

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université 08 Mai 1945 - Guelma

Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM)

PROJET PNR

APPLIQUE ET DEVELOPPEMENT

Domaine 2 : Valorisation des matières premières et industries

Axe 4 : Valorisation des matières locales comme charges et adjuvants

Thème 2 : Peinture et Plastiques

Intitulé

**Nouvelles formulations pour peintures, résines et adjuvants
à base de tensioactifs biodégradables**

Chef de projet : **Pr. BENHAMZA Med El-Hocine**

Table de matières

<u>Chapitre</u>	<u>Numéro de page</u>
- Introduction générale	3
- Formulation d'une nouvelle émulsion pour peinture	5
- Généralité sur les tensioactifs	6
- Procédés d'émulsification	14
- Différents types de peinture et leurs processus de fabrication	25
- Différentes méthodes expérimentales	29
- Résultats et interprétations	35
- Conclusions	38
- Formulation d'émulsion comme adjuvant hydrofuge	40
- Étude Bibliographique	41
- Les adjuvants	45
- Matériaux et méthodes expérimentales	50
- Méthode des Plan d'Expériences	54
- Résultats et interprétations	54
- Discussion et conclusion	68
- Conclusion	72
- Conclusion générale	73
- Références Bibliographiques	76
- Annexe	79

Introduction générale

Ces dernières années ont été marquées par des alertes aux pollutions dues à de nombreux produits couramment utilisés dans les habitations tels que peintures, vernis et adjuvants. Ces derniers sont généralement chargés de substances ou de composés organiques volatils (COV). Non seulement, ces substances ne sont pas très amis de l'environnement puisqu'elles contribuent à la formation d'ozone troposphérique « phénomène de smog estival », mais elles peuvent aussi être dangereuses pour la santé provoquant notamment des problèmes respiratoires.

L'utilisation de solvants organiques dans la formulation des peintures classiques (renfermant plus de 50%), constitue la source la plus importante du COV. Outre les effets néfastes sur l'environnement, la consommation de solvants représente également un facteur de coûts non négligeables.

Sur la base de ce constat, il est évident que c'est l'un des domaines pour lequel il est important de faire valoir le principe de précaution et de tenter de minimiser au maximum les sources potentiels de pollutions, et ce afin de réduire les risques pour la santé et l'environnement.

Problématique du projet :

Les peintures et les autres enduits ont toujours posé de graves problèmes environnementaux et ceci lors de leurs formulations, applications et même lors de leurs éliminations. La plupart des matières qui les composent proviennent de la pétrochimie (source non renouvelable) et sont toxiques pour l'environnement et la santé. Les liants sont des résines synthétiques composées à partir de caoutchouc chloré, de polyuréthanes, de résines époxydes, etc.

Ce projet consiste à la formulation de nouvelles résines à base de matières naturelles, source renouvelable et biodégradable qui n'a aucun effet de pollution sur l'environnement et contribuant ainsi aux développements durables.

Les objectifs visés par ce projet sont :

✓ Objectifs scientifiques :

- Réduction de niveau d'émission de COV ;
- Fabrication d'une nouvelle formulation de résine ;
- Fabrication d'une peinture naturelle.

✓ Objectifs techniques et socio-économiques :

- Réduction de coût de fabrication en minimisant l'utilisation des solvants organiques ;
- Utilisation des sources renouvelables ;
- Préservation des sources non renouvelables.
- Valorisation des matières premières.

✓ Objectifs socio-culturels :

- Protection de l'environnement;
- Protection de la santé humaine.

Description du projet et Etat des connaissances sur le projet

- Les résines à base de polysaccharide de ' l'ORAMA ', permettent l'incorporation et la stabilisation d'émulsion eau dans l'huile (E/H). La technique est basée sur un mélange de polymère polysaccharide modifié, de haut poids moléculaire, dispersé dans l'eau pour former une suspension stable.
- Cette technologie produit une résine stable à l'hydrolyse, grâce à la formation de liaisons hydrogène.
- Cette résine forme un film à propriétés améliorées.
- Les adjuvants hydrofuges et imperméabilisants ont pour but de réduire la pénétration d'eau ou autres dans les pores des matériaux.
- Ils comprennent les savons, les stéarates butyliques, l'huile minérale et les émulsions de bitume. On sait toutefois peu de choses sur leur valeur et les risques que comporte leur utilisation.
- L'hydrofugation à l'aide de l'agent hydrofuge préalablement dissous ou dispersé dans un solvant ou un liquide convenable, aqueux ou non, peut être faite effectivement en surface, auquel cas on badigeonne ou on asperge la surface du matériau à l'aide de l'agent hydrofuge, ou bien en profondeur et dans ce cas on introduit l'agent hydrofuge dans la masse du matériaux.

Méthodologie

Ce projet s'articule autour deux grands axes :

- **I- Formulation d'une nouvelle émulsion pour peinture à base de polysaccharide:**
 - Formulation de nouvelle résine en substituant ou en diminuant la présence de solvant organique (source de pollution).
 - L'objectif de l'utilisation d'une peinture hydrodiluable est de réduire le taux de Composés Organiques Volatiles (COV) des peintures alkydes solvatés, tout en conservant les qualités principales de ces peintures.
 - Ceci est possible en utilisant un émulsifiant dont le rôle est de permettre d'émulsionner le liant dans une quantité d'eau (émulsion eau dans l'huile)
- **II- Formulation d'émulsion comme adjuvant hydrofuge:**
 - Le but de formulation d'adjuvant hydrofuge est d'améliorer l'imperméabilité des matériaux.
 - Ces produits contiennent des matériaux hydrophobes qui diminuent la mouillabilité du matériau. Ils forment ainsi un frein supplémentaire au passage de l'eau. Ceci est possible en utilisant un tensioactif dont le rôle est de permettre d'émulsionner le liant dans une quantité d'eau (émulsion eau dans l'huile).

SECTION I

Formulation d'une nouvelle émulsion pour peinture

I- Introduction

Les recherches dans le domaine de valorisation des matières premières locales se situent à la croisée des intérêts scientifique et économique, par le fait que le produit visé est fabriqué à partir des matières premières locales et disponibles. L'objectif de cette recherche réside dans la production et la formulation de nouvelles peintures biodégradables et moins polluantes à partir des matières premières existantes au niveau d'ENAP (Enterprise Nationale des Peintures de Souk Ahras) partenaire socio-économique à ce projet.

Par définition, une peinture est une préparation fluide qui peut être liquide ou pâteuse, qui s'étale en couche mince sur toutes sortes de matériaux appelés subjectiles. Après séchage ou réticulation un revêtement mince ou film, adhérent et résistant jouant un rôle protecteur et/ou décoratif, est formé. Sur l'ensemble des peintures, celles en solvants sont les plus communes et les plus utilisées. Près de la moitié des peintures employées en milieu industriel fait partie de cette catégorie, la seconde moitié comprenant les peintures en phase aqueuse et les peintures en poudre.

La politique actuelle de réduction des émissions de solvants dans l'atmosphère défavorise le développement de cette catégorie de peinture, au profit notamment des peintures en poudre ou des peintures en phase aqueuse avec une quantité moindre de solvant. Cependant, elles peuvent, dans certains cas, apporter des qualités au film formé telles que les performances mécaniques ou résistance chimique, qu'on ne peut atteindre avec les autres catégories.

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

Le rapport de cette première section comporte cinq parties, la première présente les classifications et les propriétés des tensioactifs utilisés en émulsions ainsi que la voie de synthèse des tensioactifs synthétiques, La deuxième présente les procédés d'émulsification ainsi que leurs caractérisations, classifications et compositions. La troisième partie présente les différents types de peinture et leurs processus de fabrication. La quatrième partie énumère les différentes méthodes expérimentales utilisées quant à la dernière partie est consacrée aux résultats obtenus et leurs interprétations.

I- I. Généralité sur les tensioactifs

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

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

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

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

I- I.2 Les tensioactifs

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

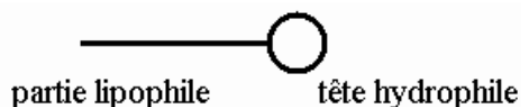


Figure I-1 : Schéma simplifié d'une molécule de tensioactif

I- I.3 Classification

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

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

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

I- I.3.1 Les tensioactifs anioniques:

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

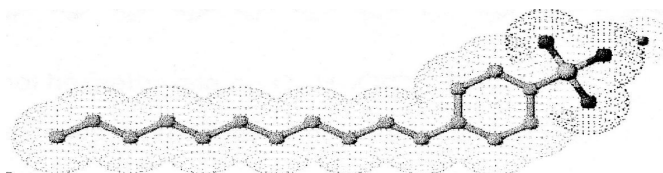


Figure I- 2 : Tensioactif anionique

I- I.3.2 Les tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques se dissocient en solution aqueuse en un cation organique et un anion, généralement du type halogénure. La grande majorité de ces tensioactifs sont des composés azotés de

type sel d'amine grasse ou d'ammonium quaternaire. En raison de leur toxicité, ces tensioactifs ne sont utilisés que dans des applications particulières qui font appel à leurs propriétés bactéricides, ou à leur capacité de s'adsorber facilement sur des substrats, biologiques ou inertes, possédant une charge négative.

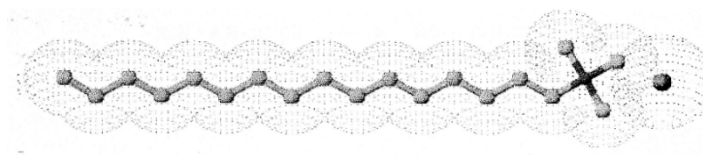


Figure I-3 :Tensioactif cationique

I- I.3.3 Les tensioactifs zwitterioniques

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

I- I.3.4 Les tensioactifs non ioniques

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

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

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

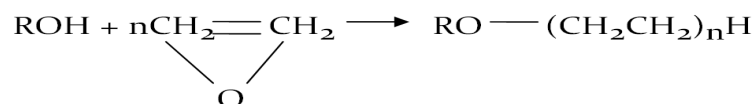


Figure I- 4 : Condensation d'alcools gras et d'oxyde d'éthylène

I- I.4 Propriétés des agents tensioactifs

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

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

I- I.4.1 Tension superficielle

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

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

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

I- I.4.2 Adsorption aux interfaces

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

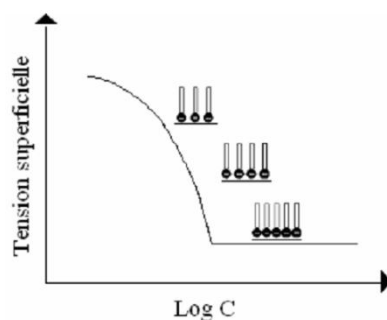


Figure I-5 : Tension superficielle en fonction du Log de la concentration en tensioactifs.

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

conformation des molécules de tensioactifs non ioniques est limitée par l'hydratation autour de leur tête polaire.

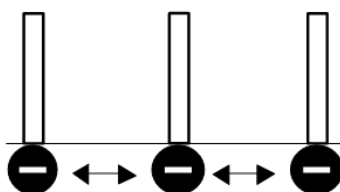


Figure I-6 : Adsorption de tensioactifs anioniques à l'interface eau-air

I- I.4.3 Micellisation

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

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

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

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

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

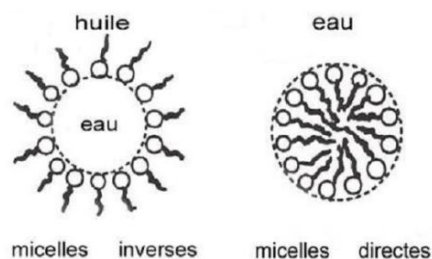


Figure I-7: Types de micelles

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

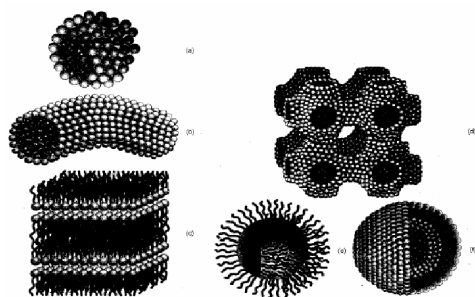


Figure I-8: Structures des agrégats (a) micelles sphériques ; (b) micelles cylindriques ; (c) bicouche plane ; (d) structure cubique ; (e) micelles inverses ; (f) vésicule sphérique.

I- I.4.4 Concentration micellaire critique

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

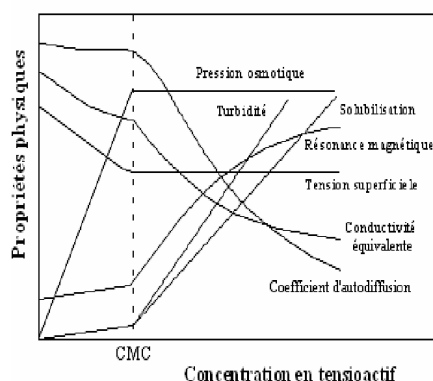


Figure I-9 : Variation des propriétés physiques en fonction de la concentration en tensioactif autour de la CMC

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

I- I.4.5 Solubilité

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

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

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

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

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

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

a- Point de Krafft

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

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

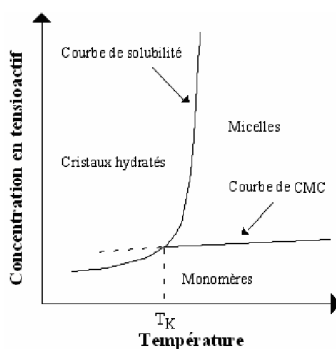


Figure I-10 : Point de Krafft

b- Point de trouble

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

Le point de trouble correspond à la température minimale à partir de laquelle les solutions micellaires se séparent en deux phases (Figure 11). Les molécules de tensioactif s'associent pour former une phase concentrée en tensioactif, appelée « coacervat » (du latin co-acervo s'entasser les uns sur les autres), qui est en équilibre avec une autre phase aqueuse à faible concentration en tensioactif, appelée phase diluée, où la concentration est de l'ordre de la CMC. En règle générale, plus le nombre de molécules d'oxyde d'éthylène liées à la chaîne hydrophobe croît, plus le point de trouble du composé non ionique augmente. De même, dans une série donnée, plus le nombre de carbones de la chaîne hydrophobe n'augmente, plus le point de trouble baisse (cas des alcools gras éthoxylés, par exemple).

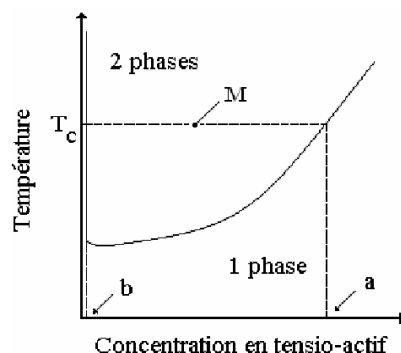


Figure I-11 : Schéma du point de trouble
a : est le coacervat et **b** : la phase diluée

I- I.5 Voie de production des tensioactifs synthétiques

Les tensioactifs sont fabriqués à partir des produits de base tels que l'éthylène, le propylène, les benzènes et les paraffines comme illustré sur la figure I.12. La chaîne carbonée lipophile peut être synthétisée à partir d'éthylène via les procédés SHOP (Shell's Higher Olefin Process) [3] et Ziegler[4], ou bien être obtenue directement à partir d'oléfines linéaires extraites des paraffines via le procédé Oxo. Ainsi sont obtenus majoritairement les alcools gras à chaîne moyenne (12 et 14 atomes de carbone). Pour former le tensioactif, un groupement hydrophile, sulfate, sulfonates ou éthoxylat, est ensuite greffé.

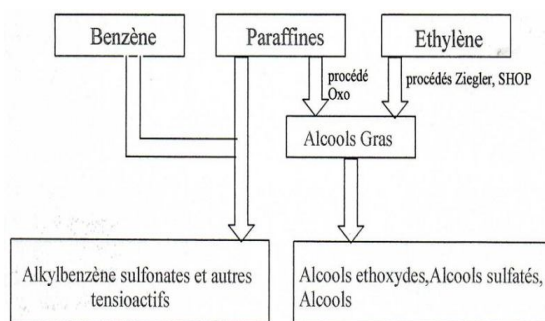


Figure I-12 : Voie de synthèse des tensioactifs synthétiques

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

I- II. Procédés d'émulsification, caractérisations, classifications et compositions

I- II.1 Généralités sur les émulsions

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

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

I- II.2 Les émulsions : formulation et caractérisation

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

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

I- II.2.1 Classification

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

Les émulsions simples (une phase dispersée dans une phase continue) sont donc de type huile dans l'eau (**H/E**) ou eau dans l'huile (**E/H**), l'inversion de phases étant d'ailleurs possible dans certaines conditions.

