeO
NOIR	
Oxyde de fer	Fe ₃ O ₄

b) Les pigments organiques

Il existe plusieurs centaines de formules chimiques.

Les composés les plus utilisés en peinture sont :

- Le diasozine: violet.
- Mono azoïque de la série des naphthols : rouge.
- Diazoïque : jaune organique.



Figure I. 2 : Les pigments organiques

I.2.3. Les Charges

Ce sont des substances minérales, en poudre, pratiquement insolubles dans les milieux de suspension utilisés (les liants et les solvants). Elles se distinguent des pigments par leur pouvoir opacifiant et colorant faibles.

I.2.3.1. Rôle des charges

Elles sont utilisées pour des raisons, économiques (diminuer le prix de revient des peintures), et techniques (consistance, imperméabilité, résistance).

I.2.3.2. Charges utilisées en peinture

Les principaux types de charges utilisées dans les peintures sont :

- Les sulfates : barytes, blanc fixe
- Carbonates : carbonate de calcium, dolomie
- Oxydes : silice, quartz, silice amorphe
- Silicates : kaolin, talc, mica, silicates de calcium

I.2.4. Les solvants

Le solvant est une substance importante dans la formulation et la fabrication des peintures, notamment pour le réglage de sa viscosité de telle sorte que son application soit adéquate et aisée. Les solvants sont des composés qui servent à solubiliser le liant polymère pour s'étaler sur le support. Pour cela, Ces solvants doivent être compatibles avec les chaînes polymères. Après leur utilisation, ils sont éliminés du film de peinture par évaporation pendant le séchage. Ils sont choisis de manière à ce que l'évaporation soit progressive afin que le réseau de la peinture puisse s'organiser. Ils sont également choisis selon des critères économiques, d'hygiène et de sécurité. Dans l'industrie des peintures, les solvants sont presque exclusivement utilisés sous forme de mélange. A l'exception de l'eau, les solvants sont aussi appelés composés organiques volatils (COV).

Les COV sont des composés organiques, c'est-à-dire des composés contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs autres éléments tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, les halogènes (fluor, chlore, brome, iode), le soufre, le phosphore, le silicium [6].

I.2.4.1. Rôle des solvants

Lors du séchage de film de la peinture, les solvants servent au transfert des constituants fixes du film vers le support. Leur rôle est de rendre la peinture ou tout filmogène (résine), assez fluide pour faciliter son application puis, après élimination par évaporation, de retrouver une phase solide. Dans les installations d'application des peintures, les solvants sont utilisés exclusivement sous forme de mélange (diluant) pour obtenir la viscosité adéquate d'application [6].

I.2.4.2. Solvants utilisés en peinture

Les principaux types de solvants utilisés dans les peintures sont :

- ✓ Les hydrocarbures aliphatiques : essences spéciale, solvant paraffiniques et isoparaffiniques, white spirit (mélange constitué essentiellement d'hydrocarbure aliphatiques)
- ✓ Les hydrocarbures terpéniques : essences de térébenthine, huile de pin, dipentène
- ✓ Les hydrocarbures aromatiques : xylène, naphta lourd, naphta léger, à l'exception du benzène dont l'utilisation dans les peintures est interdite.

- ✓ Les éther-oxydes :dérivés oxypropyléniques (éthylglycol, éthylidiglycol, propylglycol, butyldiglycol),ou oxypropyléniques (méthoxypropanol, méthoxydipropanol, éthoxypropanol, butoxypropanol)
- ✓ Les esters : acétates d'éthyle, d'isopropyle ou de butyle, acétate oxyéthyléniques (acétate d'isobutyle et de butyglycol), acétates oxypropyléniques (acétate de méthoxypropyle, acétate d'éthoxypropyle et de méthoxydipropyle)
- ✓ Les cétones : acétone, méthyléthylcétone (MEK), méthylisobutylcétone (MIBK), cyclohexanone, diacétone alcool, éthylamylcétone, diisobutylcétone, isophorone

L'eau : afin de répondre aux exigences écologiques et de minimiser les COV, les fabricants de peinture ont synthétisé des résines pouvant être solubilisées ou dispersées dans l'eau.

I.2.4.3. Effets et impacts des COV

La présence de COV dans l'atmosphère présente des risques directs et indirects pour la santé humaine et pour l'environnement. Cependant, c'est un sujet complexe et encore mal connu du fait de la rareté des travaux réalisés. Ce paragraphe présente les effets les mieux étudiés de certains COV sur l'environnement et la santé humaine [7].

I.2.4.3.1. Effets des COV sur l'environnement

L'effet principal des COV sur l'environnement est lié à leur participation à des réactions photochimiques complexes avec d'autres composés présents dans l'atmosphère.

En présence d'oxydes d'azote et du rayonnement solaire, ils contribuent à la formation de composés oxydés et nitrés dont les plus connus sont les Peroxy-Acyle Nitrate (PAN). Ils font aussi partie des gaz précurseurs de l'ozone troposphérique (basse atmosphère) en se conjuguant avec les oxydes d'azote. L'ozone est présent de manière naturelle dans l'air et il se forme par combinaison d'un atome de dioxygène et d'un atome d'oxygène provenant de la dissociation d'une molécule de dioxyde d'azote sous l'effet du rayonnement solaire.

Cette apparition d'ozone est régulée par la réaction inverse puisque O₃ se recombine avec le monoxyde d'azote précédemment créé. Cependant la présence de COV provoque une modification de ce cycle [7].

En effet, ceux-ci sont transformés en composés radicalaires au fort pouvoir oxydant qui se combinent avec le monoxyde d'azote pour former du dioxyde d'azote.

Un excès d'ozone est alors généré, aboutissant à un déséquilibre entre les concentrations d'ozone et de dioxygène dans l'air, la réaction étant défavorisée. Cet ozone va alors

s'accumuler dans l'atmosphère. La présence d'ozone dans la basse atmosphère est aussi à l'origine de divers problèmes écologiques notamment la perturbation de la photosynthèse des végétaux (forêts et cultures). De plus, les COV sont également impliqués dans le phénomène des pluies acides à l'origine de graves dégâts principalement dans les zones forestières.

Mais à l'heure actuelle, le problème majeur reste l'augmentation de l'effet de serre et donc le réchauffement accéléré de la planète. La part de l'ozone participant à l'effet de serre total est estimée à 18 % sur l'ensemble de la planète. A ce titre, une réduction de 70 à 80 % de la teneur en COV est estimée indispensable pour réduire significativement les concentrations élevées en photo-oxydants [7].

I.2.4.3.2. Effets sur la santé

Les troubles causés par les COV sur la santé peuvent aller de simples irritations à des troubles beaucoup plus sévères comme des problèmes cardiaques ou l'apparition de cancers. A ce titre ils constituent donc un problème sanitaire à prendre en compte [7].

A. Effets directs

Les COV présentent un caractère irritant pour les yeux, la peau. Les solvants à base de composés halogénés ou aromatiques comme le chloroforme ou le styrène entraînent des irritations cutanées et plus particulièrement des tissus adipeux.

Une exposition à certains composés aromatiques peut également entraîner des irritations des yeux, Par ailleurs, à des concentrations plus élevées, d'autres COV sont aussi à l'origine de troubles cardiaques comme le toluène, le chloroforme ou le trichlorométhane [7].

B. Effets indirects

Les COV sont des précurseurs de l'ozone troposphérique, reconnu pour ses effets irritants et toxiques. A ce titre, une étude menée par l'Institut Français de Veille Sanitaire (InVS) (Institut de Veille Sanitaire, 1999) évalue une augmentation de la mortalité quotidienne de 2 à 3% pour une augmentation de 50 µg/m³ de la teneur moyenne en ozone pendant huit heures [7]. La présence de COV dans l'atmosphère a donc des effets néfastes aussi bien sur l'environnement (avec pour principal impact l'effet de serre) que sur la santé humaine. Des réglementations ont donc été mises en place afin de limiter les émissions des différentes sources de pollution anthropique [7].

I.2.5. Les 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.

I.2.5.1. Rôle des additifs

Lors de la fabrication des peintures, le respect du pourcentage qu'il faut l'introduire dans chaque étape est très important.

Le rôle des additifs est de diminuer le temps de fabrication, de faciliter l'étalement de la peinture sur le substrat d'améliorer la stabilité des peintures au stockage.

I.2.5.2. Additifs utilisés en peinture

Les principaux types d'additifs utilisés dans les peintures sont :

- Les agents mouillants et dispersants
- Les agents anti-mousses
- Les agents anti-flottation
- Les agents de coalescence
- Les agents des éclaircissantes optiques
- Les agents anti-coulure
- Les agents d'étalement
- Les agents de rhéologie
- Les agents de séchage
- Les agents anti-bactéries
- Les agents anti-déposant
- Les agents anti-UV

I.3. Processus de fabrication des peintures

I.3.1. Formulation

Formuler une peinture c'est choisir ses constituants et en déterminants les quantités pour résoudre un problème technique au moindre cout. 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 cout élevé de la main-d'œuvre a contribué à promouvoir [3].

I.3.2. Fabrication

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

Le processus de la fabrication des peintures comprend trois phases complémentaires de mises à la teinte (produits finies) [3].

I.3.2.1. 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'interfaces 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 [3].

I.3.2.2. Broyage (dispersion)

Ce premier mouillage n'est pas suffisant, il doit compléter par le broyage qui consiste à séparer mécaniquement les gros agglomérats des 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 optimums pour la peinture : pouvoir couvrant, teinte, brillant, propriétés mécaniques, stabilité, etc [3].

I.3.2.3. 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.) [3].

I.3.2.4. 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.

Les teintes sont réalisées soit :

- ✓ Par broyage : tous 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 teintes de bases rayées séparément (Ex : bases polyuréthanes bleu, noir, oxyde jaune etc.) [3].

I.3.2.5. Filtration

Après l'opération de dilution, les produits finis ont presque toujours besoin d'être filtrés pour éliminer les impuretés éventuelles (peau, grumeaux etc.)

Exemple : tamis, filtres à cartouches et par poches [3].

I.4. Durabilité d'un film de peinture

La corrosion des métaux peints apparaît généralement lorsque le film de peinture se dégrade. Plusieurs mécanismes peuvent contribuer à la perte des propriétés protectrices des peintures : Le vieillissement de la peinture, la formation de cloques, les défauts d'application ou les endommagements mécaniques. Le vieillissement des peintures (figure I.3. (a)) est dû aux effets physiques et chimiques du milieu [8].

La formation de cloques (figure I.3. (b)) peut avoir différentes origines. Le plus souvent, elle est liée à un phénomène osmotique. En effet, le film fonction comme une membrane semi-perméable, laissant passer l'eau mais pas les composants ioniques. En présence de l'eau de condensation, les contaminants ioniques situés à l'interface métal-film engendrent une pression osmotique. Il en résulte un flux d'eau à travers le film, de l'extérieur vers l'intérieur, provoquant la formation d'une cloque et sa croissance. A un certain stade, la cloque se rompt et le métal de base se trouve en contact direct avec le milieu.

Bon nombre de dégâts de corrosion observés sur les surfaces peintes proviennent de défauts d'application (porosité) ou d'endommagements mécaniques (rayures). Ces défaillances du film provoquent des piles de corrosion entre les endroits protégés et ceux non protégés. La figure I.3. (c)) représente schématiquement un cas similaire : le décollement cathodique d'une peinture lors de la corrosion atmosphérique de l'acier [8].

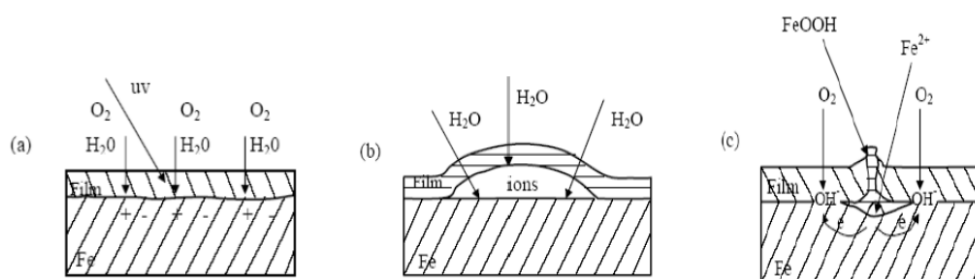


Figure I. 3 : Mécanismes de dégradation des films de peinture [8]

CHAPITRE II

II. Généralités sur les résines époxydiques

II.1. Les résines

Les résines sont des composés macromoléculaires de nature filmogène, à grand pouvoir d'étalement qui doivent enrober parfaitement les pigments pour donner à l'ensemble liant-pigment, répartition homogène tant dans la peinture proprement dite que dans le film sec. [14].

II.1.1. Différents types de résines

On distingue différents types de résines selon leur composition [14] :

- Résine phénolique
- Résine polyamide
- Résine aminoplaste
- Résine dérivée du polyéthylène
- Résine hydrocarbure
- Résine polyester
- Résine polyuréthane
- Résine dérivée du caoutchouc
- Résine abiéto- maléique
- Résine époxyde
- Résine alkyde

II.2. Les résines époxydiques

Parmi les matières plastiques courantes, les résines époxy ont une place particulière en raison de leur polyvalence dans les applications industrielles (figure II.4). Leur production mondiale est estimée à 1,6 million de tonnes par an, 85% des résines époxy sont produites aux Etats-Unis, en Europe et au Japon [12].

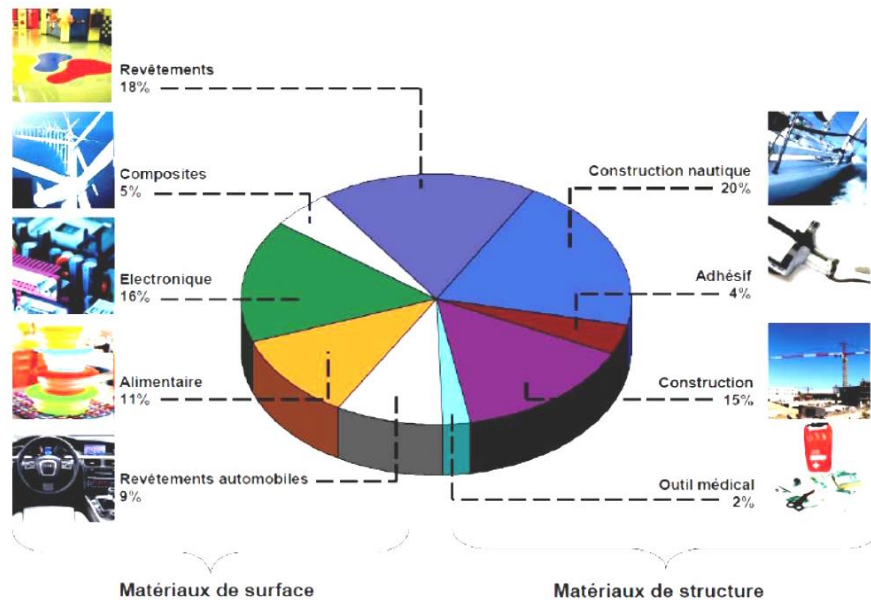


Figure II. 4 : Diagramme des applications des résines époxy dans l'industrie [12].

