

Remerciements

Au terme de ce travail je tiens à remercier DIEU tout puissant qui m'a donné la force d'atteindre mes objectifs.

C'est avec joie que j'exprime ma profonde gratitude et mes profonds respects de leur précieuse collaboration, aux personnes qui ont contribué à la réalisation de mon stage.

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

Ces remerciements vont tout particulièrement à :

Madame : BETTAYEB Souhila

Monsieur : DJOUHRI Samir

Le président et les membres de jury d'avoir accepté de juger ce travail.

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

Mlle : BOUALAM Chahra zad et Anissa

Ma grand-mère et mon père

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

Dédicace

Je dédie ce mémoire à ma grand-mère "Badra MEHDID"

Et mon père "Aïssa MIMOUN REZIG"

*Qui m'ont toujours poussé et motivé dans mes études, Sans eux je
n'aurai certainement pas fait cela.*

*Ce mémoire représente donc l'aboutissement de soutien
Et des encouragements qu'ils m'ont prodigués tout au long de ma
scolarité.*

Qu'ils en soient remerciés par ce modeste travail.

A mes frères : Amina, Mohamed Amel et Abd el Karim

A mes chères amies : Louiza, Maïssa, Reyan, Samar, Asma, Abir

Et aussi à KARNACHE Sofiane et ALOUI Hicham

Liste des tableaux

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Tableau II.1 : Tableau indiquant la prise d'essais	15
---	----

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.1 : Résultats des analyses de l'huile	27
--	----

Tableau III.2 : Résultats des analyses pour anhydride phtalique et anhydride maléique.....	27
---	----

Tableau III.3 : Résultats des analyses de pentaérythrite.....	28
--	----

Tableau III.4 : Résultats des analyses de xylène.....	28
--	----

Tableau III.5 : Résultats des analyses de white spirite.....	28
---	----

Tableau III.6 : Résultats les analyses de la résine.....	30
---	----

Liste des figures

Chapitre I : Présentation de l'entreprise et généralités sur les résines

Figure I.1 : Capacité de production (en Tonnes) de l'année 2013.....	4
Figure I.2 : Plan de l'ENAP lakhdaria.....	5
Figure I.3 : Formule de 1-monoglycéride et 2-monoglyséride.....	13

Chapitre II : Matériels et méthodes

Figure II.1 : Titrage d'huile par le KOH.....	16
Figure II.2 : Balance + Pycnomètre pour mesurer la densité.....	17
Figure II.3: Echelle de Gardner.....	17
Figure II.4: Fusion mètre.....	18
Figure II.5: Balance taux d'humidité.....	19
Figure II.6 : Réfractomètre type ABBE	20
Figure II.7: Principe de réfractomètre.....	20
Figure II.8: Appareil de mesure du point d'éclair (SETA Flash)	21
Figure II.9 : Analyse de mono glycéride	22
Figure II.10: Installation de fabrication de la résine.....	23
Figure I.11 : Schéma de procédé de fabrication de la résine Alkyde.....	23
Figure II.12 : Schéma de fabrication de la résine alkyde.....	24
Figure II.13 : Viscosimètre de GARDNER.....	25
Figure II.14 : Etuve + Dessiccateur.....	26

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III.1: Etapes de vérification de la préparation du mono glycéride	29
Figure III.2: Résultat d'analyse de la viscosité.....	30

sommaire

Introduction.....	1
-------------------	---

Chapitre I : présentation de l'entreprise et généralité sur les résines

I.1. Présentation de l'entreprise	3
I.1.1. Création de l'ENAP	3
I.1.2. Unités de l'ENAP	3
I.1.3. Unité de LAKHDARIA	3
I.1.4. Produits fabriqués par l'unité de Lakhdaria.....	4
I.1.5. Plan de l'entreprise de lakhdaria.....	5
I.2. Généralité sur les peintures	6
I.2.1. Définition des peintures	6
I.2.2. Types de peintures	6
I.2.3. Composants de la peinture	6
I.3. Les résines	8
I.3.1. Définition des résines.....	8
I.3.2. Différents types de résines	8
I.4. Résines Alkyde.....	10
I.4.1. Historique.....	10
I.4.2. Types de résines alkydes.....	11
I.5. Résine alkyde longue en l'huile	12
I.5.1. Propriétés importantes	12
I.5.2. Processus de fabrication de la résine alkyde.....	12

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1. Contrôle des matières premières	15
II.1.1 Huile de soja	15

II.1.2 Anhydride phtalique et anhydride maléique.....	18
II.1.3 Pentaérythrite.....	18
II.1.4 White spirite et le xylène	19
II.2. Etapes de fabrication de la résine alkyde	21
1 ^{ere} étape :.....	21
a) Préparation de monomère (mono glycéride).....	21
b) L'analyse de la mono glycéride	21
2 ^{eme} étape : l'estérification	22
3 ^{eme} étape : la dilution	22
II.3. Contrôle de qualité de résine alkyde longue en l'huile	24
II.3.1. La viscosité Gardner	24
II.3.2. Mesure de la densité, couleur Gardner et l'indice d'acide	25
II.3.3. Détermination de l'extrait sec.....	26

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1. Analyses des matières premières	27
III.2. Résultats de la mono glycéride	29
III.3. Résultats des analyses de la résine.....	30
Conclusion	31
Références bibliographiques.....	32

Introduction

Sur l'ensemble des peintures, celles en solvants sont les plus utilisées. Dans certain cas, il faut apporter des qualités au film formé (performance mécanique, résistance chimique...) qu'on ne peut pas atteindre avec les autres catégories.

Les peintures en solvant sont généralement caractérisées et classifiées selon les types de la résine qui les constitue, les liants ou les résines lient entre eux les composants de la peinture et ceux-ci au support sous-jacent.

L'unité de fabrication des peintures (ENAP) de Lakhdaria, wilaya de Bouira, où j'ai effectué mon stage, est spécialisée dans la fabrication des peintures et des résines. Cette entreprise est classée parmi les plus connues et qualifiées dans ce domaine en Algérie.

Dans le cadre de mon travail je me suis intéressée à la procédure de fabrication d'une résine alkyde longue en l'huile, basée sur une recette fixée après un ensemble d'essais au laboratoire avec des réglementations strictes ainsi que les contrôles nécessaires auprès des laboratoires de l'ENAP.

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

Le présent document, décrit la procédure de fabrication de résine alkyde longue en l'huile. Ainsi, ce mémoire comprend trois chapitres :

- Chapitre I :

Il contient 3 parties : la première partie comprend une présentation de l'ENAP et son unité de LAKHDARIA ; la deuxième partie concerne des petites définitions sur la peinture et leurs compositions ; tandis que dans la troisième partie j'ai défini les types de la résine alkyde et expliqué le processus appliqué pour la fabrication de la résine alkyde longue en l'huile.

Introduction

- Chapitre II :

Ce chapitre concerne toutes les analyses des matières premières utilisées dans la synthèse où seront présentés le matériel et les méthodes et les différentes techniques de caractérisation, et essentiellement le protocole expérimental de fabrication de la résine alkyde.

- Chapitre III :

Il est consacré à la présentation et discussion des résultats expérimentaux.

Chapitre I : présentation de l'entreprise et généralités sur les résines

I.1. Présentation de l'entreprise

I.1.1. Création de l'ENAP

L'entreprise nationale des peintures (ENAP), est une entreprise publique économique qui a pour métier de base la production des revêtements organiques (peintures, vernis, résines, émulsion, siccatifs et colles), elle a été créée en application de la note circulaire ministérielle N° 33/CAB du 23 décembre 1981 une entreprise regroupant les unités de production peintures et dérivés, Décret 82/422 du 4 décembre 1982, elle est opérationnelle depuis le 01-01-1983, issue de la restructuration nationale des industries chimiques (SNIC)[1]. Le passage de l'entreprise à l'autonomie en mars 1990 pour devenir une EPE dénommée ENAP Spa [2].

I.1.2. Unités de l'ENAP

L'ENAP est composée de six unités de production 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 [2].

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) [1].