Les émulsions doubles (ou émulsions multiples) consistent en une émulsion simple dispersée à son tour dans une phase continue externe. Elles sont du type **E/H/E** ou **H/E/H**.

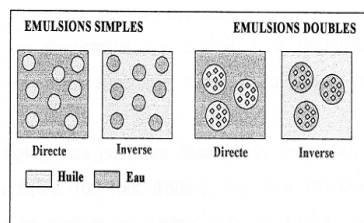


Figure I-13 : Différent type d'émulsion

I- II.2.2 Composition

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

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

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

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

Les produits naturels utilisés dans la fabrication des émulsions sont les amidons ou leurs produits de dégradation par hydrolyse et les dextrines. La formule brute des amidons et des dextrines est la suivante: $(C_6H_{10}O_5)_n$. Il peut y avoir des variations entre différents amidons et différentes dextrines. En effet, l'amidon a deux formes chimiques possibles, dépendant de la nature de la liaison entre les chaînes.

Une forme est l'amylose, polymère linéaire de masse moléculaire allant de 100 à 150000, l'autre est l'amylopentine macromolécule ramifiée, a poids moléculaire beaucoup plus élevé pouvant atteindre 10^6 . Cette dernière forme donne des solutions plus faciles à réaliser et de viscosité plus basse. L'amidon de Sorgho est très riche en amylopentine et donne de bons résultats comme colloïde stabilisant des émulsions. La cellulose a une formule brute identique à celle de l'amidon, mais la nature des liaisons est différente, et elle n'est pas soluble dans l'eau. En revanche, beaucoup de dérivés de la cellulose sont solubles dans l'eau et donnent des gels permettant d'obtenir des émulsions stables.

I- II.2.2.1 Les émulsifiants :

Un émulsifiant est un composé chimique qui contribue par son action interfaciale, à faciliter la création d'une nouvelle interface, en abaissant l'énergie libre interfaciale et à conférer une certaine stabilité à la gouttelette en formant à sa surface une couche adsorbée protectrice. Cette couche forme un film élastique et rigide et protège ainsi les gouttelettes lors de leur rapprochement. On appelle **émulsifiant** un composé stabilisant qui diminue la tension interfaciale et qui ralentit la coalescence. Par exemple dans l'industrie alimentaire, deux types de produits peuvent être utilisés pour stabiliser les émulsions:

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

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

I- II.2.2.2 La détermination de hydrophile-lipophile-balance H.L.B des émulsifiants (tensioactifs)

Griffin [5] a élaboré une méthode de classification d'un condensat en fonction de son utilisation, c'est la méthode H.L.B, hydrophile-lipophile-balance. C'est un système numérique arbitraire établi expérimentalement. Plus la H.L.B est faible plus le tensioactif est lipophile et inversement plus la H.L.B est grande plus le tensioactif est hydrophile.

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

S: indice de saponification de l'ester.

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

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

H.L.B = E/5

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

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

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

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

Si l'émulsifiant (tensioactif) a une valeur **H.L.B** dépendant de sa constitution chimique, les produits à émulsionner ou à disperser nécessitent de leur côté des valeurs **H.L.B** qui peuvent être déterminées par l'expérience. Ainsi, pour émulsionner du White Spirite, il faut une valeur de H.L.B de 10, alors que pour le Xylène cette valeur doit être de 13 à 15, et pour l'Huile de Pin, de l'ordre de 16. Pour les émulsifiants (surfactants) non ioniques, la valeur de H.L.B est déterminée par la formule de GRIFFIN [1] suivante: **H.L.B=7+Σ (V.G.H) — Σ (V.G.L)**

V.G.H: valeur des groupements hydrophiles.

V.G.L: valeur des groupements lipophiles.

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

I- II.2.3 Importance industrielle et Secteurs d'application

Les domaines où l'on rencontre des émulsions sont extrêmement nombreux. Premièrement, malgré leur caractère métastable, il existe des émulsions naturelles : c'est le cas du lait (émulsion de type H/E stabilisée par des glycoprotéines) et du latex d'hévéa, consistant en gouttelettes de phase organique (hydrocarbures et composés fonctionnalisés) dispersés dans l'eau. Deuxièmement, des émulsions interviennent temporairement dans certaines étapes d'un procédé industriel : extraction liquide-liquide,

polymérisation en émulsion, etc. Troisièmement, certaines émulsions sont indésirables, comme celles qui se forment lors de l'exploitation des gisements pétroliers (émulsions E/H, que l'on cherche à casser).

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

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

Secteur d'application	Exemples
Alimentation	Vinaigrette domestique : E/H ; stabilisée : H/E, d_m (diamètre moyen des gouttelettes) $\approx 20 \mu m$ Mayonnaise (très faible volume de phase aqueuse continue et tensioactifs : lécithines du jaune d'œuf) : H/E, $d_m = 3$ à $100 \mu m$ selon nature de l'émulsifieur et vitesse d'agitation. Beurre et margarines : émulsions figées E/H ; crèmes glacées : émulsions H/E aérées (« foisonnées »)
Cosmétique	Shampooings (phase huileuse : alcools gras C_{16} - C_{40} , huile de ricin hydrogénée, dérivés de la lanoline...), crèmes, lotions.
Produits d'entretien	Cires nettoyantes
Pharmacie, médecine	Pommades, crèmes, lotions, vaccins, etc.
Biotechnologie, traitement des eaux	Destruction des mousses.
Textile	Dégraissage, ensimage, apprêtage, encollage, impression, imperméabilisation.
Tannerie, mégisserie	Nourriture, habillage, huilage, imperméabilisation du cuir
Papeterie	Couchage, désaération des pâtes, désencrage
Peintures	Émulsions alkyde, émulsions-suspensions (suspo-émulsions)
Pigments	Formulations pour broyage, dispersion
Phytosanitaire	Concentrés émulsionnables de pesticides, fongicides, etc.
Minéralurgie	Attaque des minerais, broyage humide, flottation, etc.
Lubrifiants	Produits pour décapage, dégraissage, fluides de coupe pour usinage.
Pétrole	Boues de forage
Revêtements routiers	Émulsions de bitume.
Carburants	« Aquazole » (émulsion d'eau dans du gazole)
Explosifs	Émulsion E/H mélangée à un gel aqueux (mines, etc.)

I- II.2.4 Processus d'évolution au cours du temps

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

- la première regroupe les phénomènes de migration de particules et met en jeu des phénomènes réversibles ;
- la seconde concerne la variation de taille des particules, consistant en des processus irréversibles (figure I.13).

I- II.2.4.1 Migration des particules : floculation, crémage, sédimentation

Sous l'influence de l'agitation thermique (mouvement brownien), la migration des particules commence par une association de gouttelettes (floculation) et, selon les masses volumiques relatives

des phases, aboutit le plus souvent à un crémage (ascension de la phase dispersée) ou à une sédimentation (chute de la phase dispersée) ; elle peut alors se traduire respectivement par un éclaircissement de la partie inférieure ou de la partie supérieure de l'échantillon. C'est aussi une séparation de l'émulsion par décantation en deux nouvelles émulsions : l'une plus riche en phase dispersée que l'émulsion initiale, l'autre plus pauvre.

I- II.2.4.2 Variation de taille des particules (changement du nombre de particules)

a- Mûrissement d'Ostwald [6]

Le mûrissement d'Ostwald est un processus irréversible mettant en jeu la diffusion de molécules de la phase dispersée à travers la phase continue. Il tire son origine de la solubilité non nulle de la première dans la seconde et du fait que la pression de Laplace est plus grande dans les petites gouttes, ce qui explique un potentiel chimique plus élevé et un flux de matière tendant à vider les petites gouttes au profit des plus grosses.

b- Coalescence

La coalescence est la formation de grosses gouttes par rapprochement et fusion de gouttelettes due à l'instabilité de l'interface. L'évolution de l'état initial métastable de l'émulsion vers son état final, énergétiquement stable, peut être caractérisée par une cinétique de coalescence. Celle-ci dépend des interactions entre les gouttes, qui s'expliquent elles-mêmes par l'existence d'une barrière électrique et/ou stérique. La hauteur de la barrière d'énergie s'opposant à la coalescence, par conséquent la stabilité cinétique de l'émulsion, dépend en grande partie de la qualité de la protection colloïdale des gouttelettes. D'une part, dans l'eau, ces dernières sont souvent chargées électriquement, notamment grâce à l'adsorption de tensioactifs ioniques, et se repoussent donc mutuellement (stabilisation électrostatique). D'autre part, en milieu non polaire, des forces répulsives s'exercent également entre gouttelettes d'eau recouvertes de tensioactif orientant leur chaîne hydrophobe vers la phase continue ; ces forces répulsives ont une portée plus grande dans le cas de macromolécules adsorbées. Les copolymères séquencés, composés de deux sous-chaînes d'affinités différentes, sont particulièrement efficaces, mais encore peu utilisés industriellement : une partie (ex. l'ancre) s'adsorbe sur la gouttelette et laisse l'autre (ex. la bouée) libre de se dérouler dans le solvant et de protéger ainsi la gouttelette.

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

I- II.2.4.3 Facteurs de déstabilisation

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

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

Une large distribution de tailles de gouttes (DTG) est défavorable à cause du mûrissement d'Ostwald [6]. Une solubilité peu élevée de l'émulsifiant dans la phase continue ne permet pas de disposer d'une « réserve » de ce composé règle de Bancroft. La floculation, partant la coalescence, sont facilitées par :

- un film interfacial mécaniquement peu résistant et peu élastique (effet Gibbs-Marangoni contrarié [7]). L'élasticité pouvant même être pénalisée par un excès d'émulsifiant ;
- des interactions coulombiennes répulsives peu marquées (faible valeur du potentiel ζ , au niveau de la surface de cisaillement) ;
- des interactions attractives de Van der Waals fortes.

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

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

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

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

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

I- II.2.5 Caractérisation d'une émulsion

Trois critères principaux permettent de caractériser une émulsion :

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

I- II.2.5.1 Identification de la phase continue

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

- a- la coloration de l'une des phases : par exemple, l'addition d'un colorant hydrosoluble permet d'identifier la phase aqueuse ;
- b- la dilution : l'addition d'eau montre si la phase continue est aqueuse ou huileuse ;
- c- la conductimétrie : la conductivité des émulsions H/E étant nettement (au moins 1000 fois) plus élevée que celle des émulsions E/H, c'est la méthode la plus fiable. En supposant des gouttes sphériques et une fraction volumique de phase dispersée pas trop élevée, on peut appliquer la formule de Maxwell. Pour rendre plus nette la variation de conductivité, il est cependant conseillé d'ajouter un électrolyte à la phase aqueuse et d'extrapoler à salinité nulle.

Par ailleurs, si l'on connaît la nature de l'émulsifiant, la règle de Bancroft constitue un guide simple, mais non infaillible : la phase continue est celle dans laquelle l'émulsifiant est le plus soluble.

I- II.2.5.2 Taille des gouttes et distribution de taille des gouttes

A- Notion de diamètre moyen

On sait maintenant réaliser des émulsions mono-dispersées, soit par un procédé voisin de la cristallisation fractionnée, soit par cisaillement d'une émulsion grossière poly-dispersée en milieu viscoélastique. Mais, en général, dans une émulsion, les gouttelettes de phase dispersée n'ont pas une taille unique. Pour caractériser une émulsion il est donc nécessaire de déterminer la distribution de taille des gouttes (DTG). Cependant, on préfère souvent choisir une seule valeur représentative : le diamètre moyen. À partir de la DTG, il est possible de définir plusieurs moyennes.

B- Détermination expérimentale

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

C- Modèles de distribution et Corrélations :

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

I- II.2.5.3 Viscosité :

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

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

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

Si les mécanismes de l'émulsification ne sont pas encore parfaitement éclaircis, nous sommes loin du temps où un apothicaire anonyme affirmait qu'on devait toujours agiter une émulsion dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, dissuadant alors ses confrères de recruter des assistants gauchers. Les processus élémentaires d'émulsification comprennent au moins deux étapes : la formation de gouttes relativement grosses, incluant la formation initiale de films ou de cylindres fluides et leur

rupture due à des instabilités de type Rayleigh-Taylor et/ou Kelvin-Helmholtz puis la rupture de ces gouttes en objets plus petits.

I- II.3.1 Énergie mise en jeu :

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

I- II.3.1.1 Énergie libre superficielle :

L'état initial présentant une interface plane entre les deux liquides, la variation d'énergie libre due à la formation des gouttes (phénomène global intervenant dans le processus d'émulsification) s'exprime comme suit : $\Delta G^{form} = \gamma \Delta A - T \Delta S^{config}$

Avec : ΔA : Variation d'aire interfaciale,
 γ : Tension interfaciale ($N \cdot m^{-1}$),
 $T \Delta S^{config}$: Terme d'entropie configurationnelle.

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

Dans la plupart des cas, les émulsions ne sont donc stables que cinétiquement. Dans la pratique, cette énergie nécessaire à la création d'interface ne représente qu'une fraction négligeable de l'énergie mise en œuvre.

I- II.3.1.2 Pression de Laplace

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

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

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

I- II.3.2 Mécanismes de formation de gouttes

I- II.3.2.1 Formation d'un film

Le processus d'émulsification débute par la formation d'un film de ce qui deviendra la phase continue autour de la future phase dispersée. En l'absence d'émulsifiant, ce film est extrêmement instable. La

grandeur physique importante ici est l'élasticité de Gibbs ou module de dilatation de surface, lié au gradient de tension interfaciale ($E = d\gamma/d(\ln A)$).

Si le film est mince, la concentration en émulsifiant (par exemple : tensioactif) est déterminante : elle ne doit pas être trop faible sous peine d'épuisement rapide de sa présence dans le film. En revanche, avec une quantité suffisante de tensioactif, la partie du film la plus mince ayant l'élasticité la plus élevée, elle présentera une plus grande résistance à l'étirement, ce qui entraîne une stabilisation.

I- II.3.2.2 Rupture d'une interface plane

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

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

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

I- II.3.3 Mécanismes de rupture de gouttes

I- II.3.3.1 Forces visqueuses, forces inertielles

La rupture des gouttes est principalement due au cisaillement.

Deux types de forces contribuent à la déformation et à la rupture des gouttelettes : les forces visqueuses qui génèrent des contraintes tangentielles ou perpendiculaires à la surface de la goutte et les forces inertielles qui génèrent des différences de pression. Les premières sont prédominantes en écoulement laminaire, tandis que les secondes interviennent majoritairement en écoulement turbulent, sans que l'on puisse pour autant négliger les forces visqueuses. Au cours de l'émulsification, les phénomènes de rupture et de coalescence se déroulent simultanément. Au bout d'un temps suffisamment long, un équilibre dynamique s'établit entre ces phénomènes.

I- II.3.3.2 Cavitation

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

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

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

I- II.3.4 Effet de l'émulsifiant

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

I- II.3.4.1 Abaissement de la tension interfaciale

Les émulsifiantes efficaces abaissent la tension interfaciale « γ » eau/huile de 30-50 mN/m à quelques mN/m ou même à quelques micros N/m, en présence d'un co-tensioactif. Cela a pour effet, non seulement de diminuer l'énergie nécessaire pour accroître l'aire interfaciale « $\gamma \Delta A$ », dont la contribution relative est négligeable, mais surtout de réduire l'énergie correspondant à la pression de Laplace ($2\gamma/r$). Cependant de nombreux processus à l'œuvre dans l'émulsification prennent moins de 0,1ms, les propriétés superficielles dynamiques du système ne sont pas connues et, durant l'émulsification, la tension interfaciale effective est probablement à mi-chemin de γ_0 (tension interfaciale initiale, c'est-à-dire au moment de la mise en contact des phases) et de « γ » à l'équilibre. Lorsque la quantité de tensioactif est insuffisante pour couvrir l'interface, γ est plus proche de γ_0 .