Elles sont employées en tant que matériau de surface ou, de structure. De nombreuses applications font appel aux propriétés particulières de ces résines comme leur résistance à la corrosion ou leur caractère adhésif. Les résines époxy sont des polymères thermodurcissables ayant la particularité de durcir irréversiblement sous l'effet de la température ou par adjonction d'un réactif (durcisseur) [12].

II.2.1. Obtention d'une résine époxy

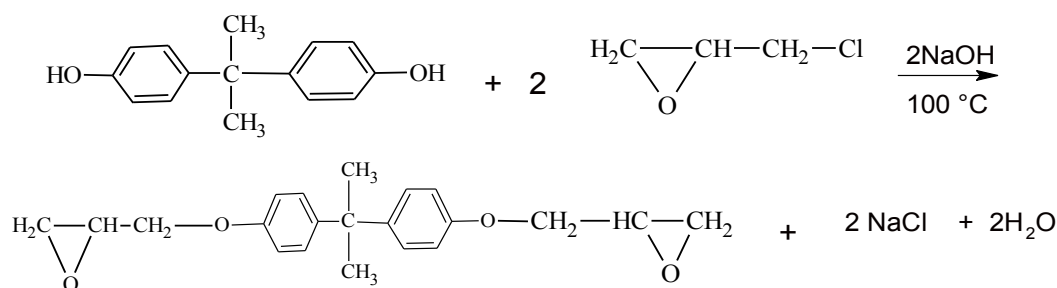
L'époxyde le plus utilisé est l'épichlorhydrine dont l'atome de chlore permet des réactions fermées par la répétition alternée de deux étapes [14] :

1) Condensation avec l'élimination de HCl et dans laquelle le groupe époxy n'intervient pas.

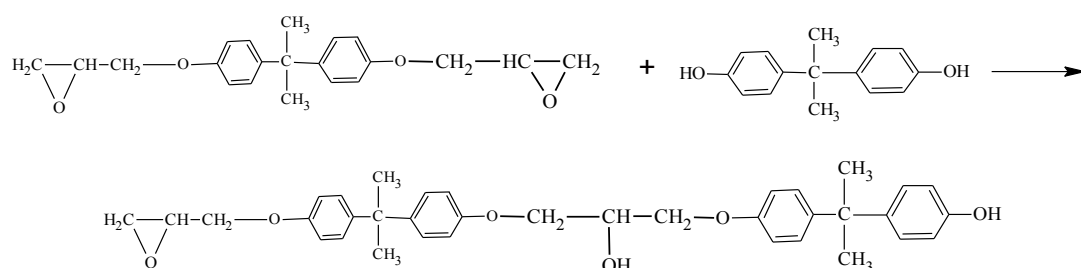
2) Addition utilisant le groupe époxy.

La réaction avec les phénols s'effectue en présence de base alcaline, le plus souvent NaOH et une température de 100 C °.

La synthèse d'une résine époxy est réalisée à partir des matières premières. Elle a lieu en plusieurs étapes :



Cette double condensation est suivie de l'addition d'une molécule de diphénol par l'une des fonctions époxy, voir ci-dessous [14] :



Il y a alors à nouveaux condensation d'épichlorhydrine. On obtient des macromolécules de formule générale montrée ci-dessous [14] :

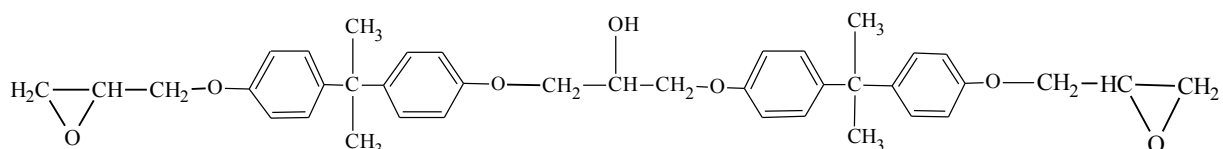


Figure II. 5 : Formule chimique du pré polymère de DiglycidylEther de bisphénol A (DGEBA).

Le bisphénol A est ajouté à l'épichlorhydrine en milieu basique. La réaction a lieu en chaine par polyaddition des fonctions phénates sur les molécules d'époxydes pour former le Diglycidyl Ether de bisphénol A (DGEBA), (sous le nom commercial Epikote 828) [24].

En fonction de qualité d'époxyde et de temps de réaction, le DGEBA aura une masse moléculaire plus ou moins élevée. Il devra être réticulé dans une autre étape par l'action d'une diamine ou d'un anhydride cyclique pour être sous sa forme la plus stable [24].

II.2.2. Les caractéristiques des résines époxydiques

La structure physico-chimique très particulière des résines époxydes et leurs aptitudes réactionnelles variées leur permettent de se combiner à un grand nombre de composés chimiques notamment les durcisseurs, en donnant naissance à une gamme de produits trouvant un champ d'application important dans divers domaines, notamment dans l'industrie des peintures [14].

Les principales propriétés qui les font apprécier sont :

- Forte adhérence sur tous matériaux usuels
- Grande souplesse (emboutissage)
- Bonne résistance chimique (surtout alcalis)
- Bonne résistance aux chocs et abrasion
- Séchage air-four
- Moins résistance aux rayons ultra-violet (UV)
- Une inaltérabilité en présence d'hydrocarbures et de divers solvants
- Bonne propriétés diélectriques
- Excellente tenue aux cycles thermiques
- Haute stabilité dimensionnelle et faible retrait au durcissement

II.2.3. Solubilité des résines époxydiques

Les résines d'époxyde ne sont, en général solubles que dans les solvants organiques fortement polaires, tels que les cétones, esters, éthers de glycol, dans certains phénols et dans divers mélanges des solvants précédents avec les alcools ou des hydrocarbures aromatiques [14].

Comme c'est le cas pour la plupart des autres polymères, la solubilité des résines d'époxyde est influencée par le point moléculaire moyen et varie par conséquent avec le type de résine considérée. Les solvants «vrais» des résines d'époxyde les plus utilisés sont : le méthyle-éthylcétone, le dicétone alcool, l'éthyle glycol et l'acétate d'éthyle glycol. Parmi les solvants latents et diluants employés en mélange avec les solvants vrais, figurent l'acétone, les alcools isopropyliques et butyliques normal ou secondaires, le toluène et le xylène [14].

II.2.4. Compatibilité des résines époxydiques

Les formules à base de résines d'époxyde comportent généralement une phase organique le liant, et une phase minérale discontinue constituée par des pigments, charges minérales, diverses, etc.

Pour obtenir des produits finis à performances satisfaisantes, il est nécessaire d'employer des liants parfaitement homogènes, dont tous les constituants sont compatibles, c'est-à-dire complètement miscibles avant et après durcissement complet du mélange. Cependant, certains ingrédients possédant des groupements chimiques réactifs tels que durcisseurs, résines ou agents modificateurs, peuvent ne pas être compatibles initialement avec les résines d'époxyde, mais le deviennent une fois qu'ils sont combinés chimiquement avec ces résines [14].

II.3. Le durcisseur

Le durcisseur est le second composant de la peinture. Sa composition chimique dépend de la nature du film souhaité. Il s'agit d'une solution de résine dans un mélange de solvants.

Les prépolymères époxy sont susceptibles de réagir avec un certain nombre de composés par ouverture de groupe oxirane ou par réaction avec le groupe hydroxyle.

Il existe plusieurs types de durcisseurs dont les plus utilisés sont les amines primaires et secondaires, les acides organiques et les composés soufrés. Leur choix détermine le type de liaisons formées et le degré de réticulation. Ils influent sur la vitesse de réaction et la température de transition vitreuse. De cette façon ; ils agissent directement sur la résistance chimique et les propriétés mécaniques du réseau époxy [14].

II.3.1. Choix de durcisseur :

Parmi les produits susceptibles de réagir dès la température ambiante sur les résines d'époxyde, ceux qui contiennent des hydrogènes aminés occupent une place forte importante. Toutefois, si ce choix est souvent déterminé par des questions économiques (prix, disponibilités) ou techniques (installations de fabrication, main-d'œuvre qualifiée pour la mise en œuvre), il n'en reste pas moins que seule l'application finale envisagée, donc les performances chimiques requises, devra guider l'utilisateur dans son choix [14].

Deux catégories de durcisseurs sont cependant plus spécialement utilisées :

a) Les amines :

Ethylène diamine (EDA), diéthylène triamine (DETA) ou triéthylène tétramine (TETA) ; ces durcisseurs sont les plus anciens utilisés pour le durcissement des résines d'époxyde, cependant ils présentent des inconvénients de mise en œuvre tels que forte réactivité, disproportion des emballages, odeur, durée de vie en pot courte, qui leur font préférer les polyamides [14].

b) Les polyamides :

Ces produits sont obtenus par action d'un acide gras sur une amine. Ce type de durcisseur donne aux revêtements des propriétés de souplesse et résistance à l'eau [14].

II.3.2. Calcul de la proportion de durcisseur

Le durcissement des résines époxy fait appel à une réaction de polyaddition.

Les quantités de durcisseur doivent être rigoureusement déterminées, en effet, l'utilisation de peu ou trop de durcisseur donne des films insuffisamment durcis et de qualité médiocre.

En pratique, la quantité de durcisseur à utiliser en général est plus importante que la quantité théorique ou stœchiométrique (un hydrogène aminé par groupe époxy) [14].

- Calculs

Les proportions théoriques seront obtenues en faisant réagir de quantités de résines époxy et de durcisseur aminé telles qu'il y ait respectivement autant de groupes époxy que d'hydrogènes réactifs en présence

Pour durcir une quantité de résine époxy contenant un équivalent gramme d'époxy, il faudra théoriquement lui incorporer une quantité de durcisseur aminé contenant l'équivalent d'un hydrogène réactif.

Le calcul de rapport du durcisseur par rapport à la résine s'effectue selon la formule suivante :

$$\text{PHR} = (\text{HEW} / \text{EEW}) * 100$$

$$\text{PHR} = (\text{HEW} / \text{EEW}) \times 100 \text{ (gr)}$$

-PHR : Poids de durcisseur (gr) nécessaire à sa réaction stœchiométrique avec 100 gr de résine époxy.

-HEW : Poids de durcisseur (gr) nécessaire à l'obtention d'un atome d'hydrogène réactif.

-Poids équivalent époxy (époxy équivalent weight) EEW est le poids d'époxy nécessaire à la formation d'un groupe oxyranique, qui réagira plus tard avec le groupe amine de durcisseur.

II.4. La réticulation époxy/amine

La réaction mise en jeu lors de la réticulation du film de peinture se décrit dans le cas de durcissement par une amine primaire :

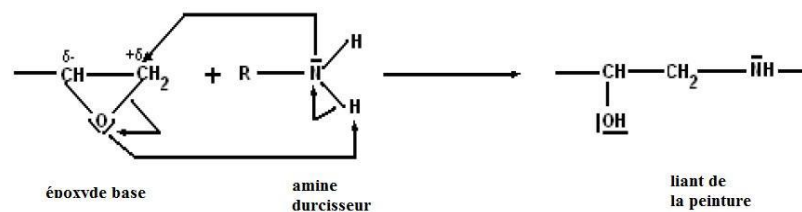


Figure II: La réaction mise en jeu lors de la réticulation du film de peinture.

Cette réaction a lieu à température ambiante. Elle est exothermique. Elle peut être activée par la présence d'hydrogènes acides, phénols, acide salicyliques qui permettent des durcissements à basse température (0 à 10 °C) [25].

La réticulation est le processus de branchement de chaînes de polymères entre elles par des ponts ou liaisons chimiques, sous l'action par exemple de la température. L'objectif est de constituer un réseau de masse moléculaire plus élevée que les polymères de départ et qui présentent des propriétés physico-chimiques adaptées aux applications envisagées [25].

La réticulation d'une résine époxy fait intervenir une diamine ou un anhydride cyclique qui réagit sur des groupements époxydes comme cela est indiqué dans la figure ci-dessous [12] :

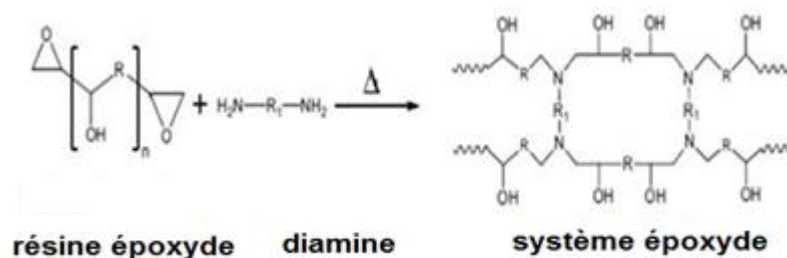


Figure II. 6 : Exemples de réticulation d'une résine époxy.

La réaction avec une amine (une diamine dans l'exemple d'écrit ci-dessus), a lieu par réaction de la fonction amine sur le groupement époxyde. C'est l'amorçage de la réticulation. Le premier réseau amine est formé puis réagit en chaîne sur d'autres fonctions époxydes. Lorsque toutes les fonctions époxydes sont ouvertes ou que tous les groupements amines sont liés, la résine est réticulée et s'appelle "Epoamine" [25].

Les résines époxy réticulées possèdent une grande quantité de fonctions hydroxyles. Ce sont des polymères très polaires et insolubles dans l'eau et les solvants organiques [25].

Donc la réticulation d'une résine époxy correspond à la formation d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel. Elle est caractérisée par le passage irréversible d'un état visqueux à un état soluble.

II.4.1. Les propriétés physiques d'une résine époxy réticulée

Les résines époxy possèdent des propriétés physiques particulières ainsi que la température de transition vitreuse (T_g), et module d'élasticité appelé module de Young, [12].

II.4.1.1. La température de transition vitreuse

La transition vitreuse est le changement d'état d'un polymère ou d'un matériau sous l'action de la température et entraîne des variations importantes de leurs propriétés mécaniques et physiques. Elle est caractérisée par la température de transition vitreuse notée T_g . Lorsque la température de polymère est inférieure à sa T_g , le polymère est dit vitreux et possède le comportement d'un corps solide. Au-dessus de sa T_g le polymère passe à l'état caoutchouteux [12].

Le phénomène de transition vitreuse est réversible et s'observe sur les polymères thermoplastiques et sur les résines époxy dont la densité de réticulation n'est pas très élevée. La T_g d'une résine époxy dépend de sa formulation et du durcisseur employée [12].

II.4.1.2. Module d'élasticité ou module d'Young

Le module d'élasticité appelé aussi module de Young ou encore module de traction est le rapport entre la contrainte de traction appliquée au matériau et la déformation qui en résulte. Il est constant tant que cette déformation n'atteint pas la limite d'élasticité du matériau (avant la rupture). Un matériau dont le module d'Young est particulièrement élevé est dit rigide. Le

module de Young d'une résine époxy dans l'application de moulage est voisin de 9000 MPa tandis que celui d'une résine appliquée en tant que colle est de l'ordre de 2800 MPa [12].