I.1.3. Unité de LAKHDARIA

Elle est située à 70 Km à l'Est d'Alger, sur la route nationale N°5, elle s'étale sur une superficie de 8,18 hectares et emploie environs 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 : unité de production de lakhdaria, page 5) [1].

La capacité de production de cet établissement durant l'année 2013 est représenté dans l'histogramme suivant :

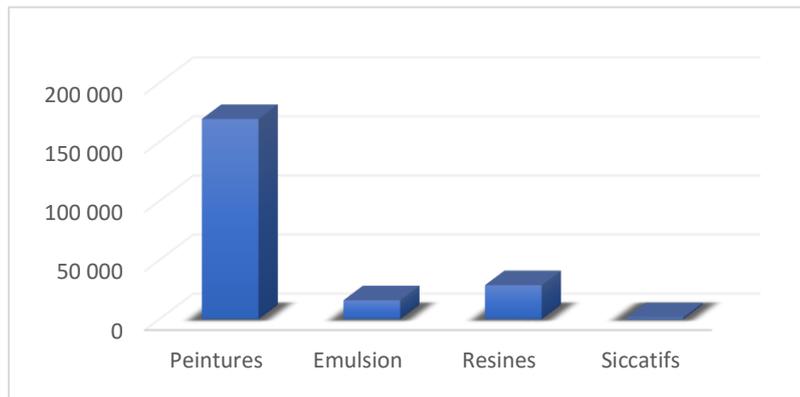


Figure I.1 : Capacité de production (en Tonnes) de l'année : **2013** [2].

I.1.4. Produits fabriqués par l'unité de Lakhdaria

L'unité de Lakhdaria produit une large gamme de peintures : peinture pour bâtiment, pour industrie, peinture anti corrosion, peinture marine pour bonne protection des bateaux et autres embarcations de l'agressivité du milieu marin, et pour la carrosserie, ainsi que des vernis, diluants et colles.

Elle produit également des produits semi fini qui entrent dans la fabrication des peintures comme : les émulsions, les résines et les siccatis. Parmi leurs produits :

- Industrie :

MARTELUX GRIS : Peinture de finition décorative d'aspect martelé pour armoires électriques, coffres, appareils de contrôle...

ALUBAC : Peinture de finition aluminium bi composant pour revêtement extérieur des bacs et silos de stockage.

LAQUE A/F NOIRE SATINEE : Laque à séchage air et pour châssis de camions et bus.

- Anti corrosion :

STYRALIN BLANC C/F : Finition intérieur/extérieur pour ouvrages industriels et équipements en milieu moyennement agressif.

APPRET BRUN ROUGE : après anticorrosion pour métaux ferreux, châssis des véhicules industriels et wagons.

- Gammes vernis :

VERNIS EPOXY SOL C/I : Couche d'imprégnation bi composant pour traiter le sol en profondeur et assurer une bonne adhérence de l'Epoxy sol.

VERNIS FLUOCRYL : Vernis de protection pour peinture fluorescente (Fluocryl). [2]

I.1.5. Plan de l'entreprise de lakhdaria

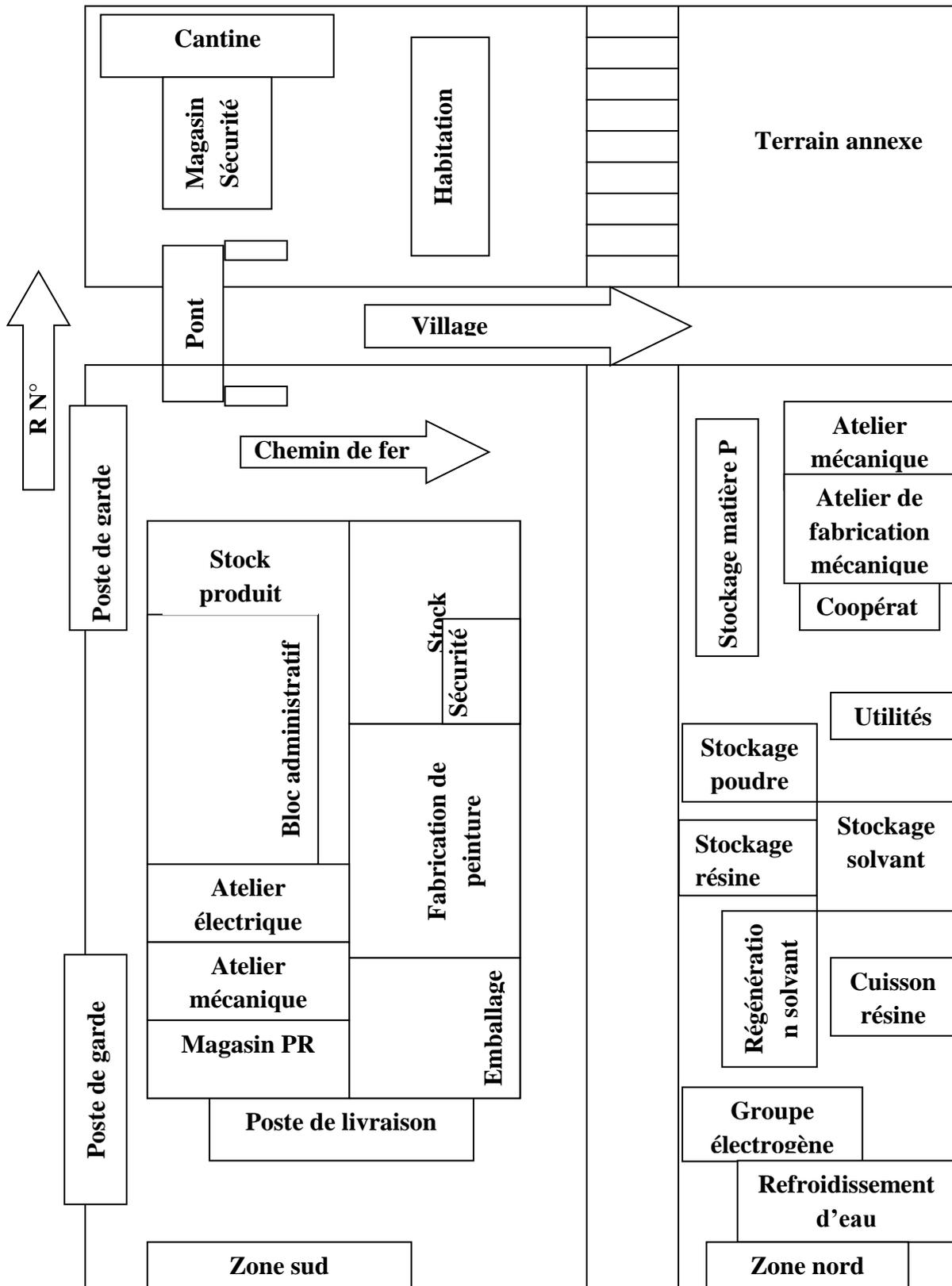


Figure I.2 : Plan de l'ENAP lakhdaria [1].

I.2. Généralités sur les peintures

I.2.1. Définition des peintures

Une peinture (ou un vernis) est une préparation fluide (liquide, pâteuse ou pulvérulente) qui peut s'étaler en couche mince sur toutes sortes de matériaux (appelés subjectiles) pour former les films de la peinture, après séchage ou réticulation (durcissement), un revêtement mince (film ou feuil), adhérent et résistant, jouant un rôle protecteur et/ou décoratif et continu, plus ou moins coloré [3].

La transformation de l'état fluide au film solide se fait par le séchage :

- Film transparent = vernis
- Film opaque = peinture [1]

I.2.2. Types de peintures

- Peinture en phase solvant :

Elle contient des solvants organiques pour la mise en solution (ou en dispersion) des liants qui les constituent) [3].

- Peinture en phase aqueuse :

Ou bien la peinture à l'eau, elle contient un mélange d'eau et de solvants (entre 60% et 80 % d'eau dans cette partie liquide) [4].

I.2.3. Composants de la peinture

Les constituants communs à tous les types de peinture sont :

Liants (résines), pigments (organiques et minéraux), charges, solvants, additifs, siccatifs.

a) Les liants

Dénommés également résines, il est le constituant principal de la peinture, quel que soit son type, il assure le lien entre tous le composant.il y a plusieurs types (naturel : huiles siccatives, gommes... et synthétique : cellulose, produits vinyliques, acryliques...)