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

I- II.3.4.2 Gradients de tension interfaciale

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

I- II.3.4.3 Taille des gouttelettes

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

Une augmentation de la concentration en émulsifiant provoque généralement une diminution de la taille des gouttelettes, mais le paramètre pertinent est la concentration résiduelle en émulsifiant dans la phase continue, rarement déterminée, et non sa concentration totale. De plus, les tensioactifs appartenant à différentes classes (anioniques, non ioniques, etc.), ou même à l'intérieur d'une classe donnée, et, a fortiori, les cristaux liquides lyotropes, les polymères et les particules solides présentent des comportements spécifiques. Rappelons notamment que l'adsorption des polymères est pratiquement irréversible, et que les particules solides, comme les polymères, peuvent permettre la formation, et parfois la stabilisation, d'agrégats de gouttelettes.

I- II.3.4.4 Ralentissement de la coalescence

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

I- II.3.5 Aspects cinétiques

I- II.3.5.1 Temps caractéristiques

Trois temps caractéristiques sont impliqués dans le processus d'émulsification : le temps de déformation (ou de relaxation suivant une petite déformation de la gouttelette) τ_{def} , le temps d'adsorption τ_{ads} , nécessaire au transport du tensioactif (par convection) vers la nouvelle interface et le temps moyen s'écoulant entre deux collisions τ_{col} . τ_{def} est généralement de l'ordre de **0,01 à 0,1 ms**, excepté pour de grosses gouttes ($r \approx 1$ mm) en régime turbulent, où il peut atteindre **10 ms**. τ_{ads} augmente de **10^{-4} ms** en écoulement laminaire à **0,5 ms** en écoulement turbulent pour de grosses gouttes, et de 0,1 ms (laminaire) à environ **6 ms** (turbulent) pour une gouttelette de diamètre critique. Quant à τ_{col} , il varie de **5×10^{-4} ms** en régime turbulent à quelques dixièmes de **milliseconde** en régime laminaire.

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

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

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

$$\frac{dn}{dt} = K_1 n - K_2 n^2$$

Avec : n : nombre de gouttes,

K_1, K_2 : constantes,

Toutefois, les « constantes » K_i devraient être tributaires de diamètre critique de la gouttelette « d ». En réalité, on constate seulement une lente augmentation de « d » avec la réduction de la concentration en émulsifiant ou avec la diminution de la vitesse d'agitation. L'augmentation de « d »

au cours du temps après passage par une valeur minimale est souvent le signe d'une dégradation de l'émulsifiant (cas d'un tensioactif protéinique, par exemple). Finalement, le phénomène de coalescence semble surtout important pour les gouttelettes fraîchement formées (couche d'adsorption incomplète). Il est difficile à quantifier car il dépend aussi de la nature de l'émulsifiant.

Dans l'ensemble, le temps d'émulsification dépend des variables de procédé ainsi que de la nature et de la proportion de tensioactif. Par exemple, en ce qui concerne l'équilibre dynamique rupture-coalescence au cours de l'émulsification, on a montré récemment que la distribution finale de tailles de gouttes reflète totalement l'efficacité de l'émulseur seulement à concentration élevée en tensioactif.

I- III. Différents types de peinture et leurs processus de fabrication

I- III.1. Définition de la peinture

On peut affirmer que la peinture est arrivée à être considérée dans notre pays comme quelque chose de si commun et courant que peu de personnes pourraient se rendre compte de ce qu'elle représente. Excepté quelques matériaux nobles comme l'or, marbre, tous les supports doivent être revêtus d'un film de peinture dont le but soit de les protéger contre les différentes agressions, soit de les rendre plus décoratifs, soit enfin d'assurer une fonction technique telle que par exemple réfléchir la lumière dans le cas de dispositifs lumineux.

On peut définir aussi la peinture comme un mélange de particules solides finement pré-dispersées dans un liant, généralement un polymère synthétique, dispersé ou dilué dans un liquide. Lorsqu'elle est appliquée sur un substrat, le liquide s'évapore, ce qui entraîne l'interpénétration des chaînes polymères, créant de plus en plus d'interactions entre elles et piégeant les charges intégrées dans la formulation initiale (pigment et autres additifs). Pour l'utiliser, la peinture est une surface caractérisée par:

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

I- III.2 Composition de la peinture:

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

I- III.2.1 Les liants:

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

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

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

I- III.2.2 Les pigments:

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

- Pour les pigments blancs: L'oxyde de titane, l'oxyde de zinc.

- Pour les pigments de couleurs: Les chromates de plomb, le rouge molybdène, le bleu de Prusse, les verts de phthalocyanine.

I- III.2.3 Les solvants:

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

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

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

On classe les solvants en trois catégories:

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

Dans un film de peinture, l'évaporation des solvants doit être continue et régulière, sans paliers pour éviter leur emprisonnement, les solvants légers partant les premiers. L'évaporation se fera rapidement au départ pour éviter les coulures au moment de l'application mais pas trop cependant pour ne pas risquer la rétention des solvants lourds. Le dernier solvant à partir doit être un bon solvant des éléments filmogènes contenus dans la peinture. La prise du film, son temps de hors poussières, le blush, la tension de la pellicule, le brillant final obtenu, sont conditionnés par le choix et l'équilibre des solvants. Chimiquement on distingue plusieurs familles de solvants: alcools, esters, cétones, hydrocarbures aliphatiques et aromatiques.

- Dans le groupe des alcools, on rencontre:
 - Alcools éthylique et isopropyliques dénaturés (légers),
 - Butanol (moyen),
 - Glycols (alcools lourds).
- Dans le groupe des esters:
 - Acétate d'éthyle (très léger),
 - Acétate de butyle (moyen),
 - Acétate d'éthyle glycol (lourd).
- Dans le groupe des cétones:
 - Acétone (très léger),
 - Méthyléthylcétone (léger),
 - Méthylisobutylcétone (moyen).
- Dans le groupe des hydrocarbures aromatiques:
 - Toluène (léger),
 - Xylène (moyen),
 - Solvants naphta (lourds).
- Dans le groupe des hydrocarbures aliphatiques:
 - White spirite à moins de 5% d'aromatiques et à 18% d'aromatiques,
 - Essence de térébenthine,
 - Solvants chlorés (trichloréthylène, perchloréthylène, etc.).

I- III.2.4 Les additifs ou les adjuvants:

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

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

- Les siccatifs: Ce sont des accélérateurs de séchage pour les peintures qui sèchent par oxydation (le séchage à l'air).
- Les agents anti-peaux: Ce sont des adjuvants susceptibles de ralentir ou empêcher la formation des peaux à la surface des peintures au contact de l'air.

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

I- III.2.5 Les charges:

Une charge est également un produit pulvérulent insoluble dans le milieu de dispersion mais possédant un pouvoir opacifiant négligeable, elle est naturelle, généralement blanche ou légèrement grisâtre ou jaunâtre. Il s'agit des carbonates tels que les carbonates de calcium, des sulfates comme le sulfate de baryum et des silicates comme le talc qui est un silicate de magnésium.

I- III.3 Types de peintures:

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

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

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

I- III.3.3 Les peintures poudres : Qui ne contiennent aucun solvant.
Pour pouvoir comparer ces différents types de peinture, il faut considérer les aspects techniques (en terme de spécificité d'installations), de coût énergétique (du solvant et/ou formation du film de peinture), de quantité de produit (obtention d'un film homogène), de coût de composition (additifs spécifiques) et enfin d'impact environnemental notamment sur la présence de Co-solvants résiduels. Pour les différencier rapidement, les peintures à haut extrait sec, n'ont pas permis d'avancées technologiques rapides. Elles sont donc un peu délaissées au profit des deux autres produits.

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

A coté de cela, les peintures poudres présentent l'avantage d'être sans solvant et 100% applicables. Par contre, une quantité supérieure de produit est nécessaire pour former un film de peinture homogène.

I- III.3.4 Les peintures à émulsion :

Une émulsion est obtenue par dispersion, dans un milieu liquide de particules non miscible avec le premier. Une dispersion de résine synthétique est constituée par une distribution fine de polymère, dans une phase liquide, l'eau pour la plus part du temps. D'une manière générale une émulsion contient: une substance filmogène hydrophobe dispersée dans l'eau, un colloïde stabilisateur (caséine, gomme arabique ou autre) et des adjuvants destinés à garantir la conservation. On devrait parler de la peinture en dispersion plutôt que de la peinture en émulsion d'autant qu'on disperse des pigments, mais cela serait trop simple.

I- III.4 Type de peinture suivant mode de formation de film:

I- III.4.1 Séchage physique:

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

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

I- III.4.2 Polymérisation par action chimique:

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

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

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

I- III.4.3 Réactions chimiques diverses:

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

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

I- III.5 Fabrication d'une peinture:

Les différentes étapes, les diverses matières premières utilisables, ainsi les différentes opérations nécessaires pour fabriquer une peinture, peuvent les représenter par (la figure I.14) ci-dessous.

I- III.6 Différents gammes de peintures:

I- III.6.1 Peinture pour bâtiments:

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

I- III.6.2 Peinture pour carrosseries:

Les peintures pour carrosseries sont destinées à la protection et à la décoration des véhicules légers et lourds, leurs carrosseries déjà peintes (retouche et réparation) ou neuves.

III.6.3 Peintures marines:

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

Matière première mise en œuvre

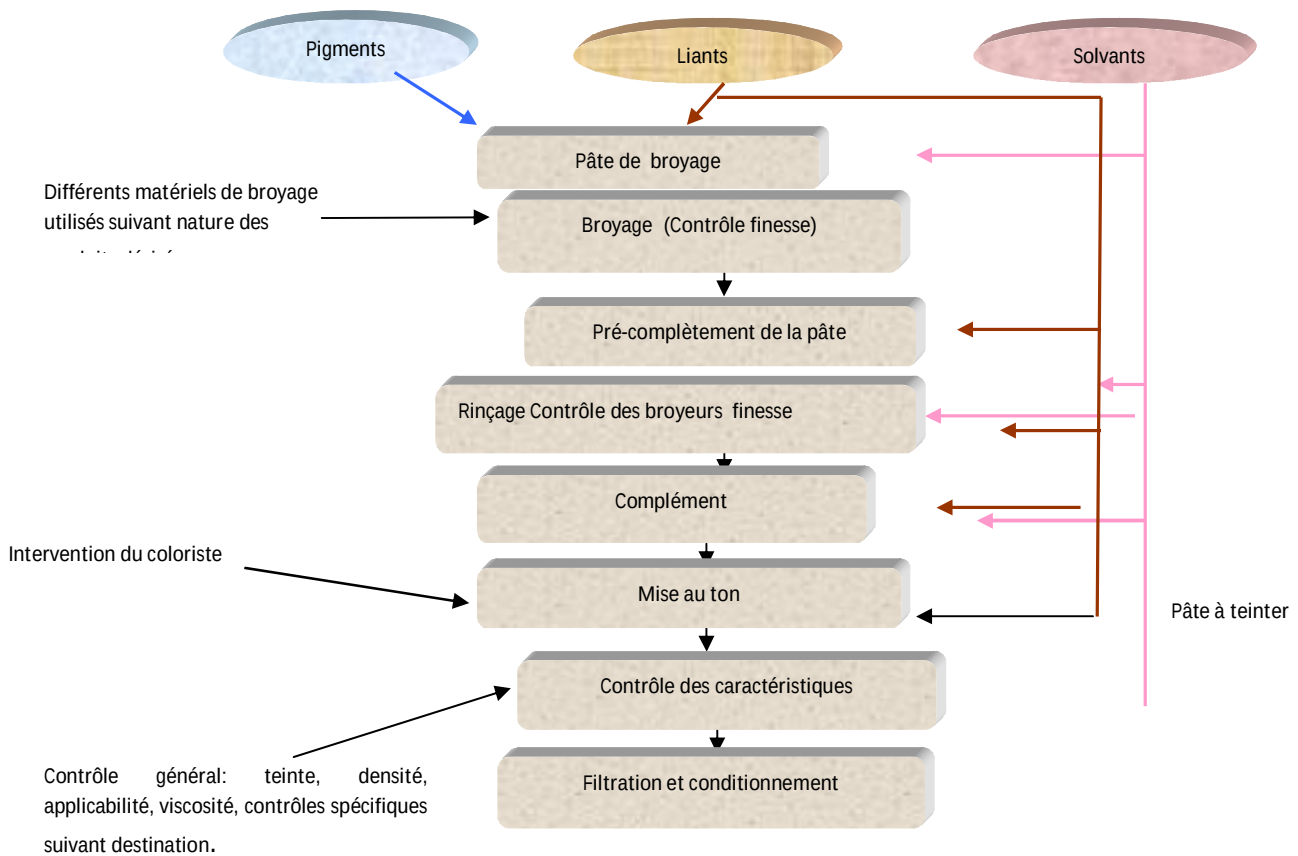


Figure I.14 : Différentes étapes de la fabrication d'une peinture.

Partie Expérimentale

I- IV. Différentes méthodes expérimentales

Dans cette partie les différents processus utilisés dans la préparation de la peinture type laque sont décrits, avec les différentes étapes de la préparation des émulsions. Les différentes techniques de caractérisation de ces produits ont été aussi citées.

I- IV.1 Préparation des échantillons :

I- IV.1.1 Monoglyciride à base de propylène glycol et acide méthacrylique :

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

Tableau I-IV.1 : Formulation de l'émulsifiant ENAP

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

- **Mode opératoire:**

L'échantillon est dans le dispositif montré dans la figure I.15, selon le processus suivant:

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



Figure I. 15 Dispositif de préparation de la mono-glycéride

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

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

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

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

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

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

- **Mode opératoire :**

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

On prépare l'émulsion à base de l'émulsifiant ENAP d'après le processus suivant :

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

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

***NB :** La préparation des émulsions et des peintures (ENAP ou LORAMA) est faite par l'équipement disperseur « 25 CH » à trois vitesses, Figure I.16.*



Figure I.16 Disperseur« 25 CH » à trois vitesses

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

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

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

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

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

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

- **Mode opératoire :**

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

I- IV.1.4 L'émulsion LORAMA :

- **Formule :** La Formulation de l'émulsion LORAMA s'effectue comme cela est montré dans le tableau I-IV.6.

Tableau IV.6: Formulation de l'émulsion LORAMA

N°	CODE	DESIGNATION	TAUX %
01	T2473	RESAL 2473	20
02	S3110	WHITE SPIRIT	11.5
03	A7150	ANTIMOUSSE LAF120	0.3
04	L6839	AGENT EMULSIFIANT LPR76	7.3
05	S3000	EAU BRUT	60.9
TOTAL			100%

- **Mode opératoire :**

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

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

I- IV.1.5 Peinture Glylac 2000 blanc version LORAMA :

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

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

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

• **Mode opératoire :**

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

I- IV.2 Détermination de l'extrait sec:

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

I- IV.2.1 Principe:

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

I- IV.2.2 Appareillage:

L'appareillage utilisé se compose essentiellement de:

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

I- IV.2.3 Mode opératoire:

Pour déterminer l'extrait sec on pèse la coupelle vide soit M_1 , après on mesure environ 1,5 à 2g de produit qu'on veut tester dans la coupelle soit M_2 .

On met la coupelle dans une étuve thermostatique pendant environ une heure dans une température environ de 150 °C et après on la laisse refroidir dans le dessiccateur ; puis on pèse à nouveau la coupelle, soit M_3 .

IV.2.4 Expression des résultats :

L'extrait sec se calcule par la formule suivante :

Où :

M_1 : Masse de la coupelle vide.

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

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

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

I- IV.3 Détermination de la viscosité Brookfield:

I- IV.3.1 Principe :

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

IV.3.2 Appareillage et produits :

L'appareillage est constitué de:

- Viscosimètre Brookfield ; figures I.17
- Corps de mesure
- Thermomètre



Figure I.17 Viscosimètre Brookfield

I- IV.3.3 Mode opératoire:

Pour déterminer la viscosité on utilise un viscosimètre Brookfield. On visse le rotor d'après l'indice de viscosité présumé, on l'immerge dans le liquide jusqu'au trait de jauge (sur l'axe) en évitant la formation de bulles d'air, on vérifie que le rotor est bien vertical, on sélectionne la vitesse et on met l'appareil en marche, lorsque l'aiguille est stabilisée, on bloque celle-ci pour faire la lecture. La température des essais doit être de 20±1°C.