II.4.2. Les principales applications des systèmes époxy [12]

- La résolution de problèmes concrets
- Dans le domaine de la peinture industrielle et protectrice (adhésion sur métal, résistance à la corrosion, séchage en milieu hostile, etc....)
- Dans le domaine de la peinture pour sols (comparaison des principaux durcisseurs, solutions à la contrainte de séchage en milieu hostile, l'importance du primaire - Adhésion sur ciment frais, surface abimée)
- Dans le domaine de la peinture pour chambres froides : solutions aux contraintes de température.
- Dans les peintures écologiques (base aqueuse) : des systèmes perméables à l'eau
- Dans le domaine de l'injection

CHAPITRE III

III. Applications des revêtements époxydiques

III.1. Les pipelines (oléoduc)

III.1.1 Qu'est-ce qu'un pipeline

Un pipeline est un ensemble de canalisations en acier (souvent appelé « la ligne ») presque toujours enterrées, de stations de pompage pour faire avancer le liquide, de « terminaux » aux extrémités de la ligne destinée à prendre en charge le produit confié au transporteur (aussi appelé pipelinier) et à restituer le produit au client en quantité et qualité égales à celles du point d'entrée [1].

Un pipeline permet l'échange de produits entre raffineries, dépôts pétroliers et installations portuaires.

Les pipelines sont interconnectés entre eux pour former un réseau parfois très dense, formant une sorte de « toile d'araignée ». Ces réseaux mettant en communication différents points d'entrée des produits avec différents points de sortie, permettent de diversifier les sources d'approvisionnement aux meilleures conditions économiques possibles et avec un maximum de sécurité de la livraison en temps voulu [1].

III.1.2. Caractéristiques d'un pipeline

Un pipeline se caractérise tout d'abord par sa ligne qui est constituée de tubes d'acier pouvant résister à une pression de 100 bars environ. Son diamètre courant est compris entre 6 et 42 pouces (soit 15 cm à 1 mètre). Son épaisseur varie de 4 à 13 mm. La profondeur d'enfouissement dans le sol varie de 0,6 à 1 mètre selon son ancienneté et ses lieux de passages[1].

Les caractéristiques des tubes (diamètre, épaisseur, type d'acier) sont définies par calcul en fonction de plusieurs paramètres tels que : le débit souhaité, le profil du terrain, les zones environnementales traversées, la réglementation en vigueur, etc [1].

Les tubes sont protégés extérieurement par un revêtement isolant (brai, bandes, polymère, etc..) leur évitant toute agression venant du milieu environnant ; cette protection est complétée par l'imposition d'un potentiel électrique (procédé dit de « protection cathodique ») empêchant les courants vagabonds de provoquer une corrosion extérieure à la conduite [1].

III.1.3. Intérêt d'un transport par pipeline

Un pipeline présente de nombreux avantages dont certains sont décisifs, par rapport aux autres moyens de transport. En effet, c'est [1] :

- Un mode de transport massif (60 M litre / jour par exemple).
- Un approvisionnement sûr et insensible aux conditions atmosphériques, mais aussi fonctionnant 24h /24 h.

Le mode de transport massif le moins cher sur moyenne et longue distance, ne nécessitant pas d'opérations de manutention.

Aussi le pipeline a des autres avantages très importantes tels que :

- Réduction du trafic routier
- Réduction du trafic de fuite de matières dangereuses
- Réduction des émissions de gaz à effet de serre
- Offre une meilleure sécurité publique
- Offre meilleure flexibilité et fiabilité

A l'heure actuelle, le pipeline est le seul moyen d'approvisionnement de grands centres éloignés de sources de production ou d'importation d'hydrocarbures [1].



Figure III. 7 : Transport par pipeline.

III.2. Les réservoirs de stockage

Les réservoirs sont parmi les moyens de stockage les plus utilisés dans de nombreuses industries, notamment dans les industries pétrolières, gazières et pétrochimiques. Ils peuvent

être de forme cylindrique, sphérique. Ils sont aériens ou enterrés, horizontaux ou verticaux, en fonction de la nature du produit stockée, son environnement et son utilisation [2].

Fonctionnellement on peut distinguer trois types de réservoirs : ceux dévolus au stockage du pétrole brut, ceux réservés aux mélanges et stockage de produit finis et enfin les réservoirs intermédiaires de travail qui sont utilisés comme capacité-tampon entre deux étapes de fabrication [3].



Figure III. 8 : réservoirs de stockage.

III.2.1. Classification des réservoirs

Les réservoirs utilisés sont classés selon trois critères [4] :

- La pression développée par les produits stockés et supportables par le réservoir
- La nature du toit du réservoir
- Les capacités des réservoirs

a) Classification des réservoirs selon le critère de pression

Les produits pétroliers sont classés en quatre groupes suivant leur pression de vapeur.

A chaque classe ou groupe correspond des types particuliers de réservoir qui se différencient essentiellement par la pression de service. La pression supportée par le réservoir est la somme de la pression hydrostatique créée par le liquide et la pression de vapeur. la pression de vapeur

doit varier dans les limites pour ne pas provoquer l'explosion du réservoir. Elle est maintenue entre ces limites par des soupapes [4].

Tableau. 2: Classification des réservoirs selon le critère de pression

CLASSEMENT DES PRODUITS STOCKES			TYPES DE RESERVOIRE CORRESPONDANTS
N° de classe	Pression de vapeur aux T° de stockage	Exemple de produits	
1	Pression de vapeur toujours supérieure à un bar	Propane	Cigares
2	Pression de vapeur parfois légèrement inférieur à un bar	Butane	Sphères
3	Pression de vapeur toujours inférieure à un bar mais non négligeable	Pétrole brut Essences	Réservoir dits (haute pression) : pression critique soupape = 180g /cm ² Réservoir dits (moyenne pression) : pression critique soupapes = 25g/cm ²
4	Pression de vapeur négligeable	Pétrole lampant Huile de graissage	Réservoirs à évents

a) Classification des réservoirs selon la nature des toits

Selon l'utilisation du réservoir, il peut être à toit fixe, toit flottant ou toit fixe avec écran flottant.

- Toit fixe :

Le toit fixe est solidaire de la robe. Ces réservoirs à toit fixe se présentent sous deux aspects :

- Aspect
- Aspect de dôme

Ils sont destinés à la classe quatre (4)

- Réservoirs à toit flottant :

Ce type de toit est utilisé pour les réservoirs contenant des produits volatils. Ces réservoirs sont destinés à la classe trois (3). Le toit coulisse verticalement dans la robe et repose directement sur le produit dont il suit les niveaux de variation empêchant la formation de la phase gazeuse [4].

Toit fixe avec écran flottant :

Ce type de toit va combiner les avantages du toit fixe et du toit flottant. Le toit fixe met le produit à l'abri de l'action des agents atmosphériques (eaux de pluie), l'écran interne se comporte comme le toit flottant.

b) Classification selon la capacité des réservoirs

Selon l'utilisation des réservoirs, on distingue deux types de réservoirs :

- Les réservoirs de stockage : ce sont des réservoirs de grandes tailles qui sont affectés aux activités de réception de produits en provenance de la raffinerie. Leurs capacités sont supérieures à 20000m³.
- Les réservoirs d'exploitation : ce sont des réservoirs de petites tailles destinés à des activités d'enlèvement de produits. Ils sont destinés à l'alimentation des postes chargement de wagons-citernes et ou de camions-citernes. Ils reçoivent du produit en provenance des réservoirs de stockage [4].

III.2.2. Problématique posée par Les structures métalliques

Les structures métalliques souffrantes par plusieurs problèmes tels que l'apparition de fissures et des perforations suite au phénomène de corrosion, qui peuvent causer des fuites de gaz polluant, avec des risques d'explosion mettant en jeu les gazoducs.

Aussi, ce qui est très mauvais, le problème des bactéries qui peuvent causer une corrosion à des taux de croissance particulièrement élevés, raison pour laquelle la plupart des tuyaux sont constamment corrodés par les produits sulfurés [5].

III.3. La corrosion

La détérioration du métal par réaction chimique, ou électrochimique résultant de l'exposition à des intempéries, à l'humidité, à des produits chimiques ou d'autres agents de l'environnement dont lesquels sont placés. Car la majorité des métaux ne sont pas stables

d'un point de vue thermodynamique : au contact de l'atmosphère, les métaux forment une couche superficielle d'oxyde qui ne peut pas être protectrice [6] voir (figure III.9).

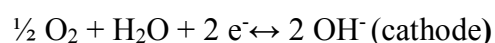
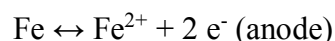


Figure III. 9 : Corrosion à l'intérieur des pipelines.

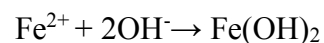
La corrosion des canalisations métalliques pour le transport de gaz ou d'hydrocarbures est un problème critique qui peut avoir des répercussions financières et environnementales très importantes [7].

III.3.1. Mécanisme de corrosion

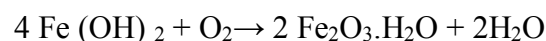
Une différence d'aération de la surface, la présence de contaminants ou de défauts structuraux, la ségrégation inter granulaire d'éléments d'alliages de l'acier [8] conduisent à l'établissement de « piles électrochimiques » et donc à une corrosion. Cette corrosion, dans le cas de l'acier en contact avec de l'eau qui pénètre à l'interface, résulte des réactions électrochimiques anodiques et cathodiques suivantes [9] :



Les ions ferreux et hydroxydes peuvent, au cours de leurs migrations respectives, réagir entre eux et conduire à la précipitation d'hydroxydes ferreux :



De plus, ces hydroxydes de fer peuvent s'oxyder et former des oxydes de fer hydratés :



Pour que ces processus s'amorcent, il est donc nécessaire d'avoir à la surface du métal une quantité suffisante d'eau, d'oxygène et la présence d'ions [10].

La corrosion provoquerait alors la séparation de l'adhésif (ou du primaire) [11] et de l'oxyde métallique.

La corrosion en général met en jeu trois paramètres :

- Le métal
- L'environnement (gazeux, liquide...)
- L'interface entre le métal et l'environnement qui peut jouer le rôle de barrière à la corrosion

Maitriser la corrosion consiste à étudier et comprendre les interactions de ces trois paramètres afin de pouvoir ensuite les modifier [12].

III.3.2. Protection anti corrosion

Avec l'écoulement des fluides et la quantité plus ou moins grande de soufre contenu, les tuyaux, les vannes, les stations de décompression sont constamment érodées par le débit et corrodés par les produits sulfurés, il est donc nécessaire de l'entretenir

Pour éviter les actions de corrosion et d'érosion des tuyaux, on fait appel à des revêtements isolants et en utilisant la protection cathodique.

III.3.3. Matériaux et protections anti corrosion

La corrosion ne peut pas être évitée à 100%, mais le processus peut être ralenti par [12];

a) Barrière de protection

- Réduire la perméabilité du film de peinture
- Augmenter l'épaisseur du film
- La sélection des pigments est essentielle (par exemple, leur type, leur morphologie, leur taille, etc...)

b) Protection de Sacrifice

- La Protection Cathodique
- Couche de peinture riche en zinc (poussières de zinc) : Le zinc fonctionne comme une anode sacrificielle et il s'oxyde au lieu du substrat (la cathode dans ce cas)

c) Inhibiteur de protection

- L'inhibition de la vitesse de corrosion, soit par voie chimique et/ou électrochimique
- Inhibiteurs de corrosion directs (inorganique et organique)

III.4. Les inhibiteurs de corrosion

III.4.1. Définition

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la national association of corrosion engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [13]. Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.)
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;
- La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe ;
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux [14].

III.4.2. Propriétés d'un inhibiteur de corrosion

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filtrage. [13]

III.4.3. Les classes et modes d'action des inhibiteurs de corrosion

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal +

solution) en présence duquel il se trouvera. Généralement le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : un aspect mécanistique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect morphologique (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure interfaciale). Il est également clair que le mécanisme d'action va se différencier fortement en fonction des caractéristiques de pH du milieu [14].

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières :

- La formulation du produit (inhibiteurs organiques ou minéraux) ;
- Les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes) ;
- Les mécanismes d'interface et les principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film).

III.4.4. Nature des molécules de l'inhibiteur

III.4.4.1. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Ils sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre [13].

III.4.4.2. Les inhibiteurs minéraux

Ils sont utilisés le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voir en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Ces produits se dissocient en solution et se sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces, on les classe en inhibiteurs non passivant ou en inhibiteurs passivant. Les premiers agissent plutôt par formation d'un composé protecteur, précipité en surface, alors que les seconds agissent en aidant à la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante [14]. Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de types XO_4^{n-} tels les chromates CrO_4^{2-} , molybdates MoO_4^{2-} , phosphates PO_4^{2-} , ... Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des

sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement [13].

III.4.5. Le phosphate de zinc dans l'anticorrosion

Les pigments de zinc sont actuellement les plus utilisés dans les peintures anticorrosives. Les isothermes d'absorption de deux principaux phosphates de zinc (dihydraté et tétrahydraté) dans des atmosphères stabilisées respectivement à 92, 81 et 32 % d'humidité relative indique que : le phosphate de zinc dihydraté n'est stable que dans une atmosphère à 32 % d'humidité relative ; mais dans le cas du phosphate de zinc tétrahydraté, nous obtenons un palier aboutissant à $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3.75\text{H}_2\text{O}$. Ceci donne la forme stable du phosphate de zinc [14].

Le phosphate de zinc tétrahydraté est appliqué plus largement en peinture anticorrosion, son action protectrice consiste en la phosphatation de substrat métallique et également la formation des complexes avec les composantes de la résine avec lesquelles peuvent réagir les produits de la corrosion, pour donner une fine couche qui adhère fortement au substrat. La résistance à la corrosion du phosphate de zinc est plus grande quand il est mélangé à d'autres matériaux tels que des borates ou des molybdates [14-15].

III.5. L'évaluation des performances de corrosion par brouillard salin

L'essai au brouillard salin, aussi nommé test brouillard salin, est une évaluation standardisée de la résistance à la corrosion de matériaux métalliques, que ce soit avec ou sans revêtement, temporaire ou permanent, de protection contre la corrosion [28].

La conduite de ces essais est décrite par différentes normes (ASTM B117, DIN 50021, EN ISO 9227). Dans tous les cas, les pièces à évaluer sont disposées dans une chambre d'essais dans laquelle une solution salée est vaporisée à une certaine température. L'essai peut être réalisé de façon continue de six à plus de mille heures. Les matériaux les plus résistants à la corrosion peuvent être soumis à des essais plus longs [28].

L'essai au brouillard salin donnera des résultats différents d'une corrosion dans des conditions normales. La corrosion est en effet un phénomène complexe. Cependant, l'essai au brouillard salin est une méthode de contrôle qualité des revêtements largement répandue dans l'industrie [28].



Figure III. 10 : Appareil de test brouillard salin

III.5. 1. Principe

Dans la chambre d'essais, la vaporisation d'une solution salée produit une atmosphère propice à la corrosion qui attaque la pièce testée. Dans ces conditions, le phénomène de corrosion est accéléré et les revêtements perdent leurs propriétés de protection. La durée du test dépendra de la qualité du revêtement. En fixant les paramètres de concentration de la solution salée, de température, de pression et de pH, les résultats sont reproductibles [28].

III.5.2. La norme ISO 9227 : 2006

Elle spécifie l'appareillage, les réactifs et le mode opératoire à utiliser lors des essais :

Au brouillard salin neutre NSS (Neural Salt Spray) : utilisation d'une solution de chlorure de sodium au pH neutre. S'applique aux revêtements organiques sur matériaux métalliques, aux métaux et à leurs alliages, aux revêtements métalliques (anodiques et cathodiques), aux couches de conversion et aux revêtements d'oxyde anodiques [28].