Ils jouent le rôle de durcisseur pour assurer une réticulation lors de séchage, l'adhérence au subjectile, et former les films de peinture [4].

b) Les pigments

On appelle pigments des substances colorantes produites par des organismes vivants, par des minéraux, ou alors élaborées de manière synthétique. Pour faire simple, les pigments

sont des substances solides pulvérulentes qui apportent la couleur [1]. Ils améliorent les propriétés physiques de film : la dureté, son imperméabilité ou sa résistance à la corrosion [4].

Exemple : Pigments minéraux : Dioxyde de titane, Oxyde de fer rouge...

Pigments organiques : Vert phtalo, rouge molybdène...,

Pigments métalliques : poussière de zinc, pâte d'aluminium... [1].

c) Les charges

On désigne sous ce nom toute substance inerte ajoutée à une peinture, leur rôle est d'abaisser le prix de la peinture, et modifier les caractéristiques mécanique, chimique et rhéologiques.

La charge est une substance solide pulvérulentes, elle peut être minérale naturelle (poudre de marbre, argile cuite ou crue, craie, terre, cendre, sables, talc, pouzzolane, ocres et terres colorantes...), ou végétale naturelle (fibres de bois, chanvre, liège, lin, graines, les pigments à effets : aluminium, verts de phtalocyanine, dioxyde de titane, manganèse, pigment fonctionnel...) [4].

Chaque charge joue un rôle différent associé à tel ou tel liant. On ne peut donc ajouter telle ou telle charge à une peinture ou un enduit sans connaître les propriétés de chacune d'elle, les proportions, la granulométrie, sa réaction physique quand elle est associée avec tel ou tel liant [5].

d) Les solvants

Les solvants sont des produits chimiques organiques liquides et volatils qui sont incorporés au moment de la fabrication de la peinture ou de Vernis, les solvants sont presque exclusivement utilisés sous forme de mélange. A l'exception de l'eau, les solvants sont également appelés composés organiques volatils (COV) [6].

Le choix d'un solvant ou mélange de solvant est déterminé par la nature du liant. Un mélange judicieux de solvants est important pour le bon déroulement du processus de formation du film au cours du séchage.[7]

Il est possible de regrouper les nombreux solvants utilisés dans la peinture : hydrocarbures, alcools, éthers de glycol, esters, cétones.

Exemples : white spirite, xylène ...etc. [1].

e) Les additifs

Les additifs, également appelés adjuvants, confèrent diverses propriétés au film ou à la peinture. Ils contribuent notamment à l'homogénéité et à la stabilité de la peinture. Il y a plusieurs types comme : agents rhéologiques, dispersants, mouillants, anti bulles, plastifiants, catalyseurs et siccatifs, fongicides, anti peaux, d'étalement, de matité, anti-UV, absorbeurs d'humidité...

Exemples : Antimousse, siccatifs, agent de matage ...etc. [4].

Les siccatifs sont fabriquées par l'entreprise elle-même, ce sont des combinaisons avec un acide organique de certains métaux dont le caractère commun est d'être polyvalents et de présenter plusieurs degrés d'oxydation. Ces métaux passent du degré d'oxydation inférieure au degré supérieure puis cèdent à l'huile oxydable l'oxygène ainsi fixé pour revenir à leur degré d'oxydation inférieure ; ce processus se renouvelant jusqu'à oxydation suffisante des doubles liaisons conjuguées de l'huile, et provoque ainsi sa solidification. Exemple : plomb, calcium, cobalt [1].

I.3. Les résines

I.3.1. Définition des résines

Les résines sont de nature filmogène. Il s'agit de composés macromoléculaires à grand pouvoir d'étalement qui doivent enrober parfaitement les pigments pour donner à l'ensemble liants-pigments, une répartition homogène tant dans la peinture proprement dite que dans le film sec [1].

I.3.2. Différents types de résines

On distingue différents types de résines selon leur composition :

- 1) **Résines vinyliques** : ce sont des résines copolymères, pour formuler des peintures anticorrosion. Ces résines ont tendance à disparaître du marché actuel des peintures [3].
- 2) **Résine cellulosique** : Toute résine basée sur des composés tels que les éthers et esters de cellulose. Elle peut être associée à d'autres liants, telles que : des résines alkydes, aminées, vinyliques, acryliques, maléiques... [3].

- 3) **Résine aminée** : les plus courantes sont obtenues par polycondensation d'aldéhyde formique (formol) et d'urée ou de mélamine. Certaines résines durcissent à froid sous l'effet d'un catalyseur acide, d'autres durcissent par cuisson au four. Les résines de mélamine peuvent être ajoutées aux alkydes, aux polyesters ou aux résines acryliques, pour constituer des résines à haut extrait sec [3].
- 4) **Résine acrylique** : ces résines sont généralement commercialisées sous deux formes :
- * Sous forme de polymères (polyacrylates ou poly méthacrylates de méthyle ou d'éthyle) en solution dans un mélange solvant. Dans ce premier cas, le séchage s'effectue par évaporation des solvants.
 - * Sous forme de monomère jouant le rôle de solvant et constituant ce qu'on appelle des peintures à haut extrait sec. Le durcissement s'effectue alors sous l'action d'un rayonnement ultraviolet et d'un photo-initiateur.

Par combinaison avec certains réactifs, on peut obtenir des résines acryliques fluorées, des résines acryliques mélamines ou des résines acryliques uréthannes (monomère acrylique + poly isocyanate) [3].

- 5) **Résine hydrocarbure** : à base de pétrole [3].
- 6) **Résine époxydique** : les résines époxydiques sont obtenues soit par polymérisation catalytique d'époxydes, soit par réaction d'époxydes avec des diols. elles réagissent avec un durcisseur pour donner un film de peinture très résistant. Elles ont une bonne propriété mécanique, une bonne tenue à la température [8].
- 7) **Résine polyuréthane** : plus souple, moins sensible aux rayures, résiste aux UV, son utilisation est adaptée à l'extérieur dans des conditions climatiques extrêmes [3].
- 8) **Résines polyesters** : employées pour les stratifiés composites avec de la fibre de verre ou pour réaliser par coulée des objets opaques ou transparents. Les polyesters sont obtenus par poly-estérification de polyols (en général une proportion majoritaire de diols, accompagnée d'alcools de plus haute fonctionnalité) par des diacides (ou des anhydrides) ou par poly estérification d'un hydroxy acide sur lui-même ou encore par polymérisation par ouverture du cycle d'une lactone. Ces polymères possèdent en générales des terminaisons hydroxyles, susceptibles de réagir avec de nombreux autres composés qui leur sont ajoutés afin de les durcir [3].

- 9) **Résine phénolique** : un matériau de haut module principalement utilisé dans la fabrication de bagues d'usures. C'est une résine synthétique élaborée par l'élimination de la réaction du phénol avec le formaldéhyde [3].
- 10) **Résine dérivée du caoutchouc** : le caoutchouc, trop riche en doubles liaisons pour donner un liant stable, est traité par des agents chimiques à réaction acide. La résine obtenue est plus liée et convient mieux à l'obtention de revêtements [3].
- 11) **Gommes et résine naturelles** : sont des composants naturels provenant d'une exsudation d'arbre ou d'arbrisseau. Elles ont pour particularité, d'origine animale [9].
- 12) **Silicones** : les silicones possèdent un squelette de silicium et d'oxygène (siloxane), ce qui leur donne une excellente résistance à la chaleur et aux intempéries, ainsi qu'une grande flexibilité [3].
- 13) **Résines fluorées** : la présence du fluor dans la composition améliore l'isolation thermique et la résistance chimique [3].
- 14) **Résines alkydes** : ce sont des résines obtenues par estérification de polyalcools (glycérine, pentaerythritol) par des diacides (anhydride phtalique, acide iso phtalique, téréphtalique, maléique, fumarique) et modifiées par des polyacides aliphatiques insaturés tels que l'acide oléique. Ce sont, au sens propre des polyesters mais ce terme a pris un sens plus restreint dans l'industrie chimique. Les résines oléo glycérophtaliques sont une classe importante des résines alkydes. Les résines alkydes peuvent être modifiées par des acrylates, du styrène, du vinyltoluène, de la colophane, des stands lies (huiles siccatives oxydées et partiellement polymérisées) [3].