I- IV.3.4 Expression des résultats :

La viscosité est déterminée en poises selon la relation suivante :

Où : η : Viscosité en poises à 20-25 °C

L : Lecture sur le cadran

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

$$\eta = L \times F$$

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

I- IV.4.1 Principe :

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

I- IV.4.2 Appareillage et produits :

L'appareillage est constitué de :

- Viscosimètre Coupe Ford N° 4 et N° 6, figures I.18
- Thermomètre
- Chronomètre



Figure I.18 Viscosimètre Coupes Ford

I- IV.4.3 Mode opératoire :

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

On débouche l'ajustage en mettant le chronomètre en marche, et enfin on arrête le chronomètre au moment de la rupture du filet liquide. La température des essais doit être de $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

I- IV.5 Détermination de la densité (pycnomètre) :

I- IV.5.1 Principe :

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

- Balance de précision
- Pycnomètre 100 CC

I- IV.5.2 Mode opératoire :

Pour déterminer la densité on utilise un pycnomètre ; on pèse le pycnomètre avec son couvercle soit M_1 , on remplit le pycnomètre avec le produit à contrôler jusqu'au bord, en évitant la formation de bulles d'air. On place le couvercle à fond, dans un mouvement de rotation, et on essuie l'excès du produit qui s'est échappé du pycnomètre. Après on pèse le pycnomètre avec le produit et son couvercle soit M_2 .

I- IV.5.3 Expression des résultats :

La densité se calcul par la formule suivante :

Où : M_1 : Poids du pycnomètre vide avec couvercle

M_2 : Poids du pycnomètre rempli avec couvercle

V : Volume du pycnomètre (100 CC)

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

I- IV.6 Test de stabilité accélérée :

Ce test est fait pour connaître la stabilité des émulsions et ainsi de vérifier s'il y'a une séparation des phases ou non. Le test est comme suit :

- On prend une quantité de chaque émulsion, (trois émulsions dans notre cas), dans une fiole jaugé bien fermée.
- On les laisse dans une étuve thermostatique pendant 7 jours à 60°C .
- On Contrôle la stabilité de ces échantillons pendant les 7 jours.

I- V. Résultats et interprétations

Après avoir énumérer les différentes méthodes et processus de mesure utilisés dans notre travail de recherche, nous présenterons dans la partie suivante les résultats et les discussions obtenus dans les différents expériences. Dans cette partie on présente les différents résultats trouvés. Notre recherche a été réalisée au niveau de laboratoire central de l'entreprise nationale algérienne des peintures (ENAP). Cette dernière produit différentes sortes de peintures utilisée dans divers domaines.

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

I- V.1 La solubilité :

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

I- V.2 L'extrait sec :

C'est la détermination de la matière non-volatile, entrant dans la composition de la peinture, c'est-à-dire les ingrédients qui après séchage constituent le film qui est composé principalement des pigments, des charges et des liants. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau I-V.1.

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

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

- **Interprétation des résultats:**

Les résultats obtenus des différents produits sont caractérisés par différent extrait sec et cela selon le produit.

- Concernant la mono-glycérade après séchage pendant une heure à 110°C est caractérisé par un extrait sec égale à 97% presque comparable à celui demandé (96%).
- Dans le cas de l'émulsion ENAP où on trouve que l'extrait sec caractérisé par une valeur égale à 26%, presque égale à celui demandé (23%), (dans ce cas l'échantillon est laissé environ une heure à 150°C, de même pour l'émulsion ENAP (dextrine) qui nous donne un extrait sec de 24% qui est meilleur que du cas précédent.
- A La même température et pendant 3 heures on trouve que l'émulsion LORAMA à un extrait sec de 15,4% au lieu de 14,6% demandé.
- Dans le cas des peintures, on trouve que la peinture ENAP (dextrine) à un bon extrait sec de 46% qui est identique de celui demandé (46±1%), par contre celui de l'autre peinture ENAP il est égal à 49%.
- Pour la peinture LORAMA, l'extrait sec est presque comparable à celui qui est demandé (43% au lieu 41%).

D'après tous les résultats concernant l'extrait sec trouvés, on constate qu'ils sont conformes aux normes. On constate aussi que la présence de la dextrine dans la formulation des émulsions, qui entrent dans la préparation des peintures, donne un bon résultat qui est identique aux normes.

I- V.3 La viscosité :

La viscosité c'est la résistance d'un liquide à l'écoulement laminaire à une température déterminée. Pour sa détermination on a utilisé un viscosimètre type « Brookfield » et « Coup Ford ».

I- V.3.1 Viscosimètre type « Brookfield » :

On utilise des différentes mèches et vitesses dépendant du produit utilisé dans le test.

Les résultats des différents produits obtenus sont donnés dans le tableau I-V.2.

Tableau I-V.2 Résultats de la viscosité pour différents émulsions.

Le produit	viscosité (cps ou poise)
Monoglycérade (l'émulsifiant ENAP)	640cps
L'émulsion ENAP	41 ps
L'émulsion ENAP (dextrine)	252ps
L'émulsion LORAMA	180ps

- **Interprétation des résultats:**

Les résultats obtenus des différents émulsions sont caractérisés par des différentes viscosités et cela selon l'émulsion.

- Concernant la mono-glycérade, on a utilisé une mèche N° 2 à une vitesse 12 et on a obtenu une grande valeur de la viscosité 640 cPs au lieu de 375 cPs demandée.

- Dans le cas de l'émulsion ENAP on a utilisé une mèche N° 2 à vitesse 3 et on trouvé que la valeur de la viscosité est très faible 41 Ps par rapport à la valeur demandée 300 Ps. Par contre pour l'émulsion ENAP (dextrine) elle nous donne une valeur proche de 252 Ps presque comparable à celle demandée (300 Ps).
- L'utilisation d'une mèche 3 à vitesse 2 dans l'émulsion LORAMA nous donne une valeur de viscosité de 180 Ps proche à celle demandée 208 Ps.

D'après les résultats obtenus, les viscosités de la mono-glycérade et de l'émulsion ENAP sont hors normes ; par contre les émulsions ENAP (dextrine) et LORAMA ont une viscosité comparable à celle demandée par les normes.

I- V.3.2 Viscosimètre type « Coup Ford »:

On utilise ce type de viscosimètre pour tester la viscosité des peintures.

Les résultats obtenus en temps d'écoulement en secondes, des différents produits sont donnés dans le tableau I-V.3.

Tableau I-V.3 Résultats de la viscosité pour différents peintures

Le produit	viscosité en temps d'écoulement (sec)
Peinture ENAP	134
Peinture ENAP (dextrine)	120
Peinture LORAMA	115

• Interprétation des résultats:

Les résultats obtenus des différents types de peintures sont caractérisées par différentes viscosités.

- Pour la peinture ENAP on trouve qu'elle a un temps d'écoulement de 134 s ; ceci est différent à celui demandée par les normes qui est égal à 100 ± 10 s.
- Dans le cas de peinture ENAP (dextrine) on trouve que la viscosité égal à 120 s ceci est comparable à la norme.
- La peinture LORAMA est caractérisée par une viscosité de 115 s, presque identique à celui demandé par les normes qui est de 108 s.

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

I- V.4 la densité : Pour sa détermination on a utilisé un pycnomètre.

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

• Interprétation des résultats:

Les résultats obtenus des différents produits sont :

- Concernant la mono-glycérade, on trouve qu'elle a une densité de 0,71, qui est un peu moindre à celle des normes qui est de 0,97.
- Pour l'émulsion ENAP, l'émulsion ENAP (dextrine) ainsi que l'émulsion LORAMA on trouve que leur densité est égal 0,97 ; elle est presque identique à celle des normes qui est de 0,96.
- Pour les peintures ENAP et ENAP (dextrine), leur densité est de 1,04 qui est presque égale à celle demandée qui est de 1,1. Ainsi que pour la peinture LORAMA qui a une densité de 1,05, presque identique à celle demandée qui est de 1,04.

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

Tableau I-V.4 Résultats de la densité pour différents produits

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

I- V.5 Test de stabilité accélérée :

Les tests concernant les émulsions :

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

I- VI. Conclusions:

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

- Les résultats des tests de l'extrait sec sont conformes aux normes.
- La présence de la dextrine dans la formulation des émulsions qui entrent dans la préparation des peintures ENAP, donne un bon résultat concernant l'extrait sec.
- Pour la viscosité, celle de la mono-glycérine et celle de l'émulsion ENAP sont hors normes, d'autre part les émulsions ENAP (dextrine) et LORAMA ont une viscosité comparable à celle des normes.
- Concernant la densité, on constate que toutes les émulsions ont une bonne densité, et en ce qui concerne les peintures, leur densité est peu différente de celle demandée ceci pour les peintures ENAP et ENAP (dextrine) ; tandis que pour la peinture LORAMA elle a une bonne densité.
- Par contre pour la stabilité, on trouve que l'émulsion ENAP (dextrine) et LORAMA sont stables, tandis que l'émulsion ENAP n'est pas stable.

Enfin, puisque notre travail de recherche concerne essentiellement la stabilité des émulsions, on constate que la présence de la dextrine dans la préparation des émulsions donne des résultats satisfaisants.

SECTION II

Formulation d'émulsion comme adjuvant hydrofuge

I- 1. Introduction:

Le matériau de construction synthétique le plus largement répandu dans le monde est le béton, ceci est dû à sa facilité de mise en œuvre et à son coût relativement bas. Il est également devenu le matériau de choix pour la construction des structures exposées aux extrêmes conditions. Le béton est un matériau composite dans lequel les granulats (gravier et sable) sont liés par une pâte de ciment hydratée. La quantité d'eau requise pour les réactions d'hydratation représente environ 25% de la masse du ciment. Cependant, une quantité d'eau supplémentaire (au moins le double) est nécessaire afin d'obtenir une ouvrabilité satisfaisante du béton frais lors des opérations de mise en place. Dans le long terme, l'excès d'eau s'évapore, laissant des vides dans le béton. Dans une pâte de ciment portland de rapport eau/ciment de 0,5, la porosité totale représente entre 25 et 30% du volume et la taille des pores varient du nanomètre à quelques millimètres. La porosité du matériau diminue sa résistance mécanique et sa durabilité. Le béton est donc un matériau composite poreux, dont les performances varient en fonction de sa porosité capillaire et donc de l'excès d'eau nécessaire à sa maniabilité. La nécessité d'améliorer les performances des bétons (diminuer sa porosité), amène à ajouter au béton frais de faibles quantités d'adjuvants imperméabilisants, appelés hydrofuges (habituellement moins de 2% de la masse du ciment), on peut ainsi réduire nettement l'absorption capillaire d'eau et obtenir des propriétés mécaniques satisfaisantes pour une bonne mise en œuvre du béton.

Le travail et l'objectif de cette recherche présenté dans cette deuxième section réside dans la production d'un adjuvant hydrofuge à partir des matières premières existantes et disponibles au niveau de l'ENAP (Enterprise Nationale des Peintures de Souk Ahras) et ceci par l'utilisation de la méthode des plans d'expériences.

Dans cette étude, nous avons cherché à optimiser la formulation d'une adjuvant hydrofuge renfermant essentiellement quatre constituants principales : (A : huile, B : NaOH, C : éthanol, D : eau) et le cinquième (E : l'émulsifiant) qui est considéré comme additif.

A cette fin, nous avons mis en œuvre un plan d'expériences mixte du type plan D-optimal pour étudier l'influence des variations des proportions des cinq composants et de la concentration des constituants [B] et [C] sur trois propriétés des bétons adjuvantés âgés au moins 28 jours à savoir : *la capillarité, l'indice de porosité et la résistance mécanique*.

Cette deuxième section est constitué de:

- Une brève description des matériaux (béton et mortiers); comprenant les différents composants, structure des matériaux cimentaires ainsi qu'une description des différents adjuvants.
- En deuxième partie, l'intérêt de l'utilisation de la méthode des plans d'expériences est mis en évidence. Cette méthode permet d'exploiter au maximum les informations disponibles, afin de résoudre les problèmes d'optimisation.
- Puis nous présentons les matériaux et les mélanges utilisés dans cette étude. Nous montrons ensuite les dispositifs expérimentaux mis en œuvre pour la mesure de perméabilité, porosité ainsi que les résistances à la compression et la flexion des matériaux pour différentes formules d'adjuvants.
- La modélisation et l'optimisation des résultats obtenues par différents essais ont été présentées. Deux différents aspects de l'utilisation des plans d'expériences sont exploités. Le premier concerne l'optimisation directe, de la perméabilité, la porosité et les résistances en fonction de différentes compositions de l'hydrofuge. Le deuxième s'intéresse plus particulièrement à la recherche des facteurs influents. Ceci, afin de permettre la sélection parmi un grand nombre de facteurs possibles, de ceux qui seront le mieux à même de satisfaire l'objectif fixé.

Enfin, une conclusion générale reprend les principaux résultats dégagés lors de cette étude et rapporte les intérêts pratiques qui en découlent. Elle ouvre également de nouvelles perspectives en termes d'expérimentation et d'optimisation pour une meilleure compréhension du l'effet de l'hydrofuge.

II- 2. Étude Bibliographique

II- 2.1. Généralités sur les matériaux (bétons et mortiers) :

Le béton est un mélange de plusieurs composants qui sont : le ciment, l'eau, les granulats et le plus souvent des adjuvants ; tous ces composants doivent constituer un ensemble homogène. Ce mélange est mis en œuvre, à l'état plastique, dans un moule appelé coffrage. Après durcissement, le béton se présente sous la forme d'un élément de construction monolithique très résistant.

En faisant varier la nature et les proportions des composants, on obtient des bétons aux propriétés et caractéristiques très différentes. Dans le langage courant, le dosage d'un béton s'exprime le plus souvent en kilogrammes de ciment par mètre cube (m^3) de béton mis en place.

Le mortier est le mélange de sable, de ciment et d'eau et le plus souvent d'adjuvants. Le mortier diffère du béton par l'absence de gravillons. Comme ce dernier, il est mis en œuvre à l'état plastique puis se solidifie en séchant. Le mortier est utilisé pour la réalisation : des joints pour liaisonner les blocs de murs ; des enduits pour les façades ; chape pour les planchers ; scellements et de divers travaux de rebouchage. Les proportions des composants varient selon leur nature et l'utilisation envisagée.

II- 2.2 Compositions du béton :

Pour fabriquer un béton, il faut des granulats (gravillons et sables), du ciment, de l'eau et éventuellement des adjuvants (des plastifiants, des fluidifiants, des hydrofuges,...) ou des additions minérales (cendres volantes, fumées de silice, laitiers, fillers,...).

II-2.3 Les granulats :

Les granulats constituent le squelette en principe inerte du béton. Ils sont agglomérés par le liant pour former une « pierre artificielle »; ils confèrent ainsi au béton sa compacité et participent à sa résistance mécanique. Pour que le squelette soit le plus compact et le plus durable possible, il est nécessaire que les granulats satisfassent à des exigences tant au niveau de leur nature (pétrographie, minéralogie), qu'au niveau des techniques de fabrication (taille, forme, rugosité). Ainsi, la compacité (C) du mélange de granulats utilisés, définie par :

$$C = \frac{V_{\text{squelette granulaire}}}{V_{\text{total}}}$$

La compacité est conditionnée par la courbe granulométrique et, pratiquement, par l'étendue granulaire, c'est-à-dire le rapport des tailles extrêmes. La compacité sera optimisée par une courbe granulométrique étalée. Il convient de tenir compte de l'eau absorbée par les granulats, on parle alors de l'eau efficace. L'eau est nécessaire à l'hydratation du ciment, elle facilite aussi la mise en œuvre du béton (effet lubrifiant) dans la mesure où on n'abuse pas de cette influence par un excès d'eau qui diminue les résistances et la durabilité du béton.

Le rapport E/C est un critère important des études de béton ; c'est un paramètre essentiel de l'ouvrabilité du béton et de sa qualité : résistance mécanique à la compression et durabilité [5].

Le ciment Portland est un liant hydraulique, c'est-à-dire qu'il se solidifie en réagissant avec l'eau (hydratation) pour produire des composés (hydrates) qui sont stables dans l'eau.

Les principaux constituants du ciment Portland sont :

- C3S : Silicate tricalcique (Alite) $3CaO.SiO_2$ (35% à 65%)
- C2S : Silicate bicalcique (Bélite) $2CaO.SiO_2$ (10% à 40%)
- C3A : Aluminate tricalcique $3CaO.Al_2O_3$ (0 à 15 %)
- C4AF : Alumino-ferrite tétracalcique $4CaO. Al_2O_3Fe_2O_3$ (0 à 10 %)
- Autres (sulfates, alcalis, filler calcaire, impuretés,...)

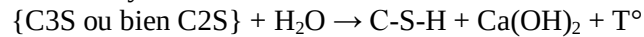
} célite

Notation cimentière : Chaux (CaO) : «C» ; Silice (SiO_2) : «S» ; Alumine (Al_2O_3) : «A» ; Oxyde de Fer (Fe_2O_3) : «F» ; Eau (H_2O) : «H» ; Oxyde de soufre (SO_3) : « $\bar{S}$ ».