Au brouillard salin Acétique AASS (Acetic Acid Salt Spray) : Ajout d'acide acétique à la solution saline. Utile pour l'essai des revêtements décoratifs de cuivre+Nickel+chrome. Utile aussi pour les revêtements anodiques sur l'Aluminium [28].

Au brouillard Salin Cupro-Acétique (Cooper Accelerated Salt Spray Test) : ajout de chlorure de cuivre(II) à la solution saline. Utile pour l'essai des revêtements décoratifs de cuivre+Nickel+chrome ou de Nickel+chrome. Utile aussi pour les revêtements anodiques sur l'Aluminium [28].

Tableau. 3: spécifications des produits utilisés NaCl et H₂O [28]

Contrôles	Chlorure de sodium NaCl	Eau déminée
Conductivité ($\mu\text{s/cm}$ à $25\pm 2^\circ\text{C}$)	-	≤ 20
% de cuivre en fraction massique	0,001	-
% Nickel en fraction massique	0,001	-
% Iodure de sodium en fraction massique	<0,1	-
Impuretés en fraction massique	<0,50	-

Tableau. 4: Préparation de la solution de chlorure de sodium à 5% [28]

N°	Désignation du contrôle	Mesure
01	Concentration en g/l	50 ± 5
02	Densité à 25°C ou masse volumique en Kg/m^3	1,029-1,036
03	pH à 25 ± 2	6,5-7,2

Mesure le pH à l'aide d'un pH-mètre ou dans les essais de routine à l'aide d'un papier indicateur d'une gamme étroite de pH qui peut donner des indications précises à 0,3 unité de pH près, ou moins. Effectuer les corrections nécessaires par addition d'acide chlorhydrique, d'hydroxyde de sodium ou de bicarbonate de sodium de qualité analytique reconnue [28].

- Ajuster le pH de la solution saline à la valeur désirée en contrôlant le pH de la solution pulvérisée recueillie.
- Si le pH est en dehors des limites 6,0 et 7,0 rechercher la présence d'impuretés indésirable dans le sel ou l'eau.

- Si nécessaire filtrer la solution avant de la placer dans le réservoir de l'appareil afin d'enlever toutes les matières solides qui pourraient obturer les orifices du dispositif de pulvérisation [28].

III.5. 2. 1. Appareillage et conditions opératoires [28] :

- Une chambre de pulvérisation $\geq 0,4\text{m}^3=400\text{ l}$.
- Un pulvérisateur.
- Un dispositif de chauffage (T° intérieure de la chambre) $35\pm 2^\circ\text{C}$.
- Un dispositif d'alimentation en solution saline $50\pm 5\text{ g/l}$.
- Un dispositif d'alimentation en air comprimé (pression absolue de l'air d'alimentation = $70-170\text{Kpa}= 0,7-1,7\text{ bars}$).
- Des collecteurs de brouillard (entonnoir + éprouvette graduée, prendre les mesures sur une période minimale de 24 h de pulvérisation continue).

Les conditions opératoires sont présentées dans les tableau ci-après [28]

Tableau. 5: les conditions opératoires

N°	Désignation du contrôle	Mesure
01	Température dans la chambre de pulvérisation	$35\pm 2^\circ\text{C}$
02	Vitesse moyenne de récupération de la solution avec un entonnoir de 10cm de Ø qui correspond a une aire de récupération de 80 cm^2	$1,5\pm 0,5\text{ ml/h}$
03	Concentration du NaCl (solution recueillie)	$50\pm 5\text{ g /l}$
04	pH de la solution recueillie	6,5-7,2
05	Dispositif des éprouvettes par rapport à la verticale	$20\pm 5^\circ$
06	Nombre d'éprouvettes pour la vérification de l'appareil	4 à 6
07	Durée de l'essai	48h
08	Vérification du fonctionnement de l'appareil après 48h NSS : Pert de masse des éprouvettes de Ref évaluée	$70\pm 20\text{ g/m}^2$
09	Fréquence de vérification	03 mois

Le test du brouillard salin tire profit du phénomène de corrosion par cellule de concentration en oxygène. Lorsqu'une goutte d'eau s'attarde sur une surface métallique, un

gradient de concentration d'oxygène dissous dans l'électrolyte, entre le bord de la goutte et son centre, se crée, telle que La différence de contact avec l'oxygène est plus grande au centre de la goutte [29].

Cette différence crée un potentiel d'oxydation et le centre de l'interface goutte/métal devient anodique (chargés positivement) à mesure que le métal se dissout dans l'eau, laissant derrière lui des électrons qui s'écoulent vers le bord de la goutte. Comme les ions métalliques sont formés au centre de la goutte, une « fosse » se développe. Au bord de la goutte, les électrons réagissent avec des ions d'hydrogène obtenus à partir de la dissociation de l'eau, conduisant à la formation de molécules d'hydrogène à l'état gazeux. La consommation des ions d'hydrogène résulte en l'augmentation de l'alcalinité au bord de la goutte, précipitant davantage les ions métalliques à l'intérieur de la goutte [29].

PARTIE PRATIQUE

IV. Formulation des peintures à base d'époxy et préparation des plaques de travail

IV.1. Formulation des peintures à base de résine époxy

L'utilisation des revêtements organiques protecteurs est une méthode largement utilisée pour la durabilité et de la résistance à la corrosion des structures métalliques. Un film de peinture constitue une couche isolante entre la surface du métal et l'environnement agressif. Le phénomène de la corrosion est un problème majeur qui se produit au niveau des installations. Cela, est dû principalement à la constitution des peintures utilisées comme revêtements (propriétés intrinsèques de la peinture), et les constituants du revêtement (résines, pigments, mélange de solvants, additifs).

De ce fait, nos objectifs à travers cette étude se focalisent principalement sur trois axes :

- 1- Formulation d'une nouvelle peinture anti corrosion Epoxy High build.
- 2- Diminution de phénomène des coulures de la peinture formulée.
- 3- Evaluation des propriétés mécaniques et les performances anti corrosion des peintures formulées.

Pour cela, nous avons choisi des peintures de nature époxyde, qui possèdent une adhérence supérieure et une meilleure tenue à la corrosion et dont l'usage est largement répandu dans l'industrie pétrolière.

Dans notre cas, on propose une substitution de l'ancien système bicouche (couche primaire : Primepox, couche de finition : Epoxamine) par le nouveau système monocouche (Epoxy high build).

Pour toutes ces raisons, plusieurs formulations de revêtements de peinture de nature époxyde ont été préparées au niveau de l'entreprise nationale de peintures (ENAP LAKHDARIA). Ces revêtements se différencient par leurs constituants.

- L'un est monocouche et l'autre est bicouche
- La nouvelle formule Epoxy high build contient moins des COV par rapport à l'ancien système bicouche.

IV.1.2. La peinture étudiée

La peinture est un système bi- composant. La base est une résine époxyde liquide et le durcisseur est une polyaminoamide.

IV .1.3. Formulation de peinture Epoxy High Build

La formule de l'Epoxy High Build est une peinture mono couche, bicomposante a base d'une résine époxy liquide et un durcisseur polyaminoamide.

Cette peinture est :

- Mono couche
- Contient moins des COV
- Anti corrosion

On compare cette nouvelle formule avec l'ancien système commercialisé par l'entreprise nationale des peintures (ENAP) a base de résine époxy, ce système et bicouche (couche primaire : Primepox ; couche de finition : Epoxamine).

Tableau. 6: formule centésimale utilisée

N°	Désignation matière première(MP)	Pourcentage en poids(%)
01	Liants : Epoxy EE828 Epoxy EE622	59,5
02	Additifs : - Agent anti-coulure - Agent mouillant	2,2
03	Pigments : - Phosphate de zinc - Dioxyde de Titane	26
04	Charges : - Sulfate de baryte - Talc industrie	12,3
TOTAL		100

IV.1.3.1. Contrôles des matières premières

Afin de préparer un produit conforme en caractéristiques, il est obligatoire d'assurer la conformité des matières premières utilisées pour la formulation des revêtements.

Pour cela nous avons procédé à la vérification de toutes les matières premières selon les méthodes de contrôle citées en annexe I [26,27]:

Les paramètres contrôlés sont :

- Viscosité Brookfield
- Densité (pycnomètre)
- Couleur Gardner (échelle de coloration Gardner)
- Densité des pigments et des charges
- Prise d'huile (g/ml d'huile)
- Finesse de broyage
- Dispersibilité des pigments et des charges
- La blancheur des charges (L^* , a^* , b^*)
- Pourcentage d'humidité
- Indice de réfraction
- Epaisseur film humide
- Epaisseur film sec

IV.1.3.1.1. Résultats de contrôle

IV.1.3.1.1.1. Les résultats de contrôle de la résine époxy

Les résultats de contrôle de paramètres physicochimiques des résines époxy sont représentés dans les tableaux : 7,8.

Tableau. 7: Résultats de contrôle de la résine Epoxy EE 828

Paramètres	Densités à (20-25) °C	Viscosité en poise à (20-25) °C
Normes	1,170±0,02	260±10 (M3 /V2)
Résultats	1,181	265

Tableau. 8: Résultats de contrôle de la résine Epoxy EE622

Paramètres	Densités à (20-25) °C	Viscosité en poise à (20-25) °C
Normes	1,080± 0 ,02	100±10 (M5 /V10)
Résultats	1,092	104

IV.1.3.1.1.2. Les résultats de contrôles des additifs

Les résultats de contrôle des paramètres physicochimiques des additifs sont regroupés dans les tableaux 9,10.

Tableau. 9: Résultats de contrôle de l'agent anti-coulures (Aérosil R200)

Paramètres	Viscosité en poise à (20-25) °C	% Humidité
Normes	650±30 (M4/V2)	1,5 max
Résultats	650	1

Tableau. 10: Résultats de contrôle de l'agent mouillant

Paramètres	Densité à (20-25) °C	Indice de réfraction
Normes	0,99±0,01	1,478±0,004
Résultats	0,992	1,476

IV.1.3.1.1.3. Les résultats de contrôle des pigments

Les résultats de contrôle des paramètres physicochimiques des pigments sont regroupés dans les tableaux 11,12.

Tableau. 11: Résultats de contrôles de Dioxyde de Titane (TiO₂)

Paramètre	Normes	Résultats
Densité à(20-25) °C	4,1±0,1	4,102
Prise d'huile	20±2	21,9
Dispersibilité	8 ± 0,5	8
Blancheur	L*>95,7 0<a*<1,2 B*<3,3	L*=96,8 a*=0,9 b*=2,95

Tableau. 12: Résultats de contrôle de phosphate de zinc

Paramètres	Normes	Résultats
Densité(D)	3±0,3	3,1
Prise d'huile (PH)	28±5	29,4
Finesse(F)	7±0,5	7,02

IV.1.3.1.1.4. Les résultats de contrôle des charges

Les résultats de contrôle des paramètres physicochimiques des charges sont regroupés dans les tableaux 13 ,14.

Tableau. 13: Résultats de contrôle de Talc Industrie

Paramètres	Normes	Résultats
Densité(D)	2,280±0,05	2,31
Prise d'huile(PH)	48±5	48,09
%Humidité(H)	0,5max	0,47
Finesse(F)	7±0,5	7,09

Tableau. 14: Résultats de contrôle de Sulfate de Baryte

Paramètres	Normes	Résultats
Densité(D)	4,250±0,05	4,264
Prise d'huile(PH)	12±2	13,7
%Humidité(H)	5max	04
Finesse(F)	8±0,5	8
Blancheur(B)	L*>93,5 -0,5<a*<0,4 b*<3,5	L*=93,8 a*=0,2 b*=3,1

Conclusion

Tous les résultats de contrôle des paramètres physicochimiques des matières premières appartiennent aux normes en vigueur, donc ces résultats montrent que les matières premières sont conformes, et on peut les utiliser dans la préparation des peintures.

IV.2. Test des coulures

Cette méthode consiste à vérifier l'apparition des coulures sur un film humide de peinture après application sur plaque en acier à différente épaisseur (300 μm maximum) pour déterminer le pourcentage maximal de l'agent anti-coulure ou de thixotropie à utiliser et pour avoir une bonne viscosité de manipulation du produit fini qui doit être inférieure à 1000 Poises.

Pour cela nous avons suivi la présence des coulures et l'évolution de la viscosité en fonction du pourcentage de l'agent anti coulure dans la formule préparée [26].

IV.2.1. L'application des peintures sur les plaques

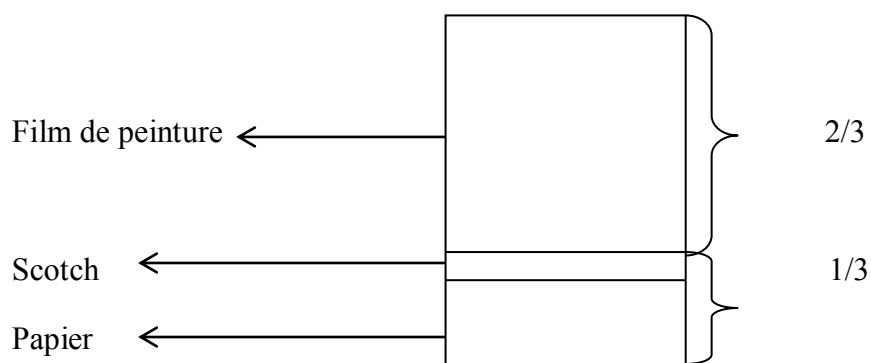
a-Appareillages et produits

- Balance de précision
- Disperseur
- Coupe Ford N° 4
- Thermomètre
- Chronomètre
- Plaques d'acier 180 x 80 x 0,8 mm
- Pistolet pneumatique
- Jauge d'épaisseur film humide
- Boite de 250 g
- Raclettes à différentes épaisseurs

b-Mode opératoire

Selon le produit à contrôler, on prélève :

- Un échantillon de 100 g d'époxy high build (peinture + durcisseur) sa viscosité est (1000 poise) à 20-25° C.
- On masque 1/3 de la plaque d'acier et sur les 2/3 restants, on applique une couche de peinture à la raclette à différentes épaisseurs du film humide selon le schéma ci-dessous



- On enlève le scotch et le papier, on dépose la plaque verticalement de manière à favoriser les coulures.
- On observe l'apparition éventuelle des coulures.

IV.2.2. Résultats de contrôle des coulures

Les résultats de contrôle des coulures obtenus en fonction du pourcentage de l'agent anti-coulure (Aérosil R200) à différentes épaisseurs sont regroupés dans les tableaux 15, 16 et 17.

a) Film humide avec 1% d'agent anti coulure (Aérosil R200)

Tableau. 15: Résultats des coulures en fonction d'épaisseur de film humide, 1 % d'agent anti-coulures (Aérosil R200).