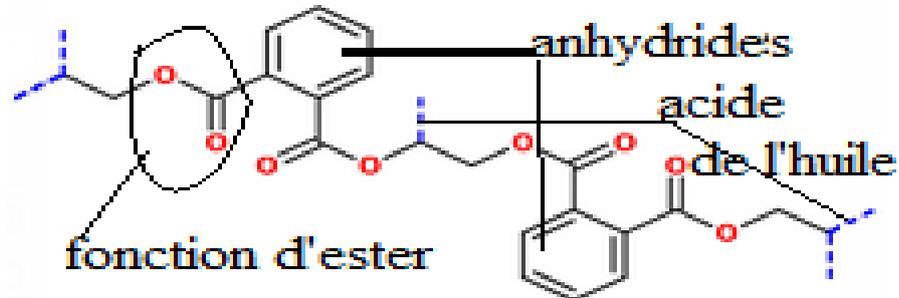
I.4. Résines Alkyde

I.4.1. Historique [10].

Alkyde est une sorte de résine polyester synthétique créée par la réaction de polycondensation des polyalcools, et des acides dibasiques (acides aminés : alanine, proline, sérine...) puis modifié avec des acides d'huile ou gras.

Considérée comme la première étude de polyester, l'étude des résines synthétiques de Berzelius (1847) a commencé avec la réaction des acides tartriques et des glycérols puis a été accélérée avec les études des résines alkydes après la deuxième guerre mondiale et ont commencé à être largement utilisées dans l'industrie de peinture et de vernis. Le mot alkyde vient de l'alcool et de l'anhydride. La partie de polyester dans l'alkyde résine joue sur la dureté de la résine, tandis que l'acide d'huile et gras joue sur la flexibilité, l'adhésion, les pigments et la solubilité avec les solvants.

L'alkyde résine est la partie la plus importante dans le système de peinture et de vernis, ce qui a un effet direct sur la formation de films ainsi que la détermination des propriétés importantes des films de vernissage comme la résistance chimique et physique, l'adhésion et la durabilité.



Aujourd'hui les alkydes conventionnels sont largement utilisés et grâce à leur structure chimique appropriée, ils peuvent être utilisés par la suite d'un mélange au froid avec la plupart des résines ou des groupes radicaux ou bien modifiés comme "mélange au chaud". Les propriétés des alkydes peuvent être améliorées. Tandis que des alkydes résines modifiés de façon différente peuvent être produits avec de nouveaux designs, aujourd'hui la tendance envers les systèmes solides et surtout les alkydes émulsifiés augmente rapidement.

Le terme alkyde s'applique à un groupe de résines synthétiques et définies comme étant des résines polyesters modifiés à l'huile. Tandis qu'au tout début de leur fabrication « alkyde » ne s'appliquait qu'à des polyesters non modifiés. Le terme aujourd'hui est élargi et s'applique surtout à des dérivés d'esters polymérisés avec des acides gras.

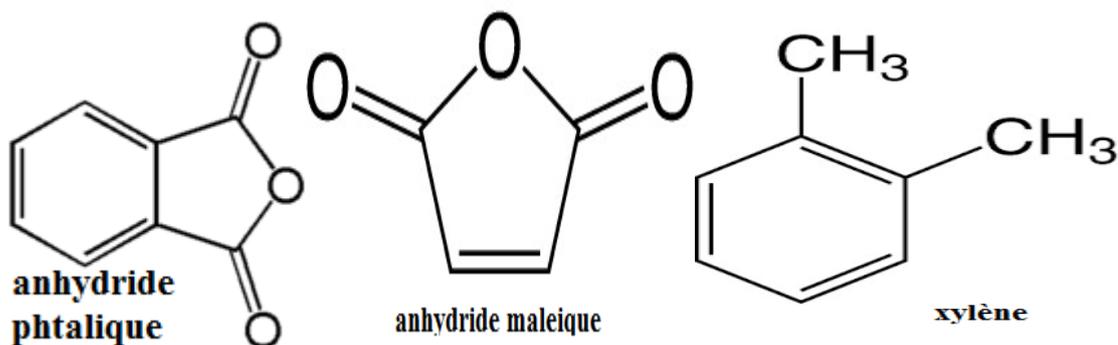
La résine alkyde est fabriquée à partir de trois matières premières principales :

- Les alcools poly hydroxylés
- Les acides polyfonctionnels (Le plus important c'est l'anhydride phthalique)
- Les huiles

I.4.2. Types de résines alkydes [11]

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

- a) **Courtes en huile** : longueur d'huile de 30 à 45 %. L'exemple typique est celui des résines alkydes associées aux résines aminoplastes ; le mélange polymère durcit au four ;



➤ Analyse de la mono glycéride :

Les mono glycérides sont insoluble dans l'éthanol alors que lesdites triglycérides le sont, la méthode consiste donc à déterminer le moment ou le mélange réactionnel est soluble dans au moins trois fois son volume d'éthanol, Il existe deux méthodes :

- L'une concerne le polyol insoluble à froid dans l'éthanol.
- L'une concerne le polyol insoluble à froid, mais soluble à chaud dans le méthanol tel que le pentaérythrite.

Exemple :

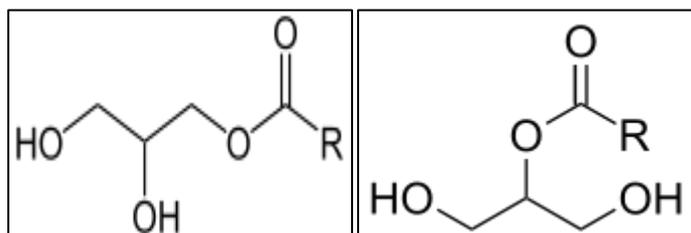
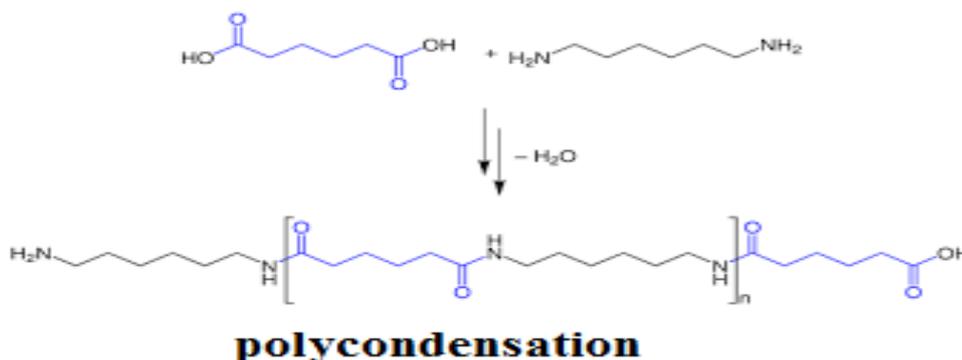


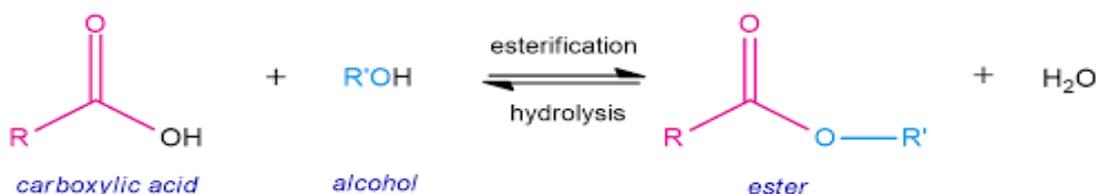
Figure I.3 : Formule de 1-monoglycéride et 2-monoglycéride

b) Estérification :