II-2.3.1 Réactions d'hydratation :

L'hydratation du ciment est mise en jeu par plusieurs réactions se déroulant avec des cinétiques différentes. C'est un processus chimique complexe où les principaux composés du ciment réagissent pour former de nouveaux composés insolubles qui durcissent avec le temps. C'est surtout l'hydratation du C3S et du C2S qui participent le plus au développement de la résistance en produisant des C-S-H (silicates de calcium hydratés).

Très sommairement la réaction d'hydratation du C3S et du C2S est la suivante:



Les hydrates les plus importants sont les C-S-H, un composé non stœchiométrique. Il s'agit d'un gel qui influence la plupart des propriétés de la pâte.

La réaction du C3A avec l'eau dégage beaucoup de chaleur et elle doit être contrôlée par les sulfates, la réaction du C3A forme des sulfoaluminates dont la forme la plus connue est l'ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$). La réaction du C4AF dégage peu de chaleur et participe peu au développement de la résistance. La pâte de ciment hydraté est formée par : Les hydrates (C-S-H, Ca(OH)_2 , sulfoaluminates,...); des grains de ciment anhydres ; des espaces capillaires ; des bulles d'air.

La figure II.1 montre une représentation schématique d'une pâte de ciment partiellement hydratée. On y retrouve :

- Des grains de ciment (10 à 80 μm au départ) partiellement hydratés et recouverts d'une couche d'hydrates.
- Des capillaires remplis ou partiellement remplis d'eau.
- Des hydrates (surtout des C-S-H et de la chaux qui remplissent graduellement les espaces entre les grains de ciment.
- Les pores de gel ne sont pas représentés (trop petits) et les bulles d'air sont trop grandes pour apparaître sur cette figure.

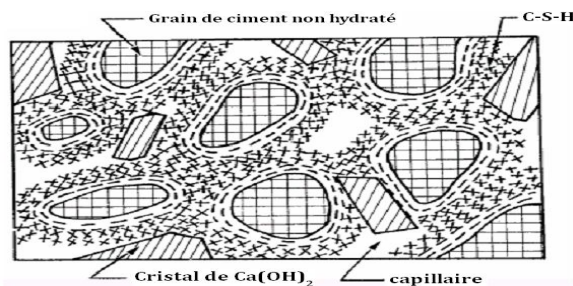


Figure II.1 : Représentation schématique de la pâte de ciment hydraté.

II-2.3.2 Microstructure des matériaux cimentaires :

Au cours de l'hydratation, la pâte de ciment incluse dans le béton est composée d'hydrates, des grains de ciment anhydres et des espaces capillaires remplis ou partiellement remplis d'eau. L'hydratation accroît le volume de solide et la quantité d'eau chimiquement liée dans la pâte et augmente en conséquence sa résistance.

A- Milieu poreux - structure poreuse : A l'échelle macroscopique, une structure poreuse est définie comme un ensemble d'espaces vides connectés ou non, répartis de façon plus ou moins uniforme dans un milieu et limités par la présence d'une matrice solide, Figure II.2.

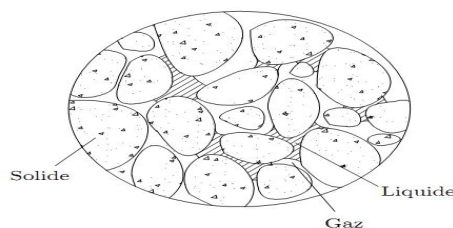


Figure II.2 : Description du milieu poreux avec les trois phases

L'espace poreux peut être continu ou discontinu (Figure II.3). On distingue, d'une part, les pores interconnectés qui forment un espace continu dans le milieu poreux et participent au transport de matière à travers le matériau et les pores aveugles qui peuvent être accessibles à un fluide extérieur mais ne participent pas au transport. Ces deux types de pores constituent la porosité ouverte ou accessible aux fluides. On distingue, d'autre part, les pores isolés qui ne communiquent pas avec le milieu extérieur et constituent la porosité fermée.

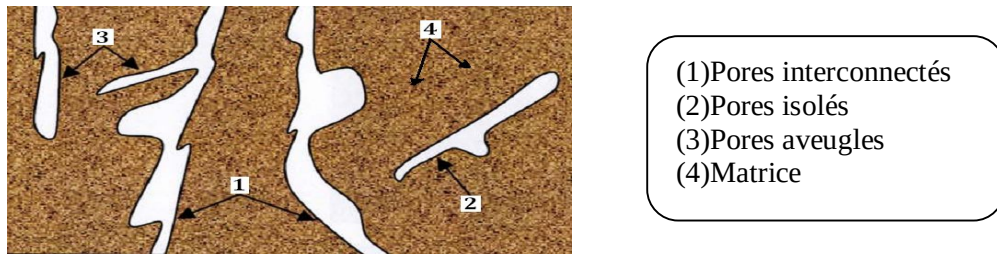


Figure II.3 : Représentation schématique d'un solide poreux.

De nombreux paramètres peuvent enrichir la description de la structure poreuse, parmi ceux-ci, on peut citer la connectivité, la tortuosité ou la constrictivité. La connectivité, C , est un paramètre qui caractérise la structure poreuse du point de vue topologique. Elle peut être définie grâce à la relation suivante: $C = b - n + 1$ Avec b le nombre de branches (ou d'orifices d'une cavité) et n le nombre de nœuds de branchement (ou de cavités).

La tortuosité, T , du milieu caractérise la complexité du cheminement des fluides dans la structure poreuse en raison du contournement d'obstacles, Carman l'a définie par la relation suivante: $T = \left(\frac{L_e}{L}\right)^2$ Où L_e est la longueur moyenne des lignes de courant d'un fluide traversant le matériau de longueur L , (figure II.4).



Figure II.4 : Illustration de la tortuosité du béton traversée par un fluide.

La constrictivité caractérise la géométrie de la structure poreuse et rend compte des effets de la variation de section des pores. En effet, les modèles théoriques considèrent le plus souvent le pore idéal, rectiligne et de section constante ; toutefois, la forme géométrique du pore n'est pas forcément régulière dans la mesure où certains peuvent avoir de gros diamètres et en même temps des passages étroits, (figure II.5).

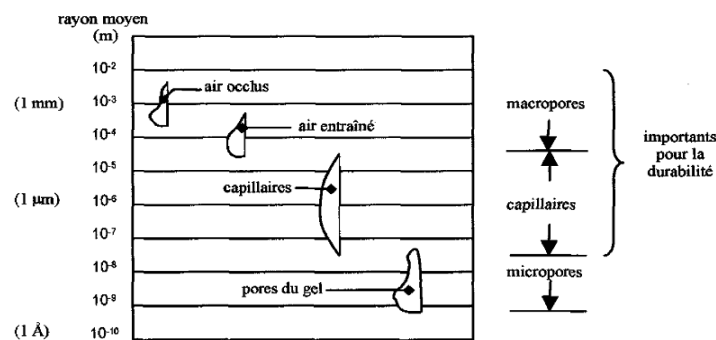


Figure II.5: Répartition des pores dans le béton

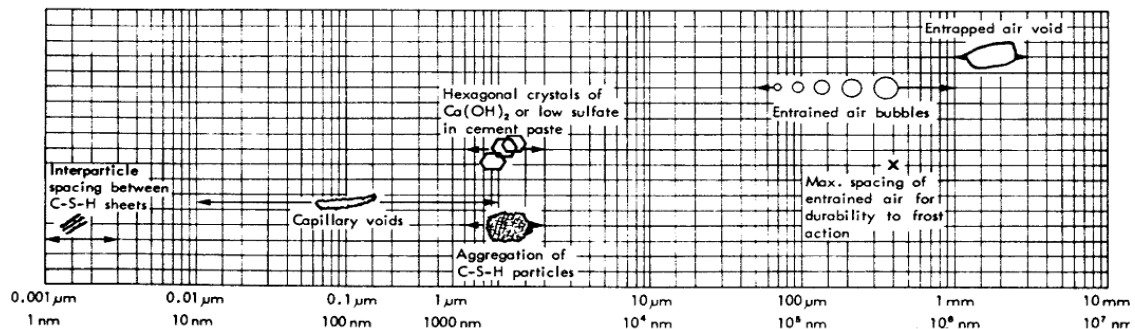


Figure II.6 : Échelle de la taille des solides et des pores dans la pâte de ciment hydraté

Dans le cas du béton, en plus de la complexité géométrique et morphologique de la porosité, on doit également considérer l'hétérogénéité du matériau. Il convient de considérer la porosité de la pâte de ciment, (constituée de la porosité des hydrates et de la porosité capillaire), la porosité des granulats et la porosité de l'auréole de transition (interface pâte-granulats). A ces porosités, il convient d'ajouter: Les vides dus aux inclusions d'air et les fissures dues au retrait qui peuvent varier de 100µm à quelques mm. Le Comité Euro-International du Béton (C. E. B.) propose une classification des pores présents dans la matrice cimentaire du béton suivant leur taille. Elle est présentée sur la figure II.6.

La porosité relative aux hydrates, caractérisée par les vides les plus petits (pores du gel ou micropores), est une caractéristique intrinsèque des hydrates formés. Elle n'est pas affectée par le rapport E/C. Dans cette catégorie de pores, sont à classer ceux du gel de C-S-H. Vis-à-vis de la durabilité, il est reconnu que cette porosité n'a qu'un rôle secondaire.

Les pores capillaires dont le rayon moyen compris entre 0,01 et 100 µm correspondent aux espaces de la matrice cimentaire non comblés par les hydrates et sont initialement occupés par l'eau en formant un réseau continu. Ce sont ces pores qui ont une influence prépondérante sur les mécanismes de transport de matière dans la matrice cimentaire du béton. En s'hydratant, le ciment remplit progressivement les espaces capillaires, ce qui contribue à la diminution de la porosité capillaire dont l'ampleur dépend directement du rapport E/C.

Les vides dus à l'air occlus apparaissent lors du malaxage et se caractérisent le plus souvent par une forme sphérique (bulles d'air); leurs dimensions et leur distribution dans la matrice cimentaire dépendent des conditions de mise en œuvre (malaxage et serrage), des propriétés rhéologiques du béton et de l'introduction ou non d'adjuvant entraîneur d'air dans la formulation. Les vides n'évoluent pas au cours de l'hydratation, leur présence constitue plutôt une discontinuité pour la porosité capillaire de la matrice cimentaire lors de la migration d'un liquide ou d'un gaz. Il est important de noter que vis-à-vis de la durabilité, ce sont essentiellement les capillaires et les macro-pores qui sont concernés par les possibilités de transfert.

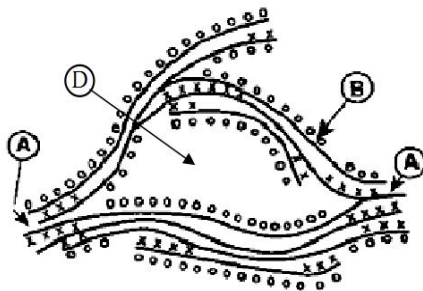
En ce qui concerne les additions, nous rappelons que le réseau poreux des mortiers dépend de la nature et de l'intensité de leurs effets physico-chimique, microstructural et éventuellement chimique. En effet, les particules des additions jouent le rôle de sites de nucléation préférentiels au cours des réactions d'hydratation du ciment, permettant une meilleure répartition des hydrates dans le mélange et conduisant ainsi à une structuration plus efficace de la matrice cimentaire. D'autre part, certaines additions ont la capacité de réagir chimiquement en milieu cimentaire pour former de nouveaux produits hydratés. C'est le cas des laitiers, des cendres volantes et des fumées de silice: un de leurs effets les plus notables est de réduire la proportion de portlandite pour former des C-S-H entraînant une réduction de la taille des pores et des capillaires. La présence des additions peut donc directement influencer la porosité capillaire des mortiers et dans une moindre mesure la porosité des hydrates.

Les différentes catégories de pores sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Catégories de pores dans un béton

Désignation	Dimensions	Description	Rôle de l'eau	Propriétés influencées
macropores	1000-15 µm	bulles d'air	eau libre	Perméabilité à l'eau liquide Résistances mécaniques Perméabilité à la vapeur d'eau Absorption d'eau par capillarité
pores capillaires	15-0,05 µm	grands capillaires	eau libre	Résistances mécaniques Perméabilité à la vapeur d'eau
	50-10 nm	pores intergels	faible tension de surface	Retrait à forte humidité relative
pores de gel	10-2,5 nm	petits capillaires	faible tension de surface	Retrait à humidité relative moyenne (50%)
	2,5-0,5 nm	micropores intercristallins	eau fortement adsorbée	Retrait, fluage
	< 0,5 nm	micropores interfeuillets intercristallins	eau liée	

B- L'état de l'eau dans les matériaux cimentaires : L'eau présente dans un matériau cimentaire se montre sous différents états suivant l'énergie mise en jeu. Un suivi de l'augmentation de la quantité d'eau chimiquement liée permet de déterminer l'état d'hydratation des matériaux cimentaires. Cette eau se trouve dans un état très stable et ne peut pas s'évaporer. Elle représente environ un cinquième de la masse de ciment ayant réagi.



A : liaisons interfeuillets ;
X : eau dans les espaces intercouches
B : feuillets (couches) de C-S-H ;
O : eau physiquement adsorbée ;
D : large pore du gel.

Figure II.7 : Représentation schématique des feuillets de C-S-H [13].

L'eau combinée chimiquement (densité $\approx 1,2$) : Cette eau fait partie intégrante des C-S-H. Elle représente environ 23% du poids de ciment qui a réagi. Elle est très stable et on ne peut l'évaporer qu'en décomposant le C-S-H à haute température.

L'eau zéolitique (interlayer) (densité $\approx 1,0$) : Cette eau n'est pas chimiquement combinée dans la structure des C-S-H mais elle est retenue entre les feuillets de C-S-H par des liens hydrogène. Pour l'évaporer il faut que le taux d'humidité s'abaisse au-dessous de 30%, ce qui provoque un très fort retrait de la pâte.

L'eau adsorbée (densité $\approx 1,0$) : Cette eau est physiquement liée sur la surface des solides (surtout sur les parois des capillaires ou des pores de gel). On croit qu'une couche d'environ 6 molécules d'eau (15 Å) peut être retenue par des liens hydrogène. Une grande partie de l'eau adsorbée peut être retirée si le taux d'humidité est inférieur à 50%. Cette perte d'eau est en grande partie responsable du retrait de la pâte ou du béton.

L'eau des capillaires : Il s'agit du surplus d'eau qui n'a pas pu réagir avec le ciment. Selon la taille des capillaires, cette eau peut être plus ou moins libre en raison de l'importance des forces de surface.

II-3 Les adjuvants :

II-3.1 Historique :

Dès les origines de la fabrication du béton de ciment Portland, commencent les recherches sur l'incorporation de produits susceptibles d'améliorer certaines de ses propriétés ; qui cherche à agir sur les temps de prise, les caractéristiques mécaniques et de mise en œuvre ainsi que la porosité.

Dès 1881, «Candlot » étudie l'action des accélérateurs et des retardateurs de prise. Le sucre est déjà connu comme retardateur de prise et souvent employé à partir de l'année 1909. Entre 1910 et 1920, débute la commercialisation d'hydrofuges et d'accélérateurs à base de chlorure de calcium. À partir de 1930, les entraîneurs d'air sont fréquemment utilisés. Ils seront suivis par les antigels et les produits de cure. Depuis 1960, avec le développement du béton préfabriqué et du béton prêt à l'emploi, les adjuvants prennent une place grandissante. Le contrôle des adjuvants est vite devenu une nécessité. En 1964, est créée la COPLA (**Commission Permanente des Liants hydrauliques et des Adjuvants du béton**). Elle était chargée de l'agrément et du contrôle des adjuvants ayant une réelle efficacité et pouvant être employés en toute sécurité et d'en établir la liste officielle. Le développement des normes d'adjuvants à partir de 1972 a abouti en 1984 à la mise en place de certification et de label de qualité. La liste des adjuvants bénéficiant de marques sont publiées régulièrement.

Il faut enfin préciser que les adjuvants ont permis des progrès considérables sur les propriétés des bétons et d'étendre leur champ d'application. La création du SYNAD (Syndicat national des Adjuvants pour Mortiers et Bétons), en 1968 elle a contribué à faire connaître et à développer l'utilisation des adjuvants pour la réalisation de bâtiments et de structures de génie civil.