Epaisseur E (μm)	100 μm	200 μm
Résultats de coulure	Faible Présence de coulure	Présence de coulure
Viscosité de la peinture (Poise)	400	

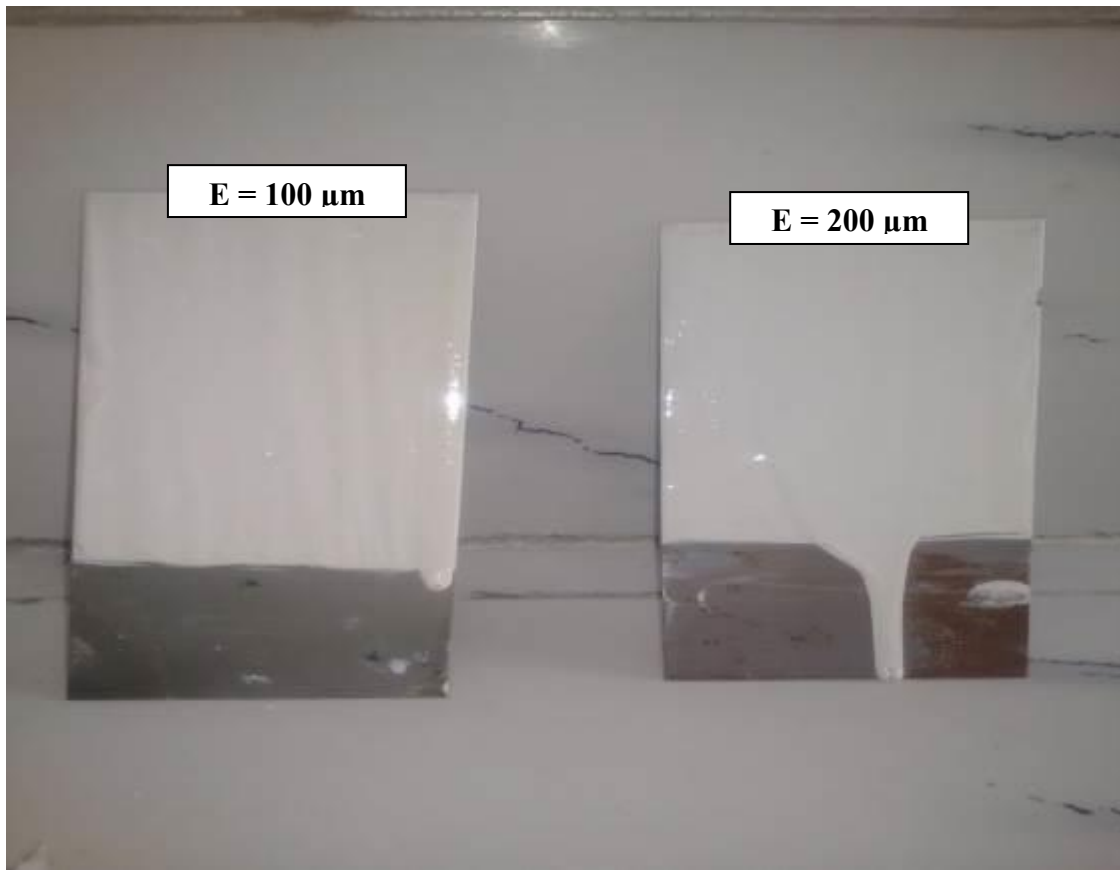


Figure IV. 11 : Test de coulure, film humide avec 1% d'agent anti-coulure.

Discussion

D'après l'application sur les plaques et pour 1% d'agent anti-coulure on observe que :

- Il y a une faible présence des coulures pour une épaisseur de film humide de 100 μm .
- Présence des coulures pour une épaisseur de film humide de 200 μm .

b) Film humide avec 1,5 % d'agent anti-coulure

Tableau. 16: Résultats des coulures en fonction d'épaisseur de film humide, 1,5% d'agent anti-coulure (Aérosil R200).

Epaisseur E (μm)	200 μm	300 μm
Résultat de coulure	Aucun	Présence des coulures
Viscosité de la peinture (Poise)	800	

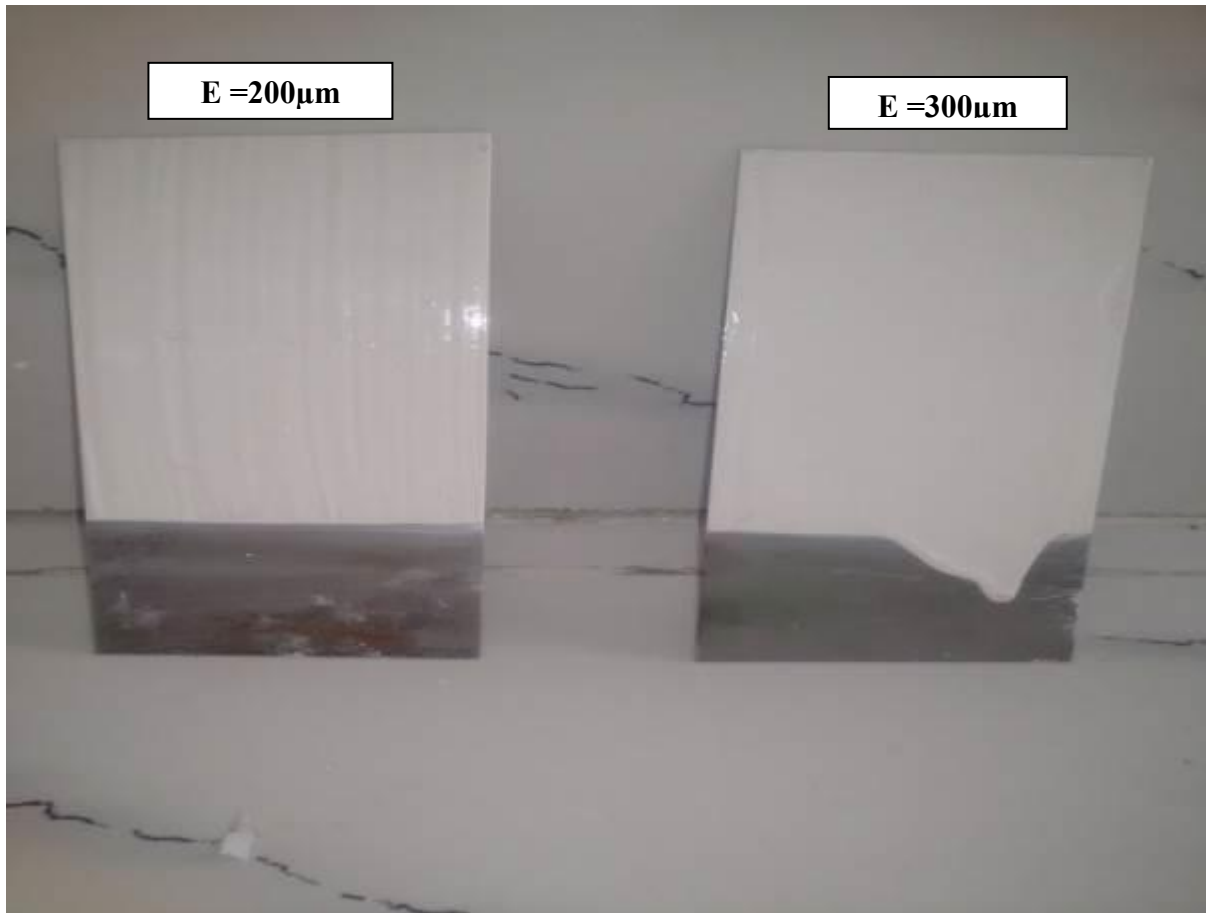


Figure IV. 12 : Test de coulure, film humide avec 1,5% d'agent anti-coulure.

Discussion

D'après les résultats de l'application sur les plaques pour 1,5 % d'agent anti-coulure, on observe que :

- Pas des coulures pour une épaisseur de film humide de 200 µm.
- L'apparition des coulures pour une épaisseur de film humide de 300 µm.

c) Film humide avec 2% d'agent anti-coulure

Tableau 17: Résultats des coulures en fonction d'épaisseur de film humide, avec 2% d'agent anti coulure (Aérosil R200).

Epaisseur	300µm	400µm
Résultat de coulure	Aucun	Présence de coulure
Viscosité de la peinture (Poise)	1000	

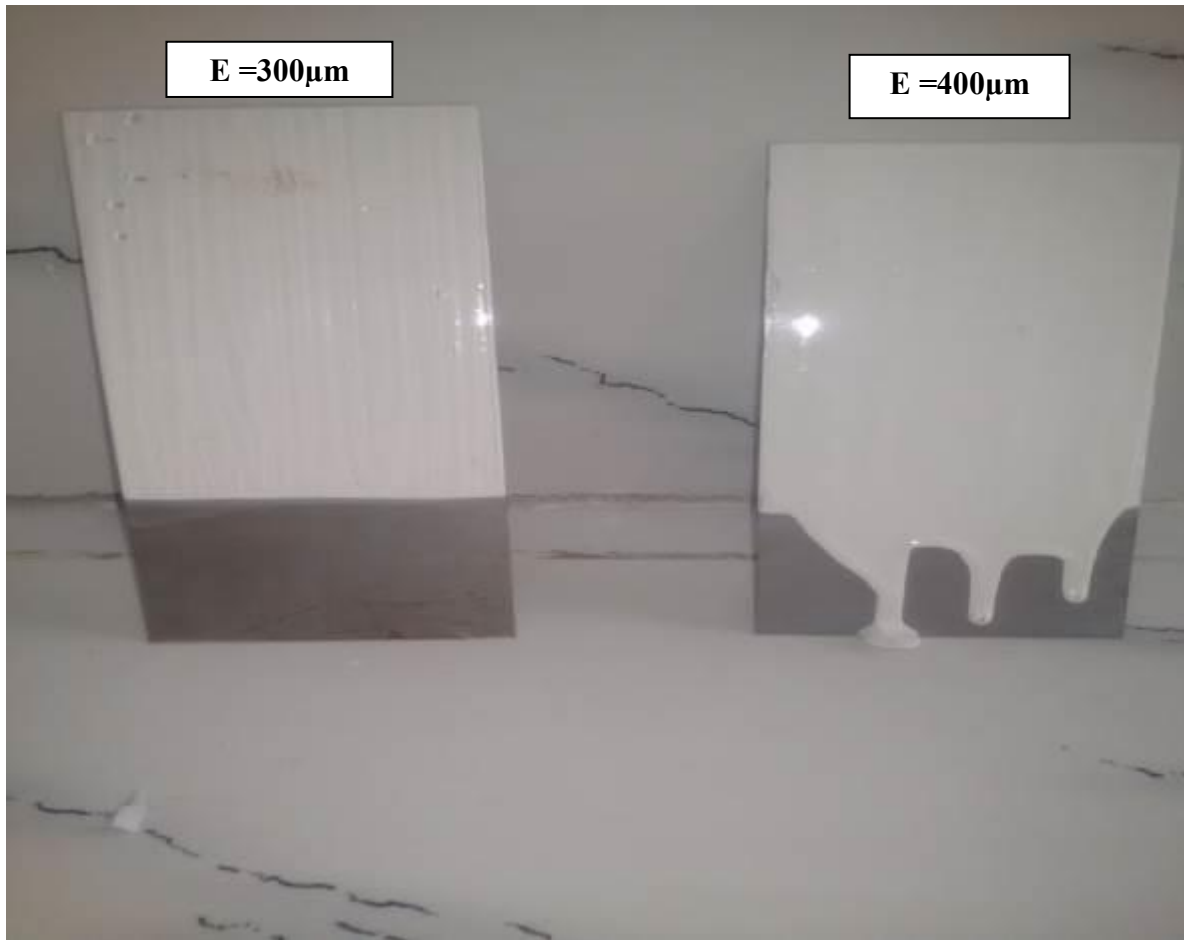


Figure IV. 13 : Test de coulure, film humide avec un pourcentage 2% d'agent anti-coulure.

Discussion

D'après les résultats de l'application de peinture sur les plaques, on observe que :

- Pas des coulures pour une épaisseur de film humide 300 μm à un pourcentage de 2% de d'agent anti-coulure (Aérosil R200).
- Présence de coulures à 2% d'agent anti-coulure (Aérosil R200) pour une épaisseur de film humide de 400 μm .

Conclusion

En conclusion, la peinture préparée à base de 2 % d'agent anti-coulure est retenue pour les tests mécaniques.

Le mode opératoire final pour la formulation des peintures est résumé dans le tableau suivant :

Tableau. 18: Mode opératoire final de la peinture Epoxy High Build

N°	PHASE	MATIERE PREMIERE	%	CONDUITE	CONTROLE
1	préparation			-Identification des matières premières -Pesage	
2	Empattage	-Résine époxy -Additifs -Pigments -Charges	49,5 2,2 26 12,3	Peser et introduire progressivement dans l'ordre sous agitation modérée. Disperser sous forte agitation pendant 20' à 30 min	Temps : 20-30 minutes
3	Dilution	-Résine Epoxy	10	Peser et introduire progressivement dans l'ordre sous agitation modérée. Disperser sous agitation modérée pendant 10 -15 min	Temps : 10-15 minutes

IV.2.3. Préparation des plaques de travail

Les plaques de travail sont des plaques en acier de forme rectangulaire, revêtues par les différentes peintures formulées précédemment au moyen d'un pistolet pneumatique ou des lames. L'application de ces revêtements nécessite une préparation de la surface métallique (substrat). Tout d'abord les plaques sont dégraissées avec du diluant composé de plusieurs solvants tels que le xylène et MEK (Méthyléthyl cétone), finalement rincées avec de l'acétone.

Le rapport de mélange en pourcentage massique entre la peinture formulée à base d'époxy (EA) et le durcisseur polyaminoamide (EB) est :

1. Rapport pour le système monocouches Epoxy High Build :

$$EA/EB = 78/22$$

2. Rapport pour le système bicouches Primepox/Epoxamine :

- Couche Anticorrosion Primepox : EA/EB = 91/9
- Couche de finition Epoxamine : EA/AB = 86/14

Les applications des peintures préparées s'effectuent par deux procédés différents :

- Pour le système monocouche Epoxy High Build, l'application se fait par des lames d'épaisseur de 100 à 400 μm .
- Pour le système bicouches, l'application se fait au pistolet pneumatique et avec un pourcentage de dilution est de 15 % (diluant Epoxamine) en masse du mélange EA + EB.

Les épaisseurs des films de revêtements, obtenues après séchage à l'air libre, sont mesurées à l'aide d'une jauge d'épaisseur magnétique positector 6000 (ASTM B499, ISO 2178), sont comprises entre 100 et 400 μm .

IV.3. Contrôle des caractéristiques mécaniques des revêtements

Dans cette partie, les différentes peintures à base de résine époxy (Primepox/Epoxamine et Epoxy high build) feront l'objet de plusieurs tests mécaniques pour contrôler leurs résistances mécaniques selon des méthodes et des procédures normalisées.

Cette étude comparative aux normes de contrôle des films des peintures sera réalisée afin de déterminer la qualité et le comportement des revêtements avec le substrat après le séchage complet du film. Pour cela différents contrôles de qualité ont été effectués au moyen de techniques mécaniques à savoir :

- L'adhérence ;
- La dureté ;
- L'emboutissage ;
- Le choc 1 kg/36 cm ;
- Le pliage conique.

IV.3.1. L'adhérence

Cette méthode permet de déterminer le comportement d'un film de peinture ou de vernis après incision en quadrillage.