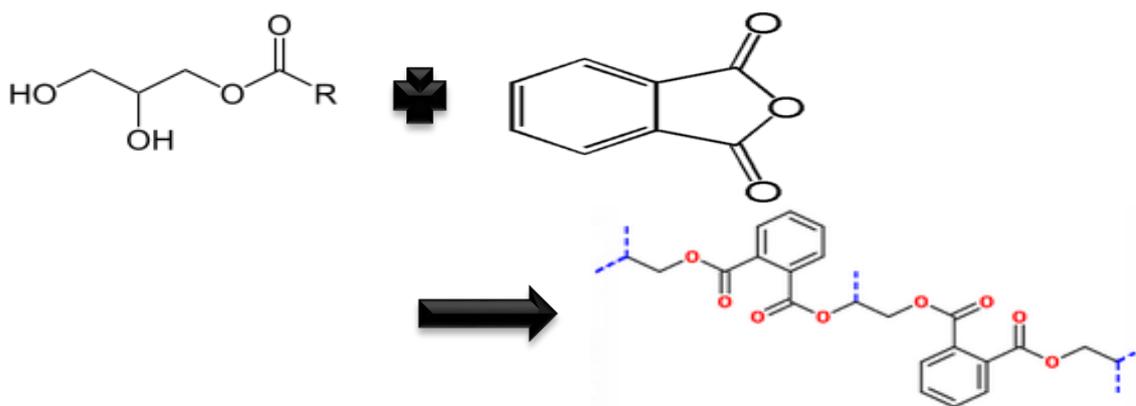
C'est une réaction au cours de laquelle un groupe fonctionnel ester ($\text{R}_1\text{-COO-R}_2$) est obtenu par condensation d'un groupe acide carboxylique $\text{R}_1\text{-COOH}$ et d'un groupe alcool $\text{R}_2\text{-OH}$ ainsi qu'une formation d'eau H_2O .



La réaction de base est la condensation d'un alcool sur un acide carboxylique avec élimination d'une molécule d'eau, auquel cas la réaction est réversible (rétro-estérification) et renversible (saponification, quand l'hydrolyse de l'ester se réalise dans des conditions basiques, l'eau (H₂O) est remplacée par l'ion hydroxyde HO⁻), mais elle peut s'effectuer à partir d'autres réactifs, en particulier à la place de l'acide carboxylique un de ses dérivés, chlorure d'acyle ou anhydride d'acide, changeant le type de réaction et son rendement. Il existe un certain nombre d'autres voies de synthèses impliquant des amides, des nitriles, des éthers, des aldéhydes, des cétones ou d'autres esters.



C'est l'étape où le mono glycéride continue sa transformation vers une résine alkyde (le produit fini). Dans le même réacteur, on verse les quantités des poudres nécessaires après le refroidissement du mono, cette étape prend beaucoup de temps jusqu'à l'obtention de la résine.



c) Dilution :

La résine préparée est transférée dans une dilueuse, où l'opération de la dilution se fait par un solvant spécial.

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1. Contrôle des matières premières

II.1.1 Huile de soja

a. Indice d'acide

On Pèse x g (suivant le tableau ci-dessus), à l'aide d'une balance analytique, de substance dans un bêcher de 250 ml, On le dilue avec 100 ml du Xylène, puis on agite pour homogénéiser. On le chauffe si nécessaire, après on ajoute quelques gouttes de solution de phénophtaléine, ensuite on le dose par la solution de potasse jusqu'au virage rose violet. Soit V ml.

Tableau II.1 : Tableau indiquant la prise d'essais

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

L'expression utilisée pour calculer l'indice d'acide est la suivante :

$$Ia = \frac{V.F.N.56,1}{P} \quad (1)$$

Avec :

- V : Chute de burette en ml
- F : Facteur de dilution de la solution de potasse.
- N : Normalité de la solution de potasse
- P : Prise d'essai en grammes
- 56.1 mol/g : masse molaire d'hydroxyle de potassium.

La figure II.1 montre le dosage effectué et la coloration rose violet de la solution.



Figure II.1 : Titrage de l'huile par le KOH

b. Densité

On pèse le pycnomètre avec son couvercle (M1) (figure II.2), après on le remplit avec le produit à contrôler jusqu' au bord, en évitant la formation de bulles d'air, on place ensuite le couvercle à fond, dans un mouvement de rotation. Enfin, on essuie l'excès du produit qui s'est échappé du pycnomètre et on pèse à nouveau le pycnomètre (M2).

Pour calculer la densité on utilise l'expression suivante :

$$D = \frac{M2-M1}{V} \quad (2)$$

Avec :

- ◆ M1 : Poids du pycnomètre vide avec couvercle
- ◆ M2 : Poids de pycnomètre rempli avec couvercle
- ◆ V : Volume du pycnomètre (100 ml)



Figure II.2 : Balance + Pycnomètre pour mesurer la densité

c. Couleur de Gardner

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 de différentes concentrations.

On remplit un tube Gardner avec l'échantillon à tester et on déplace le tube le long de l'échelle Gardner (figure II.3), on fait coïncider l'aspect de la solution (transparence) avec celles dans les tubes de Gardner, 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).

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

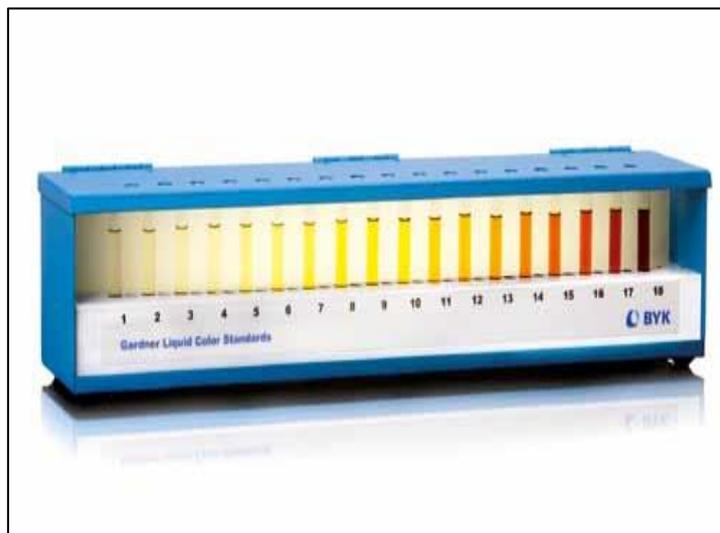


Figure II.3: Echelle de Gardner

II.1.2 Anhydride phtalique et anhydride maléique

a) Point de fusion

On coupe le tube capillaire en deux parties égales, puis on prend une partie du tube capillaire et on la remplit avec l'échantillon à tester, on place le tube capillaire rempli dans l'appareil point de fusion (figure II.4), puis on met l'appareil en marche et on règle la vitesse et la limite de chauffe en fonction du point de fusion recherché.

On règle la montée de température à la position maxi. Lorsque la température se rapproche à moins de 10°C du point de fusion recherché, on remet le bouton à la position mini pour affiner la lecture (Exemple : réglage à la position mini dès que la température atteint 140°C pour un point de fusion de 150°C), Dès l'apparition de la première goutte (visible dans la lunette de l'appareil), on relève la température affichée qui, correspond au point de fusion.

On indique la température à laquelle le produit commence à fondre.

**Figure II.4:** Fusion mètre

II.1.3 Pentaérythrite

a) Point de fusion

Le même appareil et le même mode opératoire du paragraphe précédent sont employés pour déterminer le point de fusion de pentaérythrite.

b) Humidité

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

contrôler, puis on retire la coupelle et on étale bien l'échantillon sur toute la surface de la coupelle.

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

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



Figure II.5: Balance taux d'humidité

II.1.4 White spirite et le xylène

a) Densité

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

b) Indice de réfraction

Le thermostat des prismes est un dispositif permettant de maintenir un système à une température relativement stable avec deux prismes : le prisme supérieur sert à l'éclairage et le prisme inférieur est celui qui permet la mesure, la mesure de l'indice de réfraction s'effectue à l'aide du thermostat à circulation d'eau maintenue à 20-25 °C.

On règle l'appareil en plaçant sur le prisme de référence une goutte d'eau distillée et faisant marquer à la division l'indice de l'eau (1,3330 à 20°C) en amenant la croisée des fils du réticule d'observation sur la limite de la zone sombre et éclairée au moyen du vis de réglage.