II-3.2 Définition et Rôle des Adjuvants :

Selon la norme NF EN 934-2 un adjuvant est un produit dont l'incorporation à faible dose (inférieure à 5 % de la masse de ciment) aux bétons, mortiers ou coulis lors du malaxage ou avant la mise en œuvre, provoque les modifications recherchées de telle ou telle de leurs propriétés, à l'état frais ou durci. Sont donc exclus du domaine des adjuvants au sens de la norme, les produits ajoutés au moment du broyage du clinker ou les produits dont le dosage dépasserait 5 % du ciment. Ce sont le plus souvent des polymères de synthèse au poids moléculaire assez élevé (20000 - 30000).

Les adjuvants de béton sont des produits chimiques solubles dans l'eau qui modifient principalement : les solubilités, les vitesses de dissolution, l'hydratation des divers constituants d'un liant hydraulique. L'emploi d'un adjuvant ne peut entraîner une diminution de certaines caractéristiques du béton que dans les limites précisées par la norme. Il ne doit pas non plus altérer les caractéristiques des armatures du béton ou des aciers de précontrainte.

Chaque adjuvant est défini par une fonction principale et une seule, caractérisée par la ou les modifications majeures qu'il apporte aux propriétés des bétons, des mortiers ou des coulis, à l'état frais ou durci. Un adjuvant présente généralement une ou plusieurs fonctions secondaires qui sont le plus souvent indépendantes de la fonction principale. L'emploi d'un adjuvant peut aussi entraîner des effets secondaires non directement recherchés. Ainsi un adjuvant réducteur d'eau peut avoir une fonction secondaire de retardateur de prise.

II-3.3 Mode d'action: les adjuvants agissent en enrobant le grain de ciment pendant l'hydratation.

II-3.4 Fonctions: Les adjuvants possèdent une fonction principale et une ou plusieurs fonctions secondaires :

- **Fonction Principale:** unique et caractérisée par la ou les modifications majeures qu'elles apportent aux propriétés du béton à l'état frais ou durci.

- **Fonctions secondaires:** peut avoir une ou plusieurs fonctions secondaires (ex: plastifiant - retardateur, retardateur - plastifiant - réducteur d'eau). Un adjuvant n'est pas palliatif. Il n'a ni pour effet ni pour mission de faire un bon béton à partir d'un mauvais dosage, d'une mauvaise composition ou d'une mise en œuvre défectueuse, «*Ce n'est pas un produit miracle*».

II-3.5 Désignation des adjuvants : sont désignés dans l'ordre par la mention (1) Fonction principale ; (2) une ou plusieurs fonctions secondaires ; (3) indication de la norme si l'adjuvant bénéficie du droit d'usage. Exemple : Réducteur d'eau - plastifiant ; NA819 ; Marque NA.

II-3.6 Classification des adjuvants :

II-3.6.1 Suivant leur fonction principale :

La norme NF EN 934-2 classe les adjuvants pour bétons, mortiers et coulis, suivant leur fonction principale. On peut distinguer trois grandes catégories d'adjuvants : 1) Adjuvants qui modifient l'ouvrabilité du béton ; 2) Adjuvants qui modifient la prise et le durcissement ; 3) Adjuvants qui modifient certaines propriétés particulières.

II-3.6.2 Suivant leur mode d'emploi : les hydrofuges de masse et les hydrofuges de surface.

Tableau II.2: Classement des adjuvants et leurs propriétés

Choix du type d'adjuvant en fonction de sa propriété								
PROPRIÉTÉ	ADJUVANTS	Réducteurs d'eau	Plastifiants	Superplastifiants	Accélérateurs de durcissement	Accélérateurs de prise	Retardateurs de prise	Entraîneurs d'air
Ouvrabilité		+	+				+	
Temps de prise					-	+		
Résistances	court terme (3 jours)	+	+	+	+	-	-	
	long terme (> 28 jours)	+	+		=	+	-	
Air occlus							+	
Résistance au gel du béton durci	+						+	
Compacité	+	+	+					
État de surface		+					+	
Perméabilité sous pression hydraulique			-					-

II-3.7 Les hydrofuges de masse :

II-3-7-1 Définition : réduisent la perméabilité aux fluides et/ou l'absorption capillaire et agissent physiquement en bouchant les pores capillaires grâce à leurs particules hydrophobes à hautes surfaces spécifiques. Par ailleurs, l'efficacité des agents hydrofuges dépend de la composition du béton et de la présence de chaux hydratée ou de cendres volantes. L'auteur « Nordmeyer » a mesuré l'absorption de l'eau par différents mortiers contenant un agent hydrofuge où il observe une réduction de l'absorption de l'eau par les mortiers adjuvés (figure II.8).

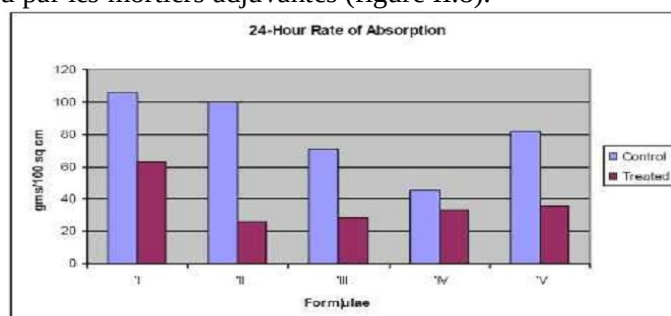


Figure II.8: Taux d'absorption en eau pour des mortiers contenant un hydrofuge de masse « en rouge » ou non « en bleu »

'Bonin' observe également une diminution croissante de l'eau absorbée lorsque le taux en agent hydrofuge augmente (Figure II.9).

'Hekal' a étudié l'influence des acides gras à longue chaîne comme l'acide stéarique sur l'hydratation de pâtes de ciment. Il observe un léger retard dans l'hydratation du ciment, en particulier pour les teneurs les plus élevées en agent hydrofuge. L'auteur conclut ainsi que les adjuvants hydrofuges (acide stéarique et huile de céréales) réduisent fortement l'absorption de l'eau, abaissent légèrement la densité apparente des pâtes de ciment.

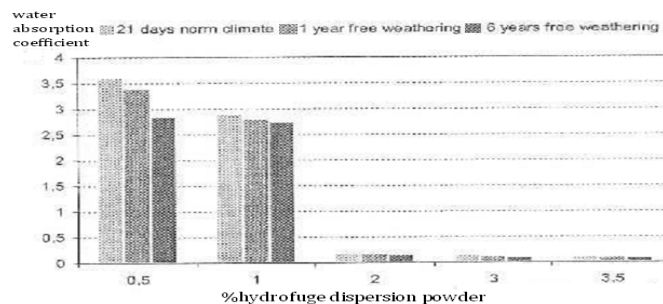


Figure II.9: Absorption en eau d'un mortier en fonction de sa teneur en hydrofuge de masse

II-3.7.2 Classification : On distingue deux types : les hydrofuges liquides et les hydrofuges en poudres.

II-3.7.3 Les compositions chimiques des hydrofuges de masse : sont formulés avec différents composés : Stéarates de calcium, d'Ammonium, de Magnésium, de butyle ; Silanes ; Siloxanes ; Silicones ; Longue chaîne d'acides carboxyliques ; Résines acryliques. Les hydrofuges de masse se combinent à la chaux du ciment pour former des cristallisations complémentaires qui obstruent les capillaires du mortier ou du béton.

II-3.7.4 Mode d'emploi : Produit est introduit dans l'eau de gâchage et le dosage indicatif est de 0,5 à 2 % du poids du ciment.

II-3.7.5 Effets sur le béton : Il y a obturation du réseau capillaire du béton ; limitation de la pénétration de l'eau et augmentation de la durabilité.

II-3.7.6 Domaines d'application : ils sont appliqués comme bétons préfabriqués (pavés, éléments décoratifs) ; comme béton prêt à l'emploi ; bétons étanches dans la masse, (fondations, radiers, réservoirs, piscines, stations d'épuration) ; coulis ; bétons et mortiers qui sont exposés à l'humidité ou à des infiltrations naturelles ou sous pression de l'eau (bassins, tunnels, barrages).

II-3.7.7 Influence combinée de plusieurs adjuvants : Lorsque plusieurs adjuvants sont ajoutés dans une même formulation de béton, ils peuvent présenter des incompatibilités. Par exemple, l'étude faite par "Cusson" montre que l'ajout d'un agent hydrofuge dans un béton perturbe l'efficacité de l'entraîneur d'air présent. L'effet d'un entraîneur d'air peut aussi être perturbé par une fonction secondaire d'entraînement d'air d'un autre adjuvant.

II-3.8 Les hydrofuges de surface :

II-3.8.1 Définition :

Un traitement hydrofuge est un traitement incolore, destiné à réduire les pénétrations d'eau sous forme liquide (pluie) tout en ne modifiant pas ou peu, la perméabilité à la vapeur d'eau (représentant la « respiration » du matériau).

Un traitement hydrofuge ne forme pas de film, il réduit la tension superficielle du support traité (de 80mN/m à 20 mN/m).

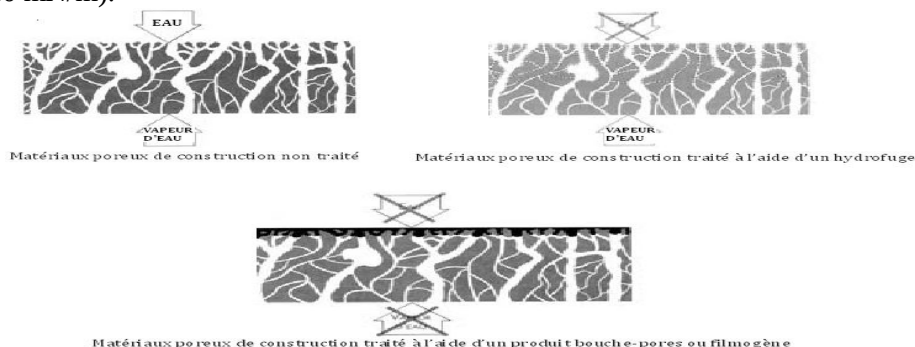


Figure II.10: Influence d'un hydrofuge de surface sur le phénomène de respiration de béton

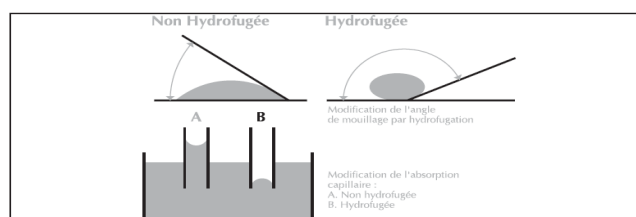


Figure II.11: Influence d'un hydrofuge de surface sur la tension superficielle de béton

L'application d'un hydrofuge de surface sur un support, provoque une réduction de la tension superficielle de ce dernier et entraîne ainsi un effet répulsif à l'eau plus ou moins important comme est représenté dans le tableau suivant :

Tableau II.3.: La tension superficielle pour quelques composés

Composés	Tens. Superf. mN/m
Matériau (béton, brique,...)	80
Eau	72,8
Siliconates	66
Résines type époxy, PVC, alkydes	40-50
Stéarates d'aluminium	30
Silicones	20
Copolymères fluorés	12-14

II-3.8.2 Classification : On peut classer les hydrofuges de surface comme suit :

- **Selon le type de solvant :** Outre la sélection de produits performants, l'utilisateur devra également choisir en fonction des contraintes propres au chantier et aux matériaux, entre des hydrofuges en phase solvant organique ou en phase aqueuse.

A- Hydrofuge de surface en phase solvatée (à base de solvant organique) : Il a les avantages: Produit sec dans les 1/4 heures suivant l'application ; Peut s'appliquer aisément sur d'anciens hydrofuges ; Peut-être appliqué en plusieurs couches espacées de plusieurs jours. Tandis que les inconvénients: Le support doit être suffisamment sec ; Risque d'odeur (évaporation du solvant) ; Classé nocif ; Ne peut être appliqué sur un support alcalin, c'est-à-dire sur des joints ; enduits ou bétons jeunes (non carbonatés).

B- Hydrofuge de surface en phase aqueuse (à base d'eau) : ses avantages sont : Applicable sur support sec ou humide ; Applicable sur support alcalin, c.-à-d. sur les joints et cimentage frais (24h) ; Non nocif, non inflammable ; Inodore. Tandis que les inconvénients sont : Risque de lessivage du produit dans l'heure suivant l'application (en cas de pluies violentes) ; Les deux ou trois couches doivent être appliquées consécutivement (frais sur frais) ; Ne peut être appliqué sur un support déjà hydrofugé ; Risque de solubilisation des sels et d'efflorescences (en cas de murs fortement chargés en sels).

- **Selon leur pouvoir pénétrant:** Les produits hydrofuges utilisés pour traiter les surfaces de béton peuvent être divisés en deux grands groupes :

A- Les hydrofuges pénétrants : sont absorbés et réagissent avec le béton pour conférer à la surface des propriétés hydrofuges. Aucune pellicule n'est formée.

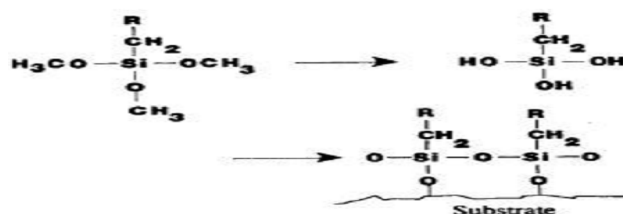


Figure II.12: Réactivité et structure moléculaire des siliconates, silanes et siloxanes

Les pores du béton ne sont pas obstrués. Le pouvoir imperméabilisant dépend des propriétés du béton. Les fissures ne sont pas colmatées mais les petites fissures peuvent être imperméabilisées.

Exemples : **Les silanes :** (monomères, groupes alkyls liés par une molécule de silicone) ; **Les siloxanes :** (oligomères).

B- Les enduits superficiels : sont des produits qui adhèrent à la surface du béton et forment une pellicule. Le pouvoir imperméabilisant du produit est généralement sans rapport avec les propriétés du béton, mais le produit n'est efficace que dans la mesure où il adhère fermement à la surface. En général ces produits pénètrent de moins de 2 mm dans le béton.

Exemples : **Les résines acryliques ; Les enduits au polyuréthane ; Les silicones :** polymère inorganique à base de silicium et d'oxygène que l'on appelle aussi polysiloxane.

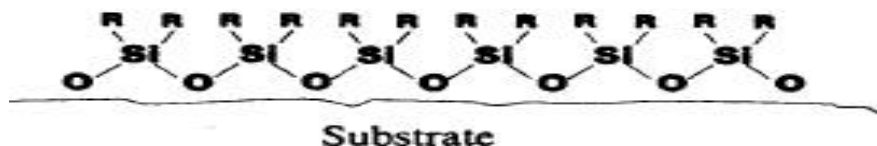


Figure II.13: Réactivité et structure moléculaire des silicones

II- 4. Matériaux et méthodes expérimentales

II- 4.1 Introduction :

Pour déterminer l'efficacité de différentes formules d'hydrofuge (au nombre de 18) produites au niveau de l'ENAP (Entreprise Nationale des Peintures de Souk-Ahras), des essais mécaniques (compression et flexion) ainsi des essais de durabilité (capillarité et porosité) sont réalisés.

II- 4.2 Etude des propriétés des matériaux utilisés :

Le béton (ou le mortier) est constitué de composantes de différentes caractéristiques physiques et mécaniques, chacun joue un rôle dans le comportement et la qualité du béton ou du mortier. Nous avons utilisé pour la confection du béton des matériaux locaux dont les caractéristiques ont été déterminées expérimentalement aux Laboratoires de l'université 8 Mai 1945 de Guelma.