Elle consiste à déterminer le degré d'adhérence d'un film sec de peinture ou de vernis selon une notation de 0 à 5 (voir tableau d'adhérence) [27].

a-Appareillages et produits

- Peigne 1 mm ou 2 mm



- Ruban adhésif normalisé ASTM D1000
- Plaque d'acier 180 x 8 x 0,8 mm

Figure IV.14 : Peigne 1mm et 2mm






b-Mode opératoire

- Le revêtement ou le système complet à tester doit être appliqué et réticulé dans les conditions normales d'utilisation de ces produits.
- Pour les produits à séchage air, laisser sécher au moins 24 h à température ambiante.
- Pour les produits à séchage four, après étuvage, laisser séjourner les plaques peintes à température ambiante pendant 12 h maximum.
- Selon le type de peigne utiliser, pratiquer des incisions espacées de 1 ou 2 mm dans un sens puis dans le sens perpendiculaire afin d'obtenir un quadrillage. Il est important que la pression exercée sur le peigne soit constante et que le feuil soit incisé jusqu'au support ou jusqu'à la couche immédiatement en dessous (dans le cas d'essais d'adhérence entre couche).
- Souffler ensuite sur la partie quadrillage pour éliminer les fines particules qui sont détachées de l'incision.
- Appliquer une bande ruban adhésif de façon à ce qu'elle colle entièrement sur la partie quadrillée et qu'il n'y ait aucune bulle d'air entre le ruban et le film de peinture.
- Arracher le ruban d'un mouvement rapide et continu.
- Examiner les parties quadrillées et les traces sur le ruban et noter les résultats selon le tableau de l'adhérence.

c-Expression des résultats

Comparer les parties quadrillées après scotchage par rapport aux quadrillages du tableau.19 de l'adhérence et noter le classement de 0 à 5.

Tableau.19: Classement de 0 à 5 de l'adhérence

Classification	Description	Surface de la partie quadrillée pour laquelle un écaillage s'est produit (Exemple pour six incisions)
0	Les bords des incisions sont parfaitement lisses ; aucun des carrés du quadrillage ne s'est détaché.	
1	Détachement de petites écailles du revêtement aux intersections des incisions, qui représente environ 5 % de la partie quadrillée.	
2	Le revêtement s'est détaché le long des bords ou aux intersections des incisions, et représente nettement plus de 5 % jusqu'à environ 15 % de la partie quadrillée.	
3	Le revêtement s'est détaché le long des bords des incisions en partie ou en totalité en larges bandes ou s'est détaché en partie ou en totalité en divers endroits des quadrillages. La surface détachée représente nettement plus de 15 % jusqu'à environ 35 % de la partie quadrillée.	
4	Le revêtement s'est détaché le long des bords des incisions en larges bandes ou quelques carrés se sont détachés en partie ou en totalité. La surface détachée représente nettement plus de 35 % jusqu'à environ 65 % de la partie quadrillée.	
5	Tous les degrés d'écaillage qui ne peuvent pas être classés selon la classification 4.	

IV.3.2. La dureté

Cette méthode consiste à déterminer la dureté Persoz au pendule Persoz d'un film de peinture ou de vernis.

L'essai permet de déterminer l'amortissement des oscillations d'un pendule reposant sur le film sec à contrôler par deux billes d'acier, de même diamètre faisant partie intégrante du pendule [27].

a-appareillage et produits

- Pendule Persoz
- Plaques d'acier 180 x 8 x 0,8 mm

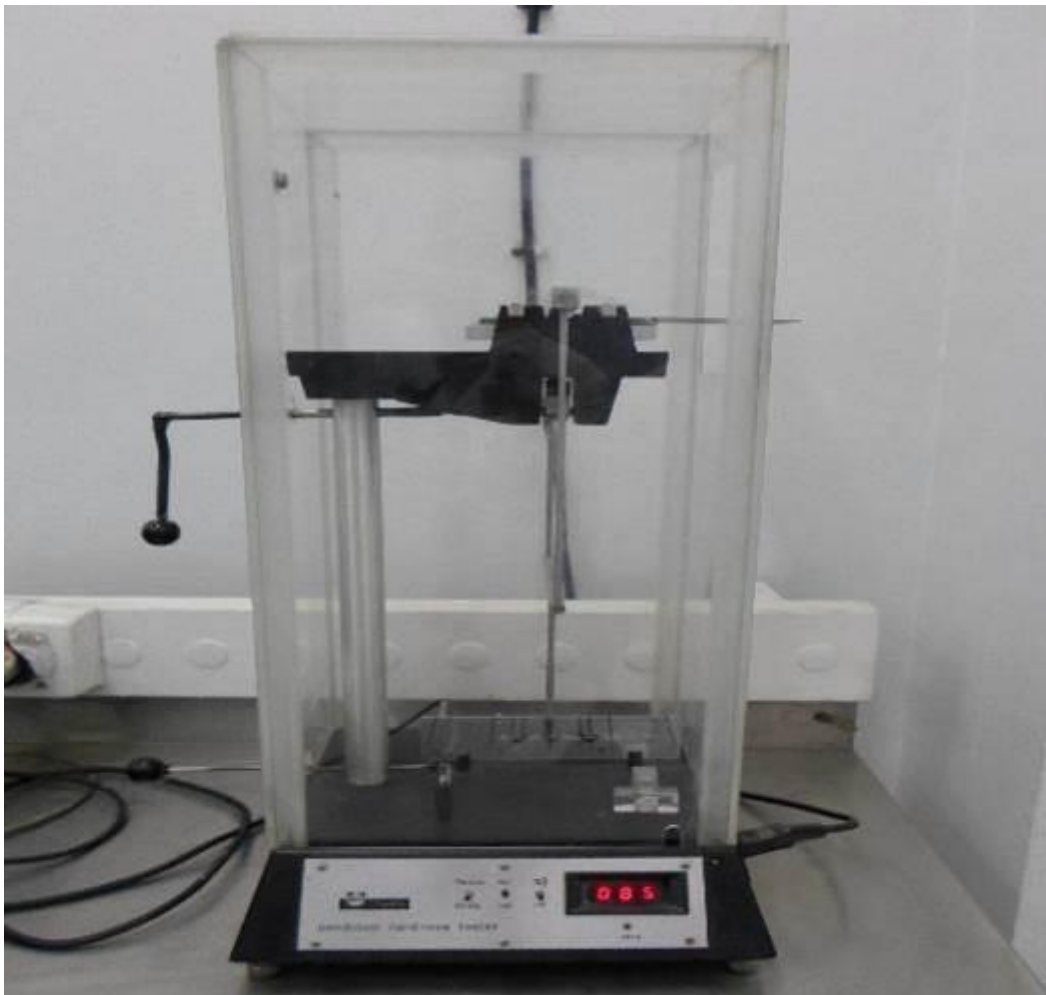


Figure IV. 14 : Pendule Persoz

b-Mode opératoire

- Avant essai, laisser séjourner les plaques peintes pendant au moins douze heures dans un local où la température est de $20\text{ °C} \pm 1$ et l'humidité de $65\% \pm 5$.
- Fixer la plaque sur la plate-forme dont l'horizontalité a été réglée au préalable à l'aide du niveau à bulle.
- S'assurer de la propriété des billes de pendule puis poser celui-ci sur le film à contrôler.
- La pointe de l'aiguille du pendule doit se trouver au repos en face de la graduation 0° .
- Ramener la pointe de l'aiguille du pendule à la graduation 12° , le lâcher pour déclencher les oscillations du pendule.
- Lire le résultat en secondes affiché par le pendule.

c-Expression des résultats

Indiquer la dureté Persoz et l'épaisseur moyenne film sec

IV.3. 3.L'emboutissage

- Cette méthode consiste à vérifier la résistance à l'emboutissage d'un film de peinture appliqué sur un support métallique.

L'essai consiste à soumettre la plaque recouverte d'un film sec à une déformation lente et à noter la profondeur de l'embouti selon les normes fixées sans craquelure ou décollement du film [27].

a-appareillage et produits

- Emboutisseur Erichsen
- Plaque d'acier $180 \times 80 \times 0,8$ mm



Figure IV. 15 : Emboutisseur

b-Mode opératoire

- Appliquer la peinture sur plaque d'acier dans les mêmes conditions que celles utilisées par le client (épaisseur, séchage air, étuvage, etc....).
- Pour les produits à séchage air, laisser sécher au moins 24 h à température ambiante.
- Pour les produits à séchage four, après étuvage, laisser séjourner les plaques peintes à températures ambiante pendant 12 h maximum.
- Déterminer l'épaisseur du film sec.
- Serrer la plaque entre la bague et la matrice de l'emboutisseur, le revêtement étant du côté de la matrice.
- Faire amorcer (automatiquement ou manuellement) l'extrémité sphérique du poinçon à vitesse constante jusqu'à la profondeur d'embouti exigée par les normes sans craquelure ni décollement.

c-Expression des résultats

Aucune craquelure ou décollement ne doit apparaître au niveau de l'embouti.

IV.3.4. Le choc 1 kg/36 cm

Cette méthode permet de vérifier la résistance au choc d'un film de peintures appliqué sur un support métallique.

L'essai consiste à soumettre la plaque recouverte d'un film sec à un choc recto ou verso et à noter la hauteur d'impact selon les normes fixées sans craquelure ou décollement du film [27].

a- Appareillage et produits

- Appareil d'essai au choc
- Plaque d'acier 180 x 80 x 0,8 mm



Figure IV. 16 : Appareil d'essai au choc

b- Mode opératoire

- Appliquer la peinture sur plaque d'acier dans les mêmes conditions que celles utilisées par le client (épaisseur, séchage air, étuvage, etc....).
- Pour les produits à séchage air, laisser sécher au moins 24 h à température ambiante.
- Pour les produits à séchage four, après étuvage, laisser séjourner les plaques peintes à températures ambiante pendant 12 h maximum.
- Déterminer l'épaisseur film sec.
- Placer la plaque sur le support de l'appareil d'essai au choc 1 kg. Laisser tomber la masse de 1000g à la hauteur de chute fixée par la norme sans craquelure ni décollement.

c-Expression des résultats

Aucune craquelure ou décollement ne doit apparaître au niveau de l'impact recto ou verso.

IV.3.5. Pliage conique

Cette méthode a pour objet de définir la résistance d'un film de peinture appliqué sur plaque métallique, aux fissurations et au décollement, lorsqu'il est soumis au pliage sur un mandrin conique.

L'essai consiste à plier la plaque recouverte d'un film sec sur mandrin conique selon les normes fixées sans fissuration ou décollement du film [27].

a-appareillage et produits

- Appareil de pliage muni d'un mandrin conique
- Plaque d'acier 180 x 80 x 0,8 mm



Figure IV. 17 : Appareil de pliage conique

b-Mode opératoire

- Appliquer la peinture sur plaque d'acier dans les mêmes conditions que celles utilisées par le client (épaisseur, séchage air, étuvage, etc....).
- Pour les produits à séchage air, laisser sécher au moins 24 h à température ambiante.
- Pour les produits à séchage four, après étuvage, laisser séjourner les plaques peintes à températures ambiante pendant 12 h maximum.
- Déterminer l'épaisseur film sec.
- Glisser la plaque entre le mandrin et la barre de pliage, la face peinte étant tournée vers la barre.
- Serer les visse de blocage.
- Abaisser le levier de 180° à vitesse uniforme.
- Examiner aussitôt la plaque.

c-Expression des résultats

Aucune fissure ou décollement ne doit apparaître au niveau du pliage.

D. Résultats obtenus et interprétations

Les résultats de contrôle des caractéristiques mécaniques des deux peintures sont représentés dans le tableau 20:

Tableau. 20: Résultats de contrôle des caractéristiques mécaniques des primaires

Nature de peinture	Adhérence	Dureté (seconde)	Emboutissage (7 mm)	Choc recto 1kg/36 cm	Pliage conique
Norme	0 à 2	+ 150	Bon	Bon	Bon
Primepox/Epoxamine	0	152	Bon	Bon	Bon
Epoxy High build	0	160	Bon	Bon	Bon

Conclusion

Les résultats de contrôle montrent que les caractéristiques mécaniques de différents systèmes de peintures à base de résine Epoxydique à savoir :

- Primepox/Epoxamine ;
- Epoxy High Build.

Sont conformes selon les normes ISO [27], donc sont tous retenus pour une évaluation de leurs performances anticorrosion par brouillard salin.

IV.4. Test brouillard salin

Le test brouillard salin a été réalisé afin de vérifier la résistance du métal revêtu avec la peinture préparé contre la corrosion. Il est basé sur un processus de corrosion accélérée. Il est généralement défini comme étant une méthode qui évalue la performance de l'acier et des revêtements. Les effets du test de la corrosion sont obtenus après une période de temps plus courte, comparativement à une exposition naturelle.

Dans cette évaluation, deux systèmes époxydiques de protection contre la corrosion avec différentes épaisseurs ont été testés à savoir :

- Système bicouches standard composé d'une couche anticorrosion Primepox Brun rouge et d'une couche de finition Epoxamine blanc ;
- Système monocouche modifié composé d'une couche de peinture Epoxy high build blanc (anticorrosion et finition).

IV.4.1. Conditions opératoires

- Concentration de NaCl dans la solution : 5%.
- Température de la chambre : 35 C°.
- Pression exercée : 1 bar.
- Quantité de solution aspergée : 1.5 ml par heure.
- La pulvérisation : continue.
- Le temps d'exposition : 20 jours.

IV.4.2. Résultats obtenus et interprétations

La formation des cloques et le taux de corrosion des plaques métalliques revêtues sont évalués régulièrement par des observations visuelles. Des photographies de ces échantillons ont été prises après une durée d'exposition au brouillard salin de 10 et 20 jours (figure IV.19-24).



Figure IV. 18 : Test brouillard salin, système de peinture standard, durée d'exposition 10 jours.



Figure IV. 19 : Test brouillard salin, système de peinture monocouche modifié, épaisseurs film sec 100 μm , durée d'exposition 10 jours.



Figure IV. 20 : Test brouillard salin, système de peinture monocouche modifié, épaisseur film sec 200 μm , durée d'exposition 10 jours.



Figure IV. 21 : Test brouillard salin, système de peinture standard, durée d'exposition 20 jours.



Figure IV. 22 : Test brouillard salin, système de peinture monocouche modifié, épaisseur film sec 100 μm , durée d'exposition 20 jours.



Figure IV. 23 : Test brouillard salin, système de peinture monocouche modifié, épaisseur film sec 200 μm , durée d'exposition 20 jours.

Les figures (IV.19-24) montrent que le système de peinture monocouche formulé à base de la résine époxydique présente de bonnes performances anticorrosion (pas de formation des cloques) comparativement avec le système standard époxydique bicouches.

Afin d'assurer une bonne protection du métal et d'éviter la perméabilité des agents corrosifs tel que l'eau et l'oxygène à travers le film, l'épaisseur de film de la couche de système de peinture monocouche doit être supérieure à 100 μm .

On peut dire également, que lorsque le pourcentage de l'agent anticorrosion introduit dans la formule est suffisant par rapport aux pourcentages des pigments et charges ainsi qu'avec les autres composants de la formule, elle présente une bonne protection contre la corrosion que lorsqu'il est insuffisant.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les résultats des tests mécaniques montrent que le système de peintures monocouche formulé à base de la résine époxydique répond aux normes de contrôle ISO, ces résultats sont aussi comparables à ceux obtenus de système bicouche de référence.