On dépose ensuite sur le prisme porte échantillon une goutte du liquide à examiner et on amène les deux prismes en contact, puis on manœuvre le bouton latéral commandant les prismes compensateurs pour éliminer les bandes colorées à la limite des zones claires et

sombres, on amène la ligne de pénombre sur le croisé des fils du réticule de la lunette en faisant tourner le prisme à réflexion totale solidaire de l'échelle de lecture. L'échelle de droite dans l'oculaire indique les indices de réfraction.

On indique l'indice de réfraction avec quatre décimales et la température à laquelle a été effectuée la mesure. Le réfractomètre utilisé pour effectuer cette mesure est donné en figure II.6.



Figure II.6 : Réfractomètre type ABBE

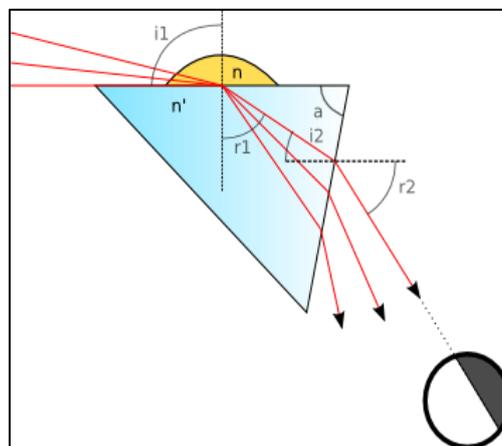


Figure II.7 : Principe de réfractomètre

c) Point d'éclair

On met 2 ml de notre solvant dans l'appareil de mesure de point d'éclair, puis on allume le gaz et le feu du fusible à gaz, en même temps on ajuste l'appareil à une température moins basse... Après 30 secondes, on appuie sur le couteau du gaz et on lit notre résultat si le mot

‘flash ‘ est apparu donc elle indique que c’est la fin de l’expérience, sinon on la refait avec l’augmentation de la température à chaque fois jusqu’à l’apparition du mot ‘flash’.

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



Figure II.8: Appareil de mesure du point d’éclair (SETA Flash)

II.2. Etapes de fabrication de la résine alkyde

➤ 1^{ère} étape :

a) Préparation de monomère (mono glycéride)

Dans un réacteur, on met la charge des liquides (l’huile soja) sous un chauffage à haute température (ça arrive à 300 C°), après on ajoute la 1^{ère} charge des poudres (anhydride phtalique, anhydride maléique, pentaérytherie) avec la présence d’un catalyseur, on les laisse bouillir un temps compris entre 4 et 5 heures jusqu’à la maturité de la monoglycéride (analyse de la mono glycéride).

b) L’analyse de la mono glycéride

On prélève un échantillon du réacteur, on met 1 à 2 ml dans le tube à essai et on ajoute directement un volume d’éthanol, et on observe à froid si le mélange est limpide, si ce résultat est vérifié, la mono glycéride est mature, si non on continue jusqu’à ce que l’échantillon soit soluble à froid dans au moins trois fois son volume d’éthanol.

La figure suivante montre le test de vérification de la maturité de la mono glycéride :



Figure II.9 : Analyse de mono glycéride

➤ **2^{ème} étape : l'estérification**

La Monoglycéride est une glycéride formée par l'acide gras (huile de soja) et le polyol (Pentaerythrite) par une liaison ester. Par suite, cette mono glycéride est estérifiée par l'anhydride phtalique (la polymérisation ici est une polyestréification de la monoglycéride).

Après la conformation de la mono glycéride on passera au refroidissement du mélange à 130 C°, à l'aide d'un circuit fermé d'eau froide et l'huile spéciale dans le serpentín qui entoure le réacteur), on remet une 2^{ème} charge des poudres restantes dans le réacteur et on laisse ce mélange durant 16 heures ou plus jusqu'à la formation de la résine.

➤ **3^{ème} étape : la dilution**

Pour avoir la bonne viscosité et les caractéristiques conformes. Dans un premier temps, les résines alkydes ont été diluées dans le White spirit afin d'atteindre une valeur d'extrait sec de 70 % \pm 2.

Les figures suivantes montrent l'installation de fabrication de la résine.



Figure II.10: Installation de fabrication de la résine

La figure suivante montre le schéma complet du procédé de fabrication de la résine alkyde au niveau de l'entreprise de Lakhdaria :

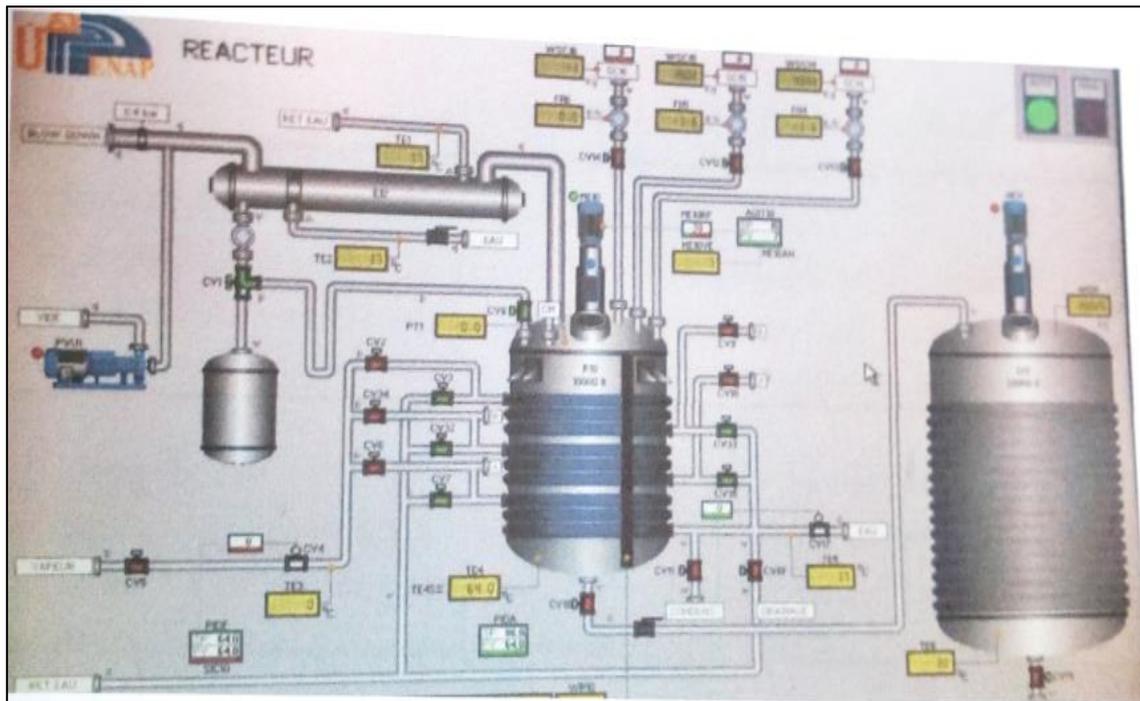


Figure I.11: Schéma de procédé de fabrication de la résine Alkyde [12].