Le choix des matériaux s'est porté, sur leur disponibilité dans la région. Les matériaux utilisés sont :

- Un sable du littoral de mer,
- Un ciment portland composé CEM II-A (CPJ 42.5) fabriqué à Hajar-Assoud (région de Skikda),
- Eau de gâchage (eau du robinet),
- Hydrofuge Sika (hydrofuge de référence),
- Dix-huit formules d'adjuvant hydrofuge pour les tests.

a) Sable du littoral de mer:

Tableau II.4: Caractéristiques physiques de sable selon la norme NF P18-555 [55]

Masse Volumique Apparente (g/cm ³)	Masse Volumique Absolue (g/cm ³)	Teneur En Eau (%)
1.540	2.667	0.33

b) Ciment: c'est un ciment Portland composé CEM II-A (CPJ42.5), composé obtenu par le mélange finement broyé de clinker et d'ajouts. Le sulfate de calcium est ajouté sous forme de gypse, en tant que régulateur de prise. Il répond aux exigences de la norme NA442 : 2000. Il comporte les caractéristiques mécaniques et chimiques suivantes:

Tableau II.5: Caractéristiques du ciment selon la norme NA442 : 2000

Limite inférieure de la résistance à la compression à jeune âge (02 jours)	Valeur moyenne de la résistance à la compression après 28 jours d'âge	Les valeurs limites garanties		Teneur	
		à 02 jours	à 28 jours	en sulfates	en chlorures [17].
$R_C = 20,0 \text{ N/mm}^2$	$R_C = 42,5 \text{ N/mm}^2$	$R_C = 18,0 \text{ N/mm}^2$	$R_C = 40,0 \text{ N/mm}^2$	4,0%	0, 1%

c) Eau de gâchage: doit être propre et ne pas contenir de matières en suspension au delà de certaines valeurs permises. Les tolérances réglementaires des matières en suspension sont les suivantes : 2 g/litres pour les bétons de types A et B et 5 g/litres pour les bétons de types C. Aussi, cette eau ne doit pas contenir des sels dissous au- delà de : 15 g/litre pour les bétons des types A et B et 30 g/litre pour les bétons du type C.

d) Hydrofuge de référence (SIKA): c'est un liquide et un hydrofuge de masse pour un béton et mortier, de couleur blanche conforme à la norme NF EN 934-2. L'hydrofuge (SIKA) s'ajoute dans le malaxeur en même temps que l'eau de gâchage. La plage d'utilisation recommandée : 0.7 à 2 % du poids du ciment (soit 0.68 à 1.96 litre pour 100 kg de ciment (voir annexe II). Les Caractéristiques de l'hydrofuge SIKA sont résumées comme suit :

Tableau II.6: Caractéristiques de l'hydrofuge SIKA

Aspect	Couleur	Densité	Teneur en chlorure
Liquide	blanc laiteux	1.02 ± 0.01	$\leq 0,1 \%$

II- 4.3 Méthodes expérimentales : les facteurs suivants sont mesurés:

- Mesure des perméabilités à l'eau ;
- les essais de résistance à la traction et à la compression sur des éprouvettes en mortier de ciment ;
- Essais pour l'évaluation de la perte de masse (porosité) sur des éprouvettes en mortier.

Par ailleurs, il est à noter que ces essais sont influencés par de nombreux paramètres toutefois les plus importants et qui font l'objet de notre étude sont comme suit :

a) La nature du sable: le sable utilisé dans cette étude est un sable de mer.

b) Le rapport E/C : nous avons fixé le rapport $E/C = 0,75$.

c) Composition du mortier et du béton : pour pouvoir évaluer leurs caractéristiques, on a pris comme composition celle d'un mortier, composé en poids (1 partie de ciment + 3 parties de sable + 3/2 parties d'eau) et celle d'un béton (1 partie de ciment + 2 parties de sable + 3 parties de gravier + 3/2 parties d'eau

II- 4.3.1 Préparation de béton et de mortier :

a) Equipement utilisé pour la préparation :

- Des moules normalisés (NF EN 12390-1) permettant de réaliser des éprouvettes cubiques 15cm x 15cm x 15cm (pour les essais de perméabilité à l'eau comme représenté dans la figure II.14) [58].
- Une balance électronique (Figure II.15) ;
- Des moules normalisés permettant de réaliser des éprouvettes prismatiques 4cm x 4cm x 16cm pour les essais de résistance à la traction et à la compression.



Figure II.14



Figure III.15



Figure III.16

II- 4.4 Description des essais expérimentaux:

II- 4.4.1 Mesure des résistances en flexion et en compression:

a) Equipements utilisés: Les essais de compression et de flexion ont été réalisés à 28 jours, sur des éprouvettes de mortier mesurant $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ suivant la norme EN 1015-11[60]. Une machine d'essai (Figure II.17) permettant d'appliquer des charges jusqu' à 150 KN. La vitesse de mise en charge choisie est de 0.05 MPa/s conformément à la norme.



Figure II.17 : Presse pour les essais de flexion et de compression sur éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}$.

b) Principe de l'essai: La rupture de chaque éprouvette en flexion est effectuée conformément au schéma décrit sur la figure II.18 suivante :

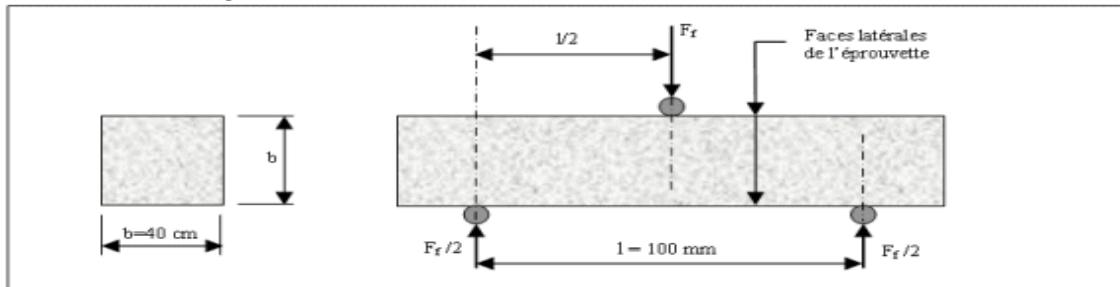


Figure II.18 : Principe d'essai de résistance à la flexion.

Si F_f est la charge de rupture de l'éprouvette en flexion, le moment de rupture vaut $F_f \cdot l/4$ et la contrainte de traction correspondante sur la face inférieure de l'éprouvette est :

$$R_f = (1,5 \cdot F_f \cdot l) / b^3.$$

Cette contrainte est appelée *la résistance à la flexion*. Compte tenu des dimensions b et l , Si F_f est exprimée en newtons (N), cette résistance exprimée en méga pascals ($1 \text{ MPa} = 1 \text{ N/mm}^2$) vaut : R_f

$$(\text{MPa}) = 0,234 \cdot F_f$$

Les demi-prismes de l'éprouvette obtenus après rupture en flexion seront rompus en compression (figure 6). Si F_C est la charge de rupture, la contrainte de rupture vaudra: $R_C (\text{MPa}) = F_C (\text{N}) / b^2$

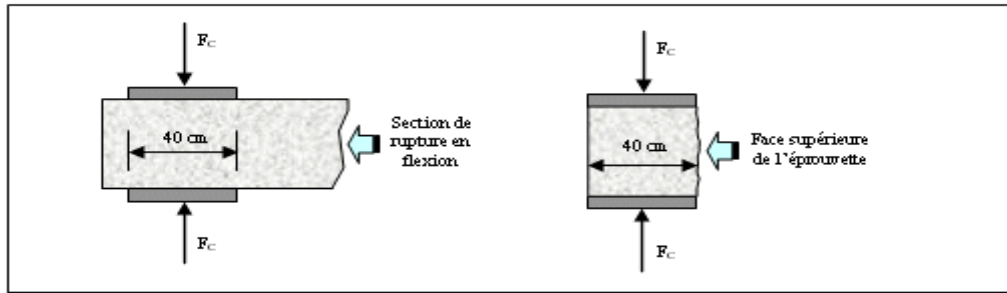


Figure II.19 : Principe d'essai de résistance à la compression.

Cette contrainte est appelée résistance à la compression et, si F_C est exprimée en newton, cette résistance exprimée en mégapascals vaut : $R_C (MPa) = F_C (N) / 1600$

c) Essai pour l'évaluation de perte de masse (porosité) : pour étudier l'évolution de la perte de masse ou bien la porosité. L'essai consiste à déterminer par pesée la masse d'un corps d'épreuve sec et sa masse lorsqu'il est saturé en eau.

$$s(\%) = \frac{m_{sat} - m_{sec}}{m_{sec}} \times 100$$

Où : m_{sat} : masse de l'éprouvette saturée ; m_{sec} : masse de l'éprouvette séchée à 105 °C ; $\varepsilon (\%)$: Porosité à l'eau (Porosité en poids)

Les éprouvettes ont été confectionnées et séchées à l'air pendant 28 jours puis immergées totalement dans l'eau pour une durée de 24 heures (m_{sat}). A la fin elles sont chauffées dans une étuve électrique à 105°C pendant 24 heures. La masse de l'éprouvette séchée (m_{sec}) est alors déterminée par simple pesée.

II- 4.4.2 La durabilité ou mesure de perméabilité à l'eau : Ceci concerne le déplacement d'un fluide sous l'effet d'une pression et dépend de la taille des espaces poreux dans lesquels s'écoule le fluide. Son principe consiste à appliquer de l'eau sous une pression de 4,5 à 5bars sur la surface du béton durci. Ensuite, on pèse les éprouvettes après leur saturation totale pour déterminer la quantité d'eau absorbée et puis enregistre le temps.

Le dispositif d'essai (figure III.20 et III.21) doit permettre de placer l'éprouvette, de dimensions données, de telle façon que la pression d'eau peut s'exercer sur la zone d'essai, et de lire en continu la valeur de la pression. Un exemple d'appareillage est présenté dans la figure suivante. L'éprouvette doit être de forme cubique, cylindrique ou prismatique. La dimension de l'arête ou du diamètre ne doit pas être inférieure à 150 mm.



Figure II.20 : Perméabilimètre à l'eau.



Figure II.21 : Essais de perméabilité à l'eau

Le mode opératoire est défini comme suit:

- ✓ Préparation des éprouvettes : la surface de l'éprouvette qui reçoit la pression d'eau doit être rendue rugueuse à l'aide d'une brosse métallique, immédiatement après le démoulage.
- ✓ Application de la pression d'eau : l'essai doit être pratiqué sur des éprouvettes âgées de 28 jours au moins. Ne pas appliquer la pression d'eau sur la surface d'une éprouvette arasée à la

truelle. Placer l'éprouvette dans le dispositif d'essai et appliquer une pression d'eau de 500 ± 50 K Pa. Au cours des essais, observer régulièrement l'apparence des surfaces de l'éprouvette d'essai non exposées à la pression d'eau pour noter l'éventuelle présence d'eau. En cas de fuite, s'interroger sur la validité de l'essai et consigner l'événement.

II-5 Méthode des Plan d'Expériences

II-5.1 Introduction : Comment modéliser au mieux un phénomène pour lequel on ne possède pas ou peu d'information et dont la mesure est coûteuse, soit en temps, soit en argent? Ce genre de question se pose souvent dans les sciences expérimentales et le milieu industriel. Formalisés par J. Kiefer et J. Wolfowitz. Les plans d'expériences optimaux ont ouvert la voie à la résolution de ce problème. Cependant, cette approche est longtemps restée limitée à des modèles linéaires dans leurs paramètres et dont la structure était supposée connue.

Les plans d'expériences sont issus de méthodes mathématiques et statistiques appliquées à l'expérimentation. Les premiers scientifiques à s'être posé le problème de l'organisation des essais sont des agronomes. Ils avaient en effet beaucoup de paramètres à étudier et n'avaient pas la possibilité de multiplier le nombre d'expériences. De plus, la durée des expériences constituait une contrainte supplémentaire forte. C'est Fisher, qui, pour la première fois en 1925, proposa une méthode avec laquelle on étudiait plusieurs facteurs à la fois. Cette méthode fut reprise puis développée par des statisticiens et des mathématiciens qui dénièrent des tables d'expériences permettant de réduire considérablement le nombre d'expériences à effectuer sans diminuer la pertinence de la campagne d'essais. La théorie de l'optimalité en plans d'expériences se fonde historiquement dans le cadre du modèle linéaire - régression et analyse de la variance - et débute avec les travaux de Kiefer (1959, 1961, 1974), Kiefer et Wolfowitz (1959, 1960), Fedorov, (1969, 1972), Wynn (1970), sans oublier l'article pionnier et particulièrement pédagogique de Box et Lucas (1959). Au cours de ces dernières années, cette méthodologie, du fait de la pertinence des informations apportées, s'est développée dans la plupart des secteurs d'activités.

II-5.2 Etapes d'étude par les plans d'expériences: La figure II.22 illustre bien un processus d'acquisition des connaissances dans une vue plus large, que les expériences soit expérimentales ou numériques, comme cela se produit lors de l'analyse de phénomènes demandant de grandes ressources en terme de puissance de calcul.

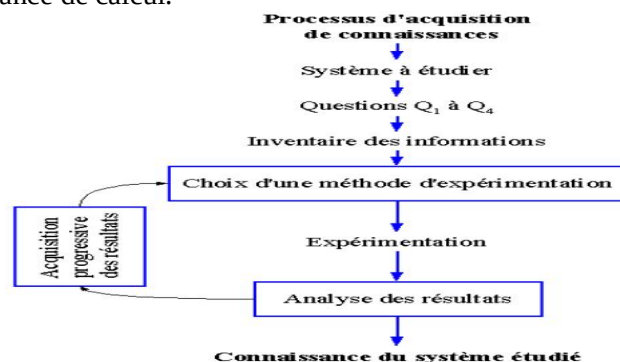


Figure II.22 : Processus d'acquisition des connaissances

Les concepts généraux des plans d'expériences ainsi que les principales notions théoriques nécessaires à la compréhension et à l'interprétation des résultats d'analyses de régression linéaire, simple et multiple, sont donnés en détaille dans l'annexe.

II-6 Résultats et interprétations

On présente dans cette partie les résultats obtenus des essais des différents hydrofuges, chaque cas étudié est interprété.

II-6.1 Discussion :

Pour que l'adjuvant hydrofuge soit conforme aux normes et aux exigences des industriels et des marchés, il doit présenter les caractéristiques suivantes :

- Absorption capillaire sous pression de 5 bars: béton adjuvanté < 50% de béton témoin.

- Résistance à la compression : béton adjuvanté / béton témoin $\geq 85\%$.
- Les essais de résistance à la flexion et de porosité sont des essais complémentaires et confirmatifs.

- Critère de la norme NF 934-2 : le pourcentage d'absorption capillaire doit-être $< 50\%$.

II-6.2 Résultats expérimentales :

- Les résultats des essais sur les 18 formules d'adjuvant sont récapitulés dans le tableau II.7.

Si on compare les résultats des essais des bétons adjuvantés pour les dix-huit formules avec la formule témoin on peut conclure que :

- L'addition du l'émulsifiant (E) dans les quatre formules d'hydrofuge à savoir (4, 9, 12 et 18), provoque une augmentation remarquable de capillarité du béton adjuvanté et une diminution des résistances mécanique de ce dernier. Ceci est nuisible aux propriétés des bétons.
- Une amélioration acceptable est remarquée dans les propriétés des bétons adjuvantés par la formule d'hydrofuge N°13; avec une diminution de près de 46% de capillarité et une augmentation des résistances à la compression (R_c) de 23% et à la flexion (R_f) de 10%.

Tableau II.7: Plan d'expérimentation et résultats des essais.

N° Essais	A	B	[B]	C	[C]	D	E	Capillarité (gr/h.cm ²)	R_f (Mpa)	R_c (Mpa)	Porosité (%)
1	20	20	10	20	90	20	0	0,41	4,34	10,77	10,09
2	20	20	10	20	95	0	0	0,35	*	*	*
3	20	10	10	0	0	0	0	0,75	*	*	*
4	20	10	10	0	0	20	1	0,81	*	*	*
5	20	10	10	0	0	20	0	1,35	*	*	*
6	20	10	10	0	0	120	0	0,44	*	*	*
7	20	10	10	5	95	120	0	1,53	3,6	7	10,19
8	10	5	10	5	50	60	0	2,35	4,29	6,6	9,45
9	17,2	5	5	5	95	44	1	2,84	3,8	8,86	9,72
10	17,2	5	5	5	95	20	0	2,44	*	*	*
11	30	5	15	10	50	115	0	0,9	3,73	10,63	9,89
12	30	5	15	10	50	100	1,7	3,51	3,79	8,54	10,3
13	20	11	10	10	80	40	0	0,22	5,53	11,41	9,61
14	30	0	0	10	50	20	0	2,8	*	*	*
15	30	0	0	5	95	20	0	2,62	*	*	*
16	30	20	5	5	80	40	0	2,49	3,78	10,26	9,47
17	32,5	0	0	20	90	20	0	0,7	3,85	9,19	9,06
18	32,5	0	0	20	90	40	1,4	2,5	4,21	11,78	8,94

Remarque : cette notation (*) concerne les résultats manquants suite à la limitation de l'appareillage.