L'agent de thixotropie (anti-coulure) Aérosil R200 présente une compatibilité meilleure avec la résine époxydique, cette compatibilité est traduite par l'absence des coulures pour une épaisseur de 100 à 300 μm humide.

Le pourcentage 2 % déterminé de l'agent anti-coulure lors de la formulation de la peinture Epoxy High Build pour le système monocouche est suffisant en respectant la limite de la viscosité du produit fini (1000 Po).

Les résultats obtenus lors des tests brouillard salin montrent que la peinture Epoxy high build (système monocouche) présente des performances anti-corrosion comparable (pas de formation des cloques) par rapport à celles de référence.

Après cette étude comparative et les résultats satisfaisants obtenus lors des différents contrôles et tests, le système monocouche à base de la résine époxydique peut constituer une alternative réelle et concrète comme peintures de remplacement. Cela va certainement contribuer à l'amélioration des systèmes de protection des pipelines et bacs de stockage en intérieure, et ainsi soutenir les objectifs économiques, commerciaux et environnementaux de l'entreprise.

Le système monocouche Epoxy High build offre plusieurs avantages par rapport à l'ancien système de référence à savoir :

- Peinture écologique (Pas de COV) ;
- Pas des coulures à des épaisseurs élevées, jusqu'à 300 μm ;
- Economique (gain du temps) ;
- Utilisation facile par plusieurs modes d'application.

RECOMMANDATIONS

1-Tester l'efficacité anticorrosive par les techniques électrochimiques, physico-chimiques et de ce nouveau système monocouche Epoxy high build en comparaison avec l'ancien système de référence.

2-Tester le comportement des deux systèmes vis-à-vis du phénomène de corrosion en fonction de la température et de pH du milieu (basique, acide).

3-Faire une étude économique en comparant le cout de système monocouche à celui de référence système bicouche.

4-Valider l'ensemble des résultats sur site.

ANNEXE

ANNEXE 1- Présentation de l'entreprise

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 est opérationnelle depuis le 01-01-1983, issue de la restructuration nationale des industries chimiques (SNIC)

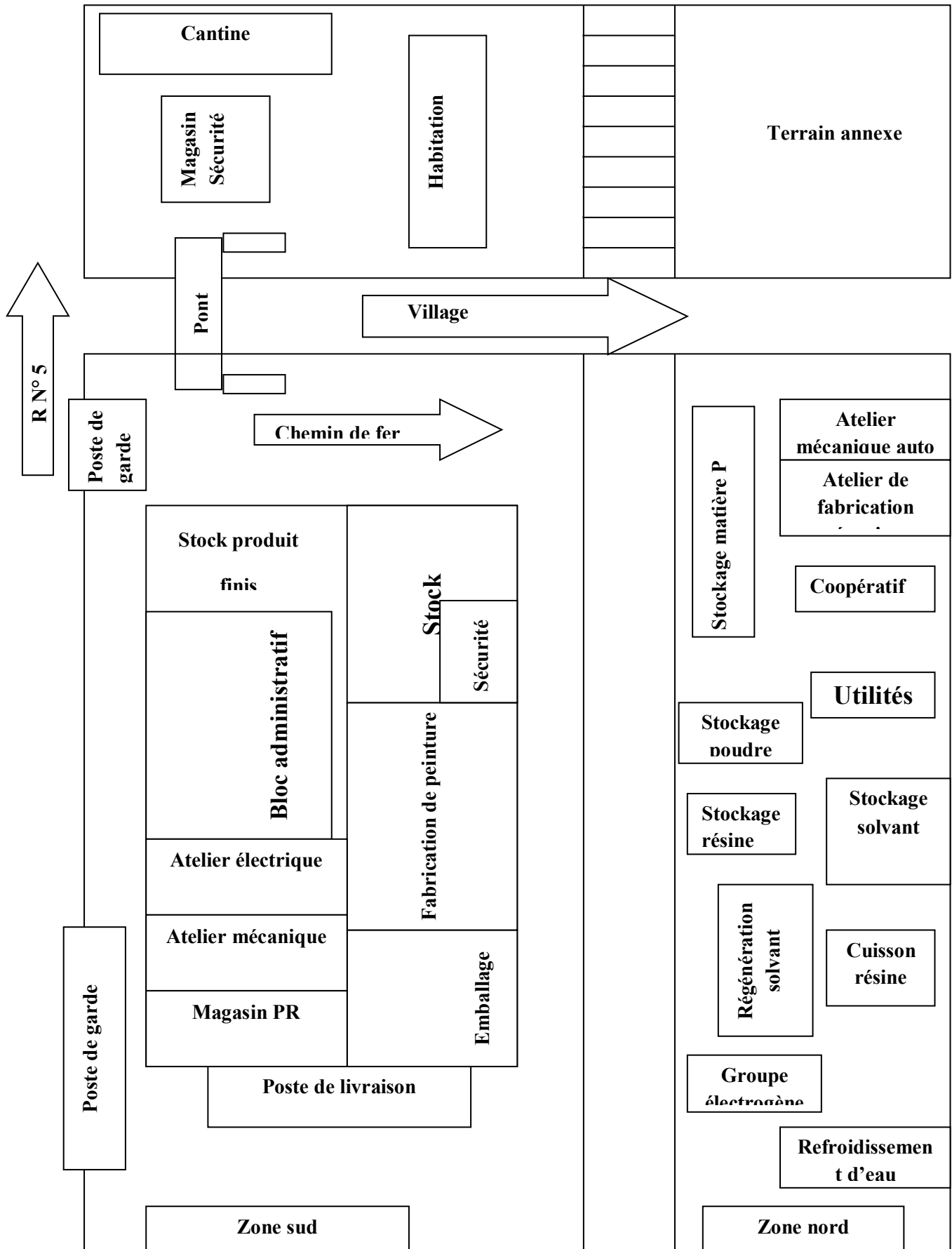
L'ENAP est composée de six (06) unités de production parfaitement implantées sur le territoire national :

- 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

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 un capital expérience de plus de 30 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)

L'unité de LAKHDARIA où nous avons effectué notre stage pratique est située à 70 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 (voir plan UPL)

ANNEXE



MARCHES ET RESEAUX DE DISTRIBUTION :

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

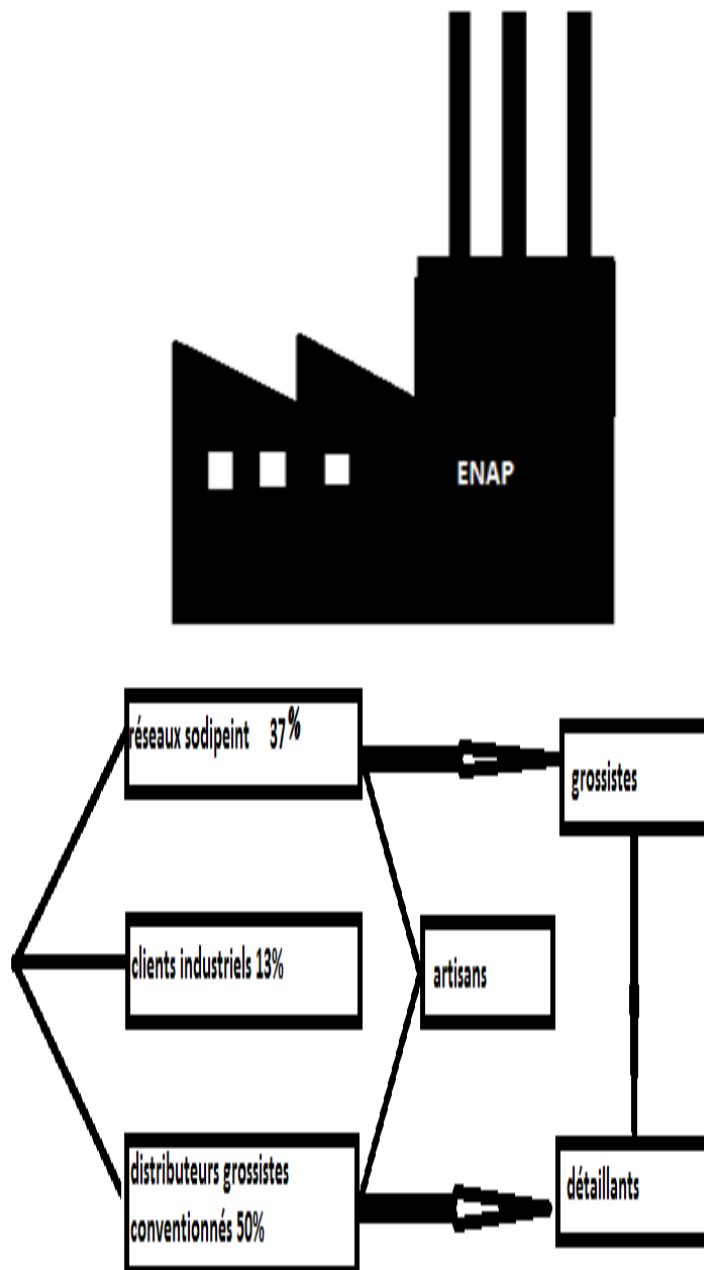
a-position sur le marché :

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.

B –distribution :

La distribution s'effectue selon le schéma suivant :



Sodipeint :

Société de distribution des peintures qui commercialise à travers le territoire national 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.

ANNEX II- méthodes et essais de control

METHODE DE CONTROLE VISCOSITE BROOKFIELD

1-OBJET : Cette méthode consiste à mesurer la viscosité en poises au moyen d'un viscosimètre Brookfield.

2-PRINCIPE : Déterminer la viscosité en poises à 20-25 °C.

3-APPAREILLAGES ET PRODUIT

- Viscosimètre Brookfield
- Corps de mesure
- Thermomètre

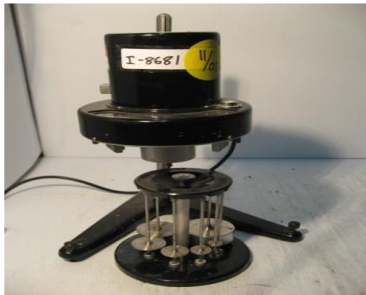


Figure 1: Brookfield



Figure 2: Thermomètre

4-MODE OPERATOIRE

Il est bien entendu que pour les substances non- Newtoniennes, une série d'essais préliminaires soit faite afin qu'une vitesse et le plongeur soient choisis pour servir de référence à l'avenir.

Il est proposé de choisir à cet effet une turbine qui donne une lecture maximum à la vitesse de l'appareil.

Pour les substances thixotropiques et pseudoplastiques (dilatation et rhéopexie, structures rencontrées très rarement), il est conseillé de mesurer la viscosité à très grande vitesse afin d'arriver au palier de stabilité, la chute n'étant pas infinie.

- Mettre le viscosimètre de niveau

- Lors de l'immersion de la turbine, l'incliner afin d'éviter l'incorporation d'air sous le disque
- Une fois la turbine dans le fluide, la fixer à l'appareil, les arbres des plongeurs tournants N° 1-2 doivent être au moins à 76 mm de la paroi la plus proche du récipient : par contre, pour les plongeurs plus petits la paroi peut être plus près.
- Régler la hauteur du viscosimètre afin que la turbine soit immergée jusqu'à la saignée de l'arbre.

- Afficher la vitesse en tournant le bouton
- Par l'interrupteur, mettre en fonction l'appareil.
- Après stabilisation de l'aiguille pour les structures thixotropiques et pseudoplastiques, lire la graduation indiquée.

Pour les mesures faites à grande vitesse (50 & 100 tr/mn) se servir de la griffe 2 pour fixer l'aiguille. Arrêter le moteur et noter le chiffre en maintenant la griffe en position basse.

5-EXPRESSION DES RESULTATS

Déterminer la viscosité en poises selon la relation suivante :

$$\eta = L \times F$$

η : Viscosité en poises à 20-25 °C

L : Lecture sur le cadran

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

II-METHODE DE CONTROLE DENSITE (PYCNOMETRE)

1-OBJET : Cette méthode consiste à déterminer la densité des peintures, vernis et diluants au moyen d'un pycnomètre.

2-PRINCIPE : Déterminer la densité des peintures, vernis et diluants.

3-APPAREILLAGES ET PRODUITS

- Balance de précision
- Pycnomètre 100 cc



Figure 3: Pycnomètre 100cc



Figure 4: Balance de précision

4-MODE OPERATOIRE

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

5-EXPRESSION DES RESULTATS

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

M1 : Poids du pycnomètre vide avec couvercle

M2 : Poids du pycnomètre rempli avec couvercle

V : Volume du pycnomètre (100 cc)

III-METHODE DE CONTROL

Cette méthode consiste à déterminer l'extrait sec à poids constant des MP, SF et PF.

2-PRINCIPE

Déterminer l'extrait sec jusqu'à ce que deux pesées successives accusent une différence de moins de 5 mg.

3-APPAREILLAGES ET PRODUITS

- Coupelles en aluminium ou couvercles de boîtes 1/4
- Etuve
- Balance analytique
- Dessiccateur



Figure : Couvercles



Figure : Etuve



Figure : Dessiccateur

4-MODE OPERATOIRE

Cette méthode est applicable dans les conditions suivantes :

- Température de l'étuve : $150\text{ °C} \pm 2$
- Temps : 1 h jusqu'à poids constant=

- Peser la coupelle, soit M1
- Peser environ 1,5 à 2 g à 1mg près de produit préalablement homogénéisé soit M2
- Mettre la coupelle à l'étuve pendant au moins 1 h
- Laisser refroidir dans le dessiccateur puis repeser soit M3
- Remettre à l'étuve 30', laisser refroidir dans le dessiccateur et repeser soit M4
- Si $M3 - M4 < 5\text{ mg}$ l'opération est terminée.

5-EXPRESSION DES RESULTATS

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

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

IV-METHODE DE CONTROLE COLORATION GARDNER

1-OBJET : Cette méthode permet de déterminer la couleur des liquides transparents par rapport à une échelle de référence dite échelle Gardner.

2-PRINCIPE : On compare visuellement l'échantillon contenu dans un tube à paroi mince à une échelle de référence constituée des mêmes tubes numérotés de 1 à 18 et contenant un liquide coloré constitué d'une solution de chlorure de Fer et de Cobalt.

3-APPAREILLAGES ET PRODUITS

- Echelle Gardner de coloration
- Tubes Gardner avec bouchons.

4-MODE OPERATOIRE : Remplir un tube Gardner avec l'échantillon à tester et déplacer le tube le long de l'échelle Gardner, en observant les tubes par transparence, jusqu'à ce que la coloration de l'échantillon corresponde à celle de l'un des tubes de l'échelle (ou soit comprise entre deux tubes de l'échelle).

5-EXPRESSION DES RESULTATS

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

V-METHODE DE CONTROLE DENSITE PIGMENTS ET CHARGES (CENTRIFUGEUSE)

1-OBJET : Cette méthode consiste à déterminer la densité des pigments et charges.

2-PRINCIPE : Déterminer la densité des pigments et charges.