La figure suivante montre un schéma qui résume toutes les étapes de fabrication de la résine alkyde longue en l'huile :

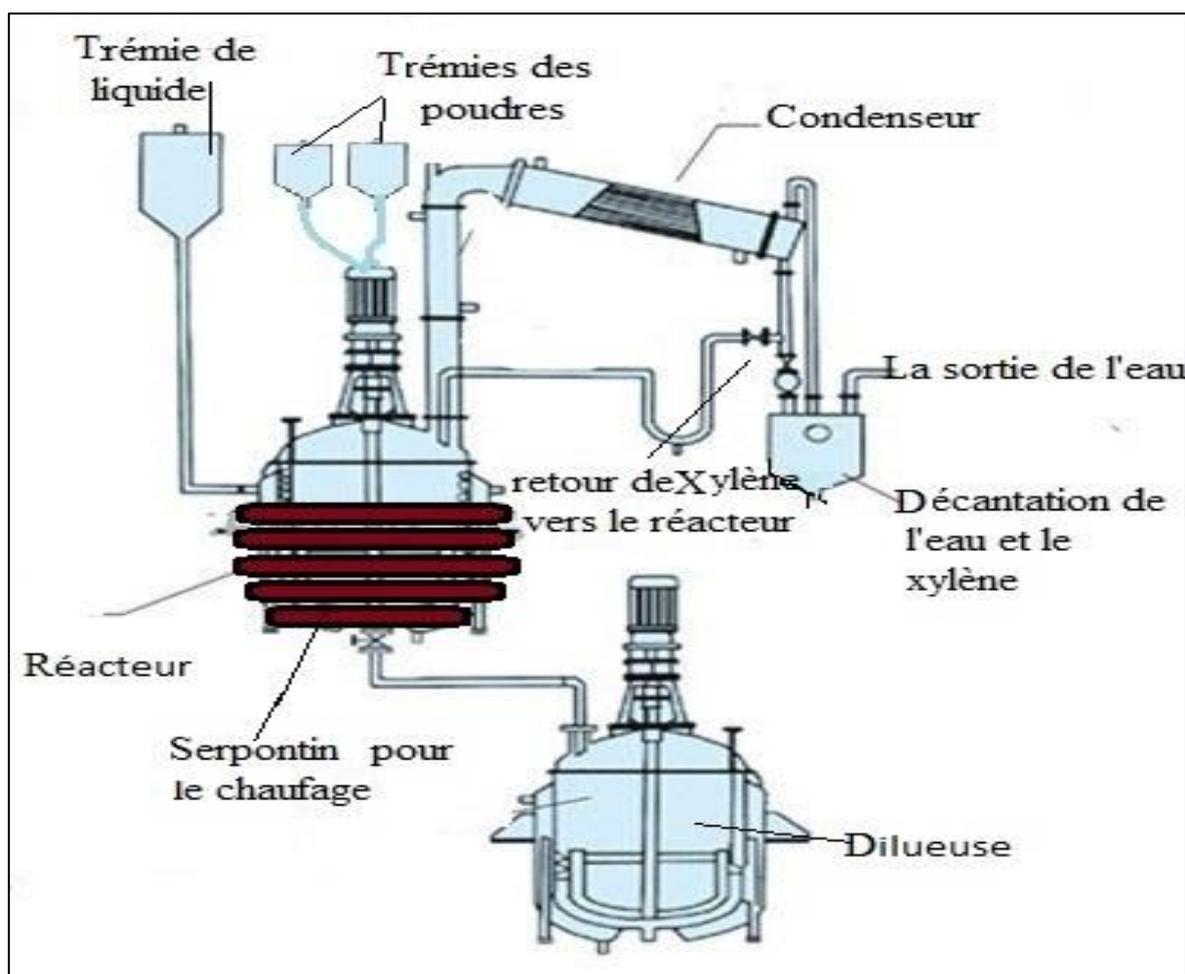


Figure II.12 : Schéma de fabrication de la résine alkyde

II.3. Contrôle de qualité de résine alkyde longue en l'huile

La résine produite subit un certain nombre d'analyses pour confirmer sa bonne qualité et la possibilité de son utilisation dans l'étape suivante qui est la préparation de la peinture. Ces analyses sont les suivantes :

II.3.1. La viscosité Gardner

En utilisant les viscosimètres à bulle de Gardner qui sont utilisés pour juger rapidement la viscosité cinématique des liquides connus comme, par exemple, les résines et les vernis. Le temps nécessaire à la bulle pour remonter est directement proportionnel à la viscosité du liquide « plus la bulle monte rapidement, plus faible est la viscosité » [13].

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

enfoncé jusqu'au trait de marquage supérieur, On maintient le tube de référence et le tube échantillon à 25°C.

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

On relève l'indication portée sur le tube standard correspondant (lettre ou lettre et chiffre).



Figure II.13: Viscosimètre de GARDNER

II.3.2. Mesure de la densité, couleur Gardner et l'indice d'acide

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

1) Densité (pycnomètre) :

La méthode pour mesurer la densité est basée sur la détermination de la masse du matériel testé qui est placé dans une petite coupe (pycnomètre) d'un volume connu à une température donnée. Pour calculer la densité : le poids obtenu est divisé par le volume du liquide testé [14].

2) Indice d'acide

L'indice d'acide est déterminé par un dosage en retour. Le corps gras réagit avec un excès connu d'hydroxyde de potassium alcoolique. L'excès de KOH est alors dosé par une solution d'acide chlorhydrique. Le corps gras est mis en solution par un solvant organique neutre.

3) Couleur de Gardner

En utilisant une échelle de couleur Gardner qui permet de déterminer l'altération d'un liquide car le changement de sa couleur (en général un jaunissement) peut être le signe d'une contamination, d'une impureté de ce liquide ou d'une dégradation due à un vieillissement dans

le temps. L'échelle de couleur Gardner est utilisée pour : les liquides alimentaires, les produits de revêtement (peintures, laques, vernis, résines) , les produits dérivés du pétrole, les produits chimiques dérivés du pin tels (huile de longue, acides gras de l'huile de longue, colophane), les polyols.

II.3.3. Détermination de l'extrait sec

Matières non-volatiles, entrant dans la composition d'un revêtement, c'est-à-dire les ingrédients qui après séchage à l'aide d'une étuve restent sous forme des films [15].

Cette méthode est applicable dans les conditions suivantes :

- Température de l'étuve : $150^{\circ}\text{C} \pm 2$,
- Temps de séchage : 1 h (jusqu'au poids constant).

On pèse la coupelle (M1), ensuite on pèse environ 1,5 à 2 g à 1mg près de produit préalablement homogénéisé (M2), on met la coupelle à l'étuve pendant au moins 1 h, on laisse refroidir dans le dessiccateur puis on repese (M3), on remet à l'étuve pendant 30 minutes, et on le laisse refroidir dans le dessiccateur et on repese (M4), Si $(M3 - M4 < 5 \text{ mg})$ l'opération est terminée.

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

$$ES = \frac{m3 - m1}{m2 - m1} \quad (3)$$



Figure II.14: Etuve + Dessiccateur

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1. Résultats des analyses des matières premières

1. Huiles de soja

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

Tableau III.7: Résultats des analyses de l'huile de soja

Analyses	Densité	Couleur Gardner	Indice d'acide
Résultats	0.922	2 – 3	0.14
Normes	0.922±0.01	4 max	0.4 max
Observations	Conforme	Conforme	Conforme

En comparant les résultats obtenus avec la norme, on constate que l'indice d'acide, la couleur Gardner ainsi que la densité sont dans les normes donc conformes. Ainsi, l'huile de soja est considérée de bonne qualité.

2. Anhydride phtalique et anhydride maléique

Les analyses effectuées sur l'anhydride phtalique et l'anhydride maléique ont donné les résultats suivants :

Tableau III.8: Résultats des analyses de point de fusion d'anhydride phtalique et d'anhydride maléique.

Point de fusion	Anhydride phtalique	Anhydride maléique
Résultats	130 C°	52 C°
Normes	131±2 C°	53±2 C°
Observations	Conforme	Conforme

Ces résultats montrent la conformité des deux matières.

3. Pentaérythrite

Le pentaérythrite est l'une des matières premières utilisées dans la fabrication de la résine alkyde. Son analyse a donné les résultats montrés au tableau III.3 :

Tableau III.9: Résultats des analyses de pentaérythrite.

Analyses	Point de fusion	Humidité
Résultats	255 C°	0.15
Normes	257±7 C°	0.2 max
Observations	Conforme	Conforme

4. Xylène

Le xylène est un solvant utilisé pour dissoudre les matières premières solides et donner la bonne viscosité au produit semi fini (la résine alkyde). Le tableau suivant montre les résultats obtenus après l'analyse de ce solvant.

Tableau III.10: Résultats des analyses de xylène

Analyses	Densité	Indice de réfraction	Point d'éclaire
Résultats	0.86	1.496	25 C°
Normes	0.860±0.01	1.491±0.004	24±1
Observations	Conforme	Conforme	Conforme

5. White spirite

Le white spirite est utilisé dans la dernière étape de fabrication de la résine alkyde (étape de dilution). Son rôle est de ramener la résine obtenue à une viscosité acceptable.