II-6.2.1 Optimisation (plan optimal) :

Le but est de chercher à optimiser la formule d'adjuvant hydrofuge à l'aide d'un plan d'expérience qui est le plan D-optimal, ce dernier a été choisi pour répondre à des exigences particulières à savoir diminuer le nombre des essais des plans classiques, adapter le plan aux contraintes expérimentales, proposer un plan pour un nombre d'essais donnés, réparer des plans mal conçus, diminuer le nombre d'essais des plans contenant des facteurs de mélanges et des facteurs de processus, etc.

II-6.2.2 Mise en place du plan d'expériences (de la 1^{ère} à la 4^{ème} étape) : il est bon de rappeler que le plan d'expériences nous permet: une acquisition progressive des connaissances, réduire le nombre d'expériences et enfin obtenir une meilleure précision sur les résultats.

1^{ère} étape: Définition de l'objectif et des moyens : pour une bonne optimisation de la formulation d'un adjuvant hydrofuge, on devra prendre en considération les propriétés ci-dessous en se basant

surtout sur les deux dernières ; à savoir **la capillarité (à minimiser), la porosité (à minimiser), la résistance à la compression (à maximiser) et la résistance à la flexion (à maximiser).**

2^{ème} étape : Synthèse du savoir-faire (sélectionner les paramètres) : Après avoir identifié les réponses plusieurs étapes s'avèrent nécessaires :

- Recenser les facteurs pouvant influencer les caractéristiques étudiées (tableau II.8).
- Sélectionner les paramètres à priori les plus influents.
- les niveaux (nombre et valeurs) du domaine d'étude pour chacun des facteurs.

Tableau II.8: Tableau récapitulatif des facteurs contrôlés choisis et leurs niveaux

Les facteurs	Intervention dans le plan	Valeurs des niveaux
A : (Huile)	5 niveaux	10 ; 17,2 ; 20 ; 30 ; 32,5
B : (NaOH)	5 niveaux	0 ; 5 ; 10 ; 11 ; 20
[B] : [NaOH]	4 niveaux	0 ; 5 ; 10 ; 15
C : (Ethanol)	4 niveaux	0 ; 5 ; 10 ; 20
[C] : [Ethanol]	5 niveaux	0 ; 50 ; 90 ; 80 ; 95
D : (Eau)	8 niveaux	0 ; 20 ; 40 ; 44 ; 60 ; 100 ; 115 ; 120
E : (Emulsifiant)	4 niveaux	0 ; 1 ; 1,4 ; 1,7

3^{ème} étape : Choix d'un modèle

Le modèle polynomial pour la capillarité est d'ordre 2 sans interaction :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_7X_7 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + \dots + b_{77}X_7^2$$

Le modèle polynomial pour la porosité est d'ordre 1. Il est de la forme :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_7X_7 + \sum_{i,j=1}^7 b_{ij}X_iX_j + \sum_{i,j,k=1}^7 b_{ijk}X_iX_jX_k + \dots$$

Le modèle polynomial pour la résistance à la compression est d'ordre 1:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_7X_7 + \sum_{i,j=1}^7 b_{ij}X_iX_j$$

Le modèle polynomial pour la résistance à la flexion est d'ordre 2 sans interaction :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_7X_7 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + \dots + b_{77}X_7^2$$

4^{ème} étape : Construction du plan : Dans cette étape nous utilisons une table (matrice) servant à construire des plans d'expériences. La table est un outil mathématique pur qui se présente sous la forme d'un tableau matriciel (tableau II.7) ; les colonnes sont associées aux facteurs testés et chaque ligne correspond à un essai à réaliser et donne les niveaux à tester des différents facteurs.

II-6.3 Analyse et interprétation des résultats :

II-6.3.1 Graphes d'adéquation des modèles :

La construction du graphe d'adéquation du modèle repose sur un nuage de points qui matérialise en abscisse la variation de la réponse calculée à partir du modèle prédit et en ordonnée la variation de la réponse mesurée (Figure II.23). La représentation de la première bissectrice permet de porter visuellement un jugement sur l'alignement des points. Plus le nuage de points est proche de la première bissectrice, plus le modèle décrit convenablement la variation des résultats d'essais.

On constate que :

- La valeur de R^2 indique que 96%, 100%, 100% de la variabilité de y est "expliquée" par celle du modèle pour la capillarité, porosité et la résistance à la compression respectivement, on conclut que la dispersion est bien pour le première et excellente pour les deux derniers.
- Cet aspect est renforcé par la faible valeur de $\hat{\sigma}$ (RMSE), l'estimation de la variance expérimentale, spécialement pour la porosité.
- Dans les trois cas l'intervalle de confiance coupe la ligne horizontale de la moyenne des réponses (ligne bleue), on dit alors que les modèles sont significatifs.

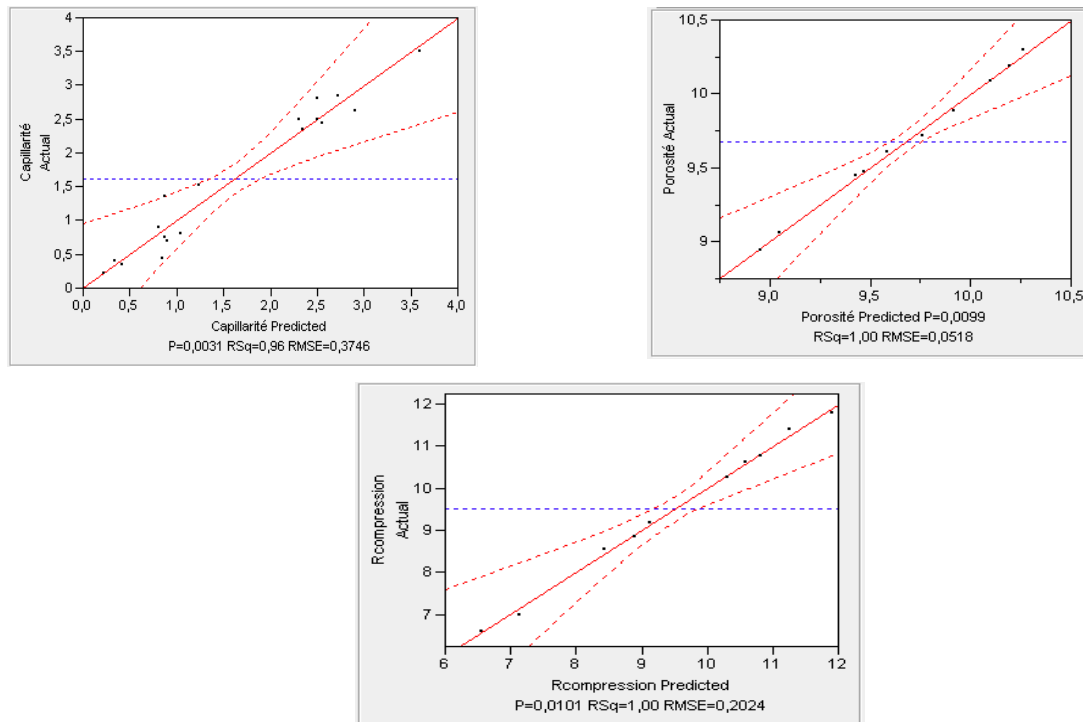


Figure II.23: Graphes d'adéquation des modèles, avec : RMSE : Root Mean Square Error ($\hat{\sigma}$); P : Probabilité ($Prob>F$); RSq : R Square (R^2): Coefficient de détermination.

II-6.3.2 Analyse statistique :

- Analyse de variance :

Tableau II.9: Tables ANOVA superposé

	Source	Dl	Somme de carrés	Carré moyen	F Ratio
Capillarité	Modèle	11	18,6344809	1,69404372	12,0720134
	Erreur ($\hat{\sigma}$)	6	0,8419691	0,14032818	Prob>F 0,0031145
	C. Total	17	19,47645		
Porosité	Modèle	7	1,88619956	0,26945708	F Ratio 100,535395
	Erreur ($\hat{\sigma}$)	2	0,00536044	0,00268022	Prob>F 0,00988347

	C. Total	9	1,89156		
<i>Résistance à la compression</i>	Modèle	7	28,3191208	4,04558869	F Ratio 98,770249
	Erreur (σ)	2	0,08191918	0,04095959	Prob>F 0,01005896
	C. Total	9	28,40104		

On constate que :

- Les coefficients des modèles p=12, 8 et 8 sont estimés à partir de N=18, 10 et 10 expériences. Les résidus bénéficient de N-p= 6, 2 et 2 degrés de liberté.
- La statistique du test de Fisher est égale à $F = \begin{Bmatrix} 12,0720134 \\ 100,535395 \\ 98,770249 \end{Bmatrix}$; elle comporte 11, 7 et 7 degrés de liberté et le seuil observé correspondant est égale à $\begin{Bmatrix} 0,0031145 \\ 0,00988347 \\ 0,01005896 \end{Bmatrix} < 0,05$. Le test est donc significatif au seuil de 5% pour les trois cas.
- La probabilité Prob>F =0,0031145, cela signifie qu'il y a une chance sur $\frac{1}{0,0031145} = 321$ d'observer des moyennes de traitement aussi différentes que celle obtenus dans l'essai.

- **Estimation des paramètres (Coefficients des modèles):**

Tableau II.10: Estimations des coefficients des modèles

	Paramètres	Effets estimés	Std error	t Ratio	Prob> t
Capillarité	<i>Intercept(b₀)</i>	-0,6452917	0,83971781	-0,77	0,4714
	<i>A (10 ; 32,5)</i>	-1,3045036	0,52082165	-2,50	0,0462
	<i>B (0 ; 20)</i>	-2,5455435	1,21224902	-2,10	0,0805
	<i>[B] (0 ; 15)</i>	1,24295374	0,73638746	1,69	0,1424
	<i>C (0 ; 20)</i>	-0,9701575	0,56510486	-1,72	0,1368
	<i>[C] (0 ; 95)</i>	0,62878751	0,43227477	1,45	0,1960
	<i>D (0 ; 120)</i>	-0,0153852	0,19887239	-0,08	0,9409
	<i>E (0 ; 1,7)</i>	1,39459432	0,24246297	5,75	0,0012
	<i>A²</i>	-1,4524487	1,21890826	-1,19	0,2784
	<i>B²</i>	2,76823881	0,76909835	3,60	0,0114
	<i>C²</i>	0,50242691	0,68663502	0,73	0,4919
	<i>E²</i>	1,51497184	0,4699209	3,22	0,0180

Porosité	Intercept(b₀)	9,72472993	0,04164391	233,52	<0,0001
	A (10 ; 32,5)	0,07327208	0,04267207	1,72	0,2281
	B (0 ; 20)	0,05125735	0,08978493	0,57	0,6257
	C (0 ; 20)	-0,2709598	0,03635014	-7,45	0,0175
	D (0;120)	-0,0669295	0,05596067	-1,20	0,3543
	E (0;1,7)	0,16553249	0,02762364	5,99	0,0267
	A*B*[B]	-0,9940058	0,1248025	-7,96	0,0154
	C*[C]*D	-1,1518413	0,15911133	-7,24	0,0186
R_{Compression}	Intercept(b₀)	5,68438252	0,26127044	21,76	0,0021
	A (10 ; 32,5)	4,78981467	0,28920787	16,56	0,0036
	B (0 ; 20)	0,36389437	0,33342251	1,09	0,3890
	[B] (0 ; 20)	-1,999534	0,36399198	-5,49	0,0316
	D (0 ; 120)	-3,7948964	0,20191605	-18,79	0,0028
	E (0; 1,7)	-1,5612377	0,14167661	-11,02	0,0081
	[B]*[C]	-0,2602175	0,36952124	-0,70	0,5543
	Paramètres	Effets estimés	Std Error	ChiSquare	Prob>Chisq
R_{Flexion}	Intercept(b₀)	5,21267725	0,18422501	43,9521	<0,00001
	A (10 ; 32,5)	1,2921669	0,25906398	12,4928	0,0004
	B (0 ; 20)	1,70518877	0,32965051	13,0174	0,0003
	C (0 ; 20)	-0,3011123	0,17458893	2,6041	0,1066
	D (0 ; 120)	-0,9295335	0,29379318	6,9366	0,0084
	A²	1,61960508	0,41892736	9,1415	0,0025
	B²	-4,2762697	0,84359568	12,7245	0,0004
	C²	2,0444802	0,62494039	7,2767	0,0070
	D²	-1,1704534	0,3975596	6,2421	0,0125

On Note :

- ✓ En gras, les p-valeurs sont $< 5\%$ (les effets correspondants sont significatifs).
- ✓ On utilise la méthode des moindres carrée pour les trois cas premiers (capillarité, porosité et $R_{\text{Compression}}$) et la méthode des modèles linéaires généralisés (Generalized Linear Model) pour le dernier.

Résultats concernant la capillarité :

- On constate que l'élément le plus faible est relatif au facteur (monôme) D.
- On constate aussi que les éléments les plus forts sont relatifs aux facteurs B et B^2 .
- Cependant, dans le même temps, les termes quadratiques ont une importance non négligeable, si on les compare aux termes simples (A, B).
- Les paramètres qui ont des effets significatifs (ceux avec un effet important) sont : A, E, B^2 , E^2 .
- Le paramètre qui influe le plus sur la capillarité est B. Ensuite vient E et A. Pour diminuer la valeur de la capillarité, il faut donc augmenter la valeur de B et A et diminuer la valeur de E.

Résultats concernant la porosité :

- On constate que les éléments les plus faibles sont relatifs aux facteurs A, B et D.
- On constate ainsi que les éléments les plus forts sont relatifs aux facteurs $A*B*[B]$ et $C*[C]*D$.
- Les paramètres ou facteurs qui ont des effets significatifs sont : C, E, $A*B*[B]$ et $C*[C]*D$.
- Le paramètre qui influe le plus sur la porosité est C ensuite vient E.
Pour diminuer la valeur de la porosité, il faut donc augmenter la valeur de C et diminuer la valeur de E.

Résultats concernant la résistance à la compression :

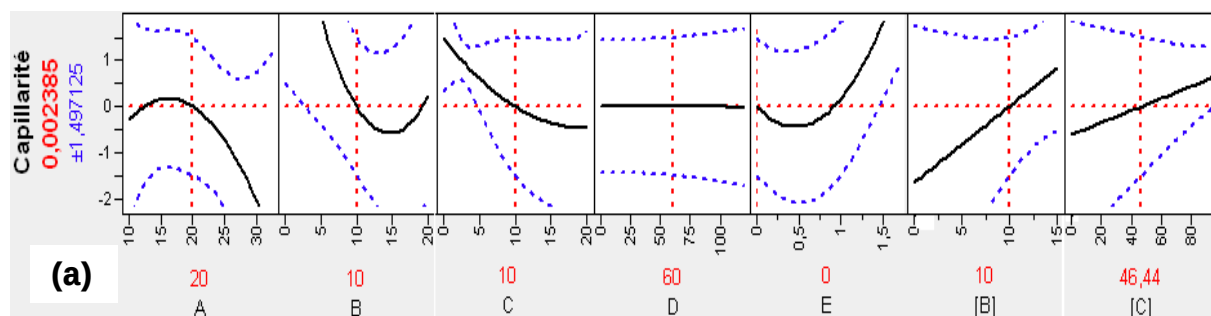
- On constate que les éléments les plus faibles sont relatifs aux facteurs B et $[B]*[C]$.
- On constate ainsi que les éléments les plus forts sont relatifs aux monômes A et D.
- Tous les paramètres ou facteurs sont significatifs à l'exception de B, $[B]*[C]$
- Le paramètre qui influe le plus sur la résistance à la compression est A ensuite vient D. Pour diminuer la valeur de la résistance à la compression il faut donc augmenter la valeur de A et diminuer la valeur de D.

Résultats concernant la résistance à la flexion :

- Les éléments les plus faibles sont relatifs aux facteurs C puis D.
- les éléments les plus forts sont relatifs aux monômes B^2 et C^2 .
- Tous les paramètres (facteurs) sont significatifs à l'exception de C.

NB : Dans les trois premiers cas le facteur E a un effet significatif, mais négatif, parce que contraire aux exigences ; où son addition provoque une augmentation dans la capillarité et la porosité et une diminution dans la résistance de béton adjuvanté.

II-6.3.3 Optimisation : Profils de prévision