3-APPAREILLAGES ET PRODUITS

- Balance de précision
- Centrifugeuse
- Pycnomètre
- Mazout

4-MODE OPERATOIRE

- Peser le pycnomètre complet soit P_0 .
- Peser le pulvérulent à contrôler selon les quantités suivantes :
 - Pigments organiques : $5 \text{ g} \pm 0,1$
 - Pigments minéraux et charges : $10 \text{ g} \pm 0,1$
- Introduire dans le pycnomètre la quantité pesée de pigment ou charge.
- Peser le pycnomètre complet et le pulvérulent soit P_1 .
- Ajouter du mazout au 3/4 du pycnomètre sans couvercle.
- Remplir d'eau un autre pycnomètre sans couvercle, pour équilibrer la centrifugation.
- Placer de manière opposée les deux pycnomètres sans couvercles dans leur emplacement dans la centrifugeuse.
- Centrifuger pendant 45' à 3000 t/mn pour dégazage complet.
- Retirer le pycnomètre contenant l'échantillon à contrôler, rajouter du mazout, placer le couvercle et exercer une pression sur ce dernier jusqu'à débordement du mazout par l'orifice. Nettoyer le pycnomètre et peser soit P_2 .

5-EXPRESSION DES RESULTATS

Calculer la densité selon la formule suivante :

$$D = \frac{dm (P_1 - P_0)}{(100 \times dm) - (P_2 - P_1)}$$

Remarque : Densité (dm) du mazout fixé à 0,836

VI-METHODE DE CONTROLE PRISE D'HUILE DES PIGMENTS ET DES CHARGES

1-OBJET : Cette méthode consiste à déterminer la prise d'huile des pigments et des charges.

2-PRINCIPE : On détermine le volume d'huile nécessaire pour faire une pâte ferme avec 100 g de pigment ou charge.

3-APPAREILLAGES ET PRODUITS

- Plaque de verre dépoli ou de marbre de 30 cm x 40 cm au moins.
- Couteau à palette à lame biseautée dont les dimensions approximatives seraient de 140 à 150 mm de longueur et de 20 à 25 mm de largeur à sa partie la plus large et au moins de 12,5 mm de largeur à sa partie la plus étroite
- Burette de 10 cc graduée en 0,1 cc
- Balance de précision

Produits

Huile de lin raffinée ayant les caractéristiques suivantes :

- Masse volumique : $d_{20} = 0,926$ à $0,933$ g/l
- Indice d'iode : 175 minimum
- Indice d'acide : 5 à 7
- Indice de réfraction : n_D : 1,4785 à 1,4825
- Indice de saponification : 188 à 195
- Exempte de sédiments et de mucilages.

4-MODE OPERATOIRE

Peser la quantité appropriée de pigment à soumettre à l'essai correspondant à sa prise d'huile probable, voir tableau ci-dessous.

Prise d'huile probable	Masse de la prise d'essai
Moins de 5	20
10 à 30	10
30 à 50	5
50 à 80	2
plus de 80	1

- Placer la prise d'essai sur la plaque, ajouter lentement l'huile de lin, à raison de quatre à cinq gouttes à la fois, au moyen de la burette.
- Après chaque addition, incorporer l'huile dans le pigment avec le couteau à palette et continuer d'ajouter l'huile à cette cadence jusqu'à la formation de conglomérats d'huile et de pigment.
- A partir de ce moment, ajouter l'huile à raison d'une goutte à la fois et faire suivre chaque addition d'huile par une trituration énergique avec le couteau.
- Cesser l'addition d'huile lorsqu'on obtient une pâte ferme et lisse. Cette pâte doit se laisser étendre sans craquelures ni formation de grumeaux.

5-EXPRESSION DES RESULTATS

Calculer la prise d'huile par la masse d'huile nécessaire pour 100 g de pigment ; c'est-à-dire :

$$\text{PH} = \frac{93 \times V_h}{m}$$

V_h : Volume en millilitres d'huile nécessaire

m : Masse en grammes de pigment utilisé

93 : Densité huile de lin x 100 (masse d'huile de lin)

VII-METHODE DE CONTROLE FINESSE DE BROUAGE

1-OBJET : Cette méthode consiste à déterminer la finesse de broyage des peintures à l'aide d'une jauge North.

2-PRINCIPE : On étale à l'aide d'une raclette dans une rainure de profondeur décroissante un prélèvement du produit et l'on relève le premier point où l'arasement se fait sur le grain de la peinture.

3-APPAREILLAGES ET PRODUITS

- Jauge North
- Raclette



Figure 8: Jauge North

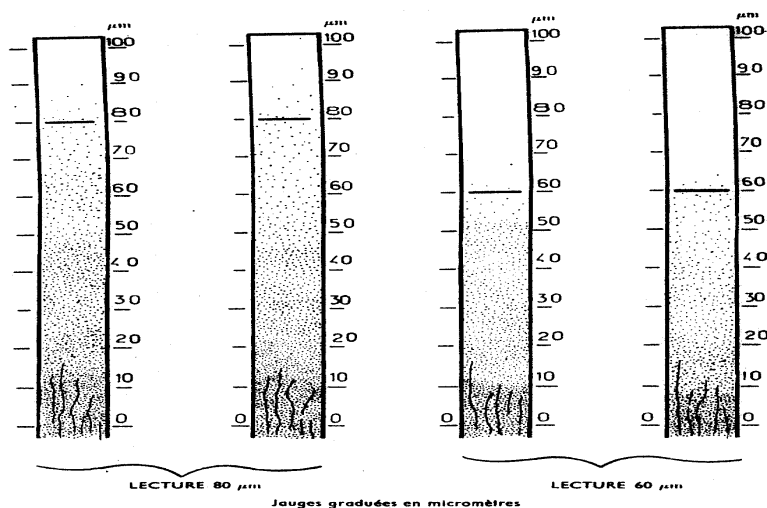
4-MODE OPERATOIRE

- Placer la jauge propre et sèche sur une surface plane
- Verser à l'extrémité la plus profonde de l'une des rainures (graduation 0) une quantité de peinture suffisante pour qu'elle déborde légèrement de la rainure
- A l'aide de la raclette tenue verticalement sur la surface de la jauge ou légèrement inclinée, étaler la peinture dans la rainure jusqu'à dépasser l'extrémité de la rainure (graduation 10)
- Déterminer rapidement la finesse en observant la jauge à contre-jour
- Relever immédiatement la graduation où le produit a un aspect granuleux en particulier là où sur 3 millimètres il y a au moins cinq particules visibles

La mesure doit être faite immédiatement après l'étalement sinon l'évaporation du solvant faussera les résultats.

5-EXPRESSION DES RESULTATS

Indiquer la finesse obtenue (voir schéma en annexe).



VIII-METHODE DE CONTROLE DISPERSIBILITE DES PIGMENTS ET DES CHARGES

1-OBJET : Cette méthode permet d'apprécier la facilité de dispersion d'un pigment ou d'une charge dans un milieu donné.

2-PRINCIPE : On effectue une dispersion, pendant un temps donné au disperseur, d'une quantité donnée du pigment ou de la charge à tester dans un liant approprié et l'on détermine la finesse de la base obtenue.

3-APPAREILLAGES ET PRODUITS

- Disperseur
- Balance de précision
- Jauge de finesse North
- Boîte 1 kg

4-MODE OPERATOIRE

La méthode s'applique à tous les pigments et charges destinés à être utilisés par simple dispersion et ne nécessitant pas un broyage.

Les quantités de pigment ou charge et de liant à utiliser sont déterminées en fonction des pigments et charges à contrôler.

Exemples : Dispersibilité Dioxyde de titane, dispersibilité charges

ANNEXE

Désignation	Quantité en g	Quantité en g
Résine alkyde	145	120
Agent mouillant	-	0,4
Dioxyde de titane	225	24
Charge dispersible	-	20

- Dans une boîte de 1 kg, introduire la quantité totale résine
- Mettre en place la turbine du disperseur
- Tourner à vitesse lente en incorporant le pigment ou la charge
- Disperser à grande vitesse
- Déterminer la finesse à la jauge North au bout de 5', 10' et 15' de dispersion

5-EXPRESSION DES RESULTATS

On considère le pigment comme facilement dispersible si la finesse est de 8 à 9 au bout 15' maximum.

On considère la charge comme facilement dispersible si la finesse est de 6 à 7 au bout 15' maximum

On considère la charge traitée comme facilement dispersible si la finesse est de 8-9 au bout de 15' maximum.

IX-METHODE DE CONTROLE LA BLANCHEUR L*a*b*

Méthode de contrôle de blancheur des carbonates de calcium

1-Objet : Cette méthode consiste à contrôler la blancheur des carbonates de calcium tés dans peinture émulsion voire formule :

2-Appareillage et produits :

- Balance de précision
- Disperseur.
- Applicateur
- Boîte de 500g

ANNEXE

- Carte contraste

3-Mode opératoire :

1-Préparer 500 g d'une peinture émulsion blanche selon la formule suivante :

N°	DESIGNATION	TAUX	Quantité pour 500g
1	Eau	35,4	177
2	Agent mouillant	0,1	0,5
3	Biocide phase eau	0,1	0,5
4	Epaississant phase eau	0,36	1,8
5	Anti mousse phase eau	0,1	0,5
6	Titane n°3	4	20
7	Carbonate de calcium	40	200
8	Solution de soude à 15%	0,52	2,5
9	W S	2,5	12,5
10	PVA	17	85

- Peser 1, ajouter progressivement 2, 3, 4 et 5 sous agitation modérée pendant 2 mn
- Ajouter 6 et disperser à vitesse modérée pendant 3 mn
- Ajouter 7 sous agitation modérée et disperser fortement pendant 15 mn
- Ajouter 8,9 et ensuite 10 et disperser à vitesse modérée pendant 10 mn

4-Application de la peinture :

Appliquer cette peinture sur carte à contraste a une épaisseur suffisante pour obtenir une application couvrante (opaque).

Une fois appliquer et sécher faire la lecture sur spectrophotomètre CM3300D.

5-Expression des résultats :

- Faire les mesures.
- Relever du tableau des résultats L* a* b* et comparer avec la norme de blancheur des carbonates de calcium.

ANNEXE

- Les tolérances d'acceptabilité sur la blancheur des carbonates de calcium sont données par la fourchette des valeurs suivantes :

$$L^* > 94$$

$$-0,5 < a^* < 0,2$$

$$b^* < 4$$

Où L^* indique la clarté tandis que a^* et b^* indiquent la direction des couleurs ($+a^*$ vers le rouge, $-a^*$ vers le vert, $+b^*$ vers le jaune et $-b^*$ vers le bleu).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P. GRANDOU, P. PASTOR. Les peintures et les vernis, les constituants : liants, solvants, plastifiants, pigments, colorants, charges, adjuvants, Ed. HERRMANN, Paris 1966. PP 9-50.
- [2] Bill Nimmo., Gareth hinds, Beginners guide to corrosion.NPL, 1-9, 2003.
- [3] Manuel d'application des peintures ENAP.
- [4] MALHA ALLAOUA-NAZEF, Mémoire de magister IAP Boumerdes, juin 2005.
- [5] ZENOW WICKS, JONES FRANK. Organic coatings: sciences and technology. Second Edition, New York: Wiley publication, 1999. PP. 124-333.
- [6] Cyprienne LECLAIRE, Jean-luc PIET, Mayali CARRON. Evaluation de l'impact de l'activité d'un atelier de peinture sur la qualité de l'air a ploufrage. Novembre 2012.
- [7] TEROUCHE Ahmed, biodégradation de MEK en réacteur batch : influence de la présence d'acétone et des conditions de culture initiales, mémoire de magister, université de Constantine ,2009 .
- [8] Benall A., Synthèse et Caractérisation Electrochimique du polypyrrole. Application comme primaire, Mémoire de magister, Université de Boumerdès, 2008-2009.
- [9] <http://www.trapil.fr/fr/comcamarche1.asp>.
- [10] F.MADJID, M.LAHLOU, M.EL GHORBA, A.HACHIM. Réservoirs de stockage : methodologie de calcule et analyse sécueitaire. 22^{eme} congrès français de mécanique. Lyon, 24 au 28 Aout 2015.
- [11] PIERRE WUITHER. Raffinage et génie chimique. Publication de l'institut français du pétrole (collection « science et technique du pétrole » N°05. Edition technique. 27 rue ginoux .75737 paris 1972.
- [12] DR AKE. Cours de stockage distribution et transport des hydrocarbures (STDH). Cote d'ivoire. p 15 16.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [13] [http://www.arts et entiers.asso.F1/uploads/le gazoduc des antilles 09 09 2009 pdf](http://www.arts-et-entiers.asso.F1/uploads/le_gazoduc_des_antilles_09_09_2009.pdf).
- [14] Marcus, P., corrosion mechanisms in theory and practice second edition, revised and expanded., New-Yorck: Marcel Dakkler, Corrosion technology. vol.17.2002.
- [15] Perrin François-xavier., Amélioration de l'adhésion de revêtements épais sur acier : étude expérimentale et numérique ; thèse Axe3 2010.
- [16] G. Béranger, H. Mazille, Les facteurs de la corrosion, Prévention et lutte contre la corrosion. 2004: Publié sous la direction de B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. 26 - 44.
- [17] Z.W. Wicks, F.N. Jones, S. P. Pappas Organic Coatings: Science and Technology. 1994, New York: 2nd Edition, Wiley/Interscience.
- [18] N.S. Sangaj, V.C.M., Permeability of polymers in protective organic coatings. Progress in Organic Coatings, 2004. Vol. 50(1): p. 28-39.
- [19] F. Dorval, A. Denoyelle, J.-C. Joud, Influence d'un Primaire d'Adhésion à Fonction Amine sur le Vieillissement en Milieu Humide d'un Assemblage Colle Epoxy/Acier Inoxydable. Le Vide ISSN 1266-0167. Congrès: Journées d'Etude sur l'Adhésion No11, Lège-Cap Ferret, FRANCE (08/10/2001), NS (236 p.) 2001.
- [20] GAENOUNE Mohamed Amine. Elaboration de la résine époxydique pour des différentes applications. Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de l'étude universitaire appliquée en génie mécaniques (D.E.U.A). Université de Boumerdes.
- [21] Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion, http://docinsa.insa-lyon.fr/these/2005/bommersbach/07_chap1.pdf.
- [22] SAIDMOAMED-EL-HADI. «Etude du pouvoir inhibiteur des amines sur la corrosion d'un acier en milieu acide». Mémoire de Magister, université de Mentouri-Constantine, 2009, P14.
- [23] B. PEPIN. Société de couleurs Zinciques (D.I.TomeXIX. N° 202, juin 1972).
- [24] S. Vargiu., M. Pitzalis., G. Cresponili., G. Giuliani., US Patent, 4, 132-718, 1979.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [25] Thi Hai Yen QUACH. Etude de la durabilité d'un primaire époxy anti corrosion : rôle de l'interphase polymère/métal et conséquence sur l'adhérence ; Soutenance prévue le 8 Mars 2010.
- [26] Méthode de contrôle des matières premières, semi finis et produits de l'ENAP.
- [27] Normes de contrôle des peintures (PQ 9300 ENAP).
- [28] Mise en marche du Brouillard salin. Essais de corrosion (ISO 9227 :2006).ENAP.
- [29] OUAZIZ Ghita. Test accéléré de corrosion alternatif au brouillard salin selon la norme ASTM B117. Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de maitrises sciences appliquées (génie métallurgique). Université de Montréal 2011.