Tableau III.11: Résultats des analyses de white spirite

Analyses	Densité	Indice de réfraction	Point d'éclaire
Résultats	0.774	1.496	37 C°
Normes	0.77±0.01	1.432±0.004	38±1
Observations	Conforme	Conforme	Conforme

D'après ces deux derniers tableaux de résultats, la qualité des deux solvants : le xylène et le white spirite est confirmée.

III.2. Résultats de la mono glycéride

La figure suivante montre les résultats d'analyse du mono glycéride à différents stades de la préparation. A la fin de la préparation on voit que le monoglycéride est bien transparent, après un séjour dans le réacteur 4 heures on fait plusieurs prélèvements avec un pas de 10 minutes jusqu'à avoir la transparence de la mono glycéride :

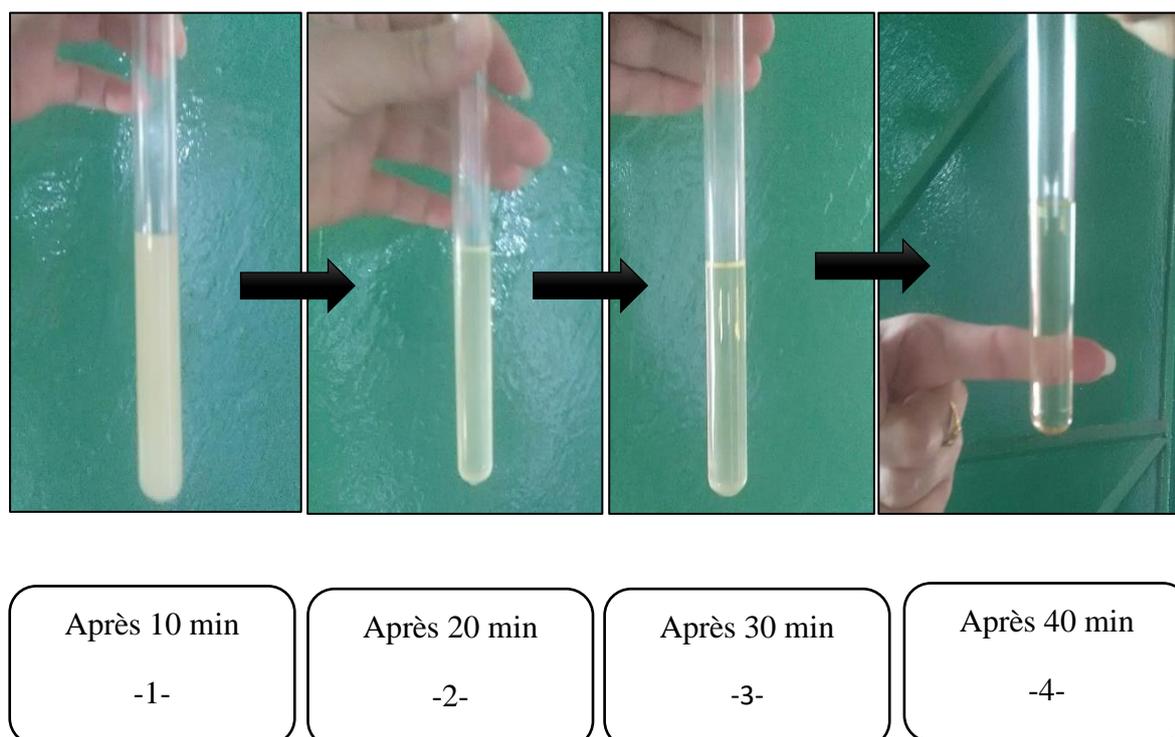


Figure III.3: Etapes de vérification de la préparation du mono glycéride.

On observe que :

- Sur la 1^{ère} et 2^{ème} photo, l'aspect de la mono glycéride est opaque.
- Sur la 3^{ème} photo, l'aspect est presque transparent.
- Sur la 4^{ème} photo, la mono glycéride est transparente.

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

III.3. Résultats des analyses de la résine

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

Tableau III.12: Résultats des analyses de la résine

Analyses	Densité	Indice d'acide	Colore Gardner	Extrait sec	Viscosité MPa/s
Résultats	0.958	8	5	60.1	Z - Z1
Normes	0.86 à 0.96	10 max	5 – 6	59 à 61	Z – Z1
Observations	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme

La figure suivante montre l'analyse de viscosité de la résine :



Figure III.4: Résultats d'analyse de la viscosité

Le résultat d'analyse de la viscosité montre que la bulle d'air dans la résine se situe entre Z et Z1, ce qui est recherché.

Avec : $Z = 22.7 \text{ MPa/s}$ et $Z1 = 27.0 \text{ MPa/s}$

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

Conclusion

Dans le but de fabriquer une résine alkyde longue en l'huile, on a suivi une procédure de fabrication comportant trois parties : la préparation de mono glycéride puis la poly estérification de la mono glycéride vers une résine, et enfin la dilution.

Les résultats de contrôle de qualité de la matière première s'avèrent tous conforme par comparaison avec les normes. La préparation de la mono glycéride a été suivi en fonction du temps jusqu'à avoir un aspect transparent de celui-ci. Ainsi, la préparation est achevée et le mono est bien prêt à être utilisé dans l'étape suivante (poly estérification).

La caractérisation préliminaire de la résine par la mesure de la viscosité de Gardner, couleur de Gardner, densité par pycnomètre, indice d'acidité, et l'extrait sec nous a permis de conclure que le produit est conforme aux normes et aux spécifications, donc cette résine est prête en tant que produit semi fini.

Ce stage effectué au niveau de l'ENAP de Lakhdaria m'a permis d'acquérir des connaissances dans le domaine des peintures en général, et à base de solvant en particulier. Il m'a permis également de comprendre l'importance des différents composants de la peinture (spécialement les résines) et la complexité du procédé de fabrication d'un produit semi fini, ensuite le produit fini. Sans oublier que cela m'a opiné sur le monde de travail et la complicité des différents secteurs d'une entreprise et l'importance de chacun d'eux.

Références bibliographiques

- [1] : GUENOUNE Med (2008), "fabrication industrielle des résines alkydes à base de l'huile de soja et mise en œuvre en produit fini", mémoire de master en chimie industrielle, USTHB Alger.
- [2] : <https://www.enapdz.dz/>.
- [3] : INRS (2009), Aide-mémoire technique : peintures-en solvants : composition, risques toxicologique, mesures de prévention, (www.inrs.fr) ED971.
- [4] : INRS (2005), Aide-mémoire technique : peintures en phase aqueuse (ou peinture à l'eau) : composition, risques Toxicologiques, mesure de prévention. ED955.
- [9]: <https://www.golden-trade.com/.../resine-d-hydrocarbures-petroliers-pour-adhesif-ther>.
- [5]: www.patinesbio.com/2016/08/qu-est-ce-qu-une-charge-en-peinture.html.
- [6]: <https://www.ivp-coatings.be/default-fr/page59831950.aspx>.
- [7] : M^r BOUHAFER Ali (2009), "étude de dégradation d'une peinture de carrosserie automobile", mémoire de magister en polymères et composites, université M'hamed BOUGUERA Boumerdes.
- [8] : <https://www.separk.fr/proprietes-resine-epoxydique>
- [9] : <https://www.cnrtl.fr/definition/gomme-résine>
- [10] : ISIMSAN, mélange et Ingénierie de centrale, résine alkyde, <https://www.isimsan.com/>
- [11] : projet PNR (2010), "Nouvelles formulations pour peintures, résines et adjuvants à base de tensioactifs biodégradables", Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM) Université 08 Mai 1945 – Guelma.
- [12] : SADAOUI Mohamed Ridha (2018), "Les Processus de Fabrication de PVA Polyvinyle Acétate", mémoire Licence professionnelle en génie chimie, Institut de Technologie, université d'AKLI MOHAND OULHADJ Bouira.
- [13] : <https://www.hellopro.fr/tubes-de-viscosite-gardner-viscosimetre-a-bulle-produit.html>.
- [14] : <https://www.leybold-shop.fr/vp1-1-2-3.html>
- [15] : <https://www.editions-eyrolles.com/Dico-BTP/definition.html?id=4104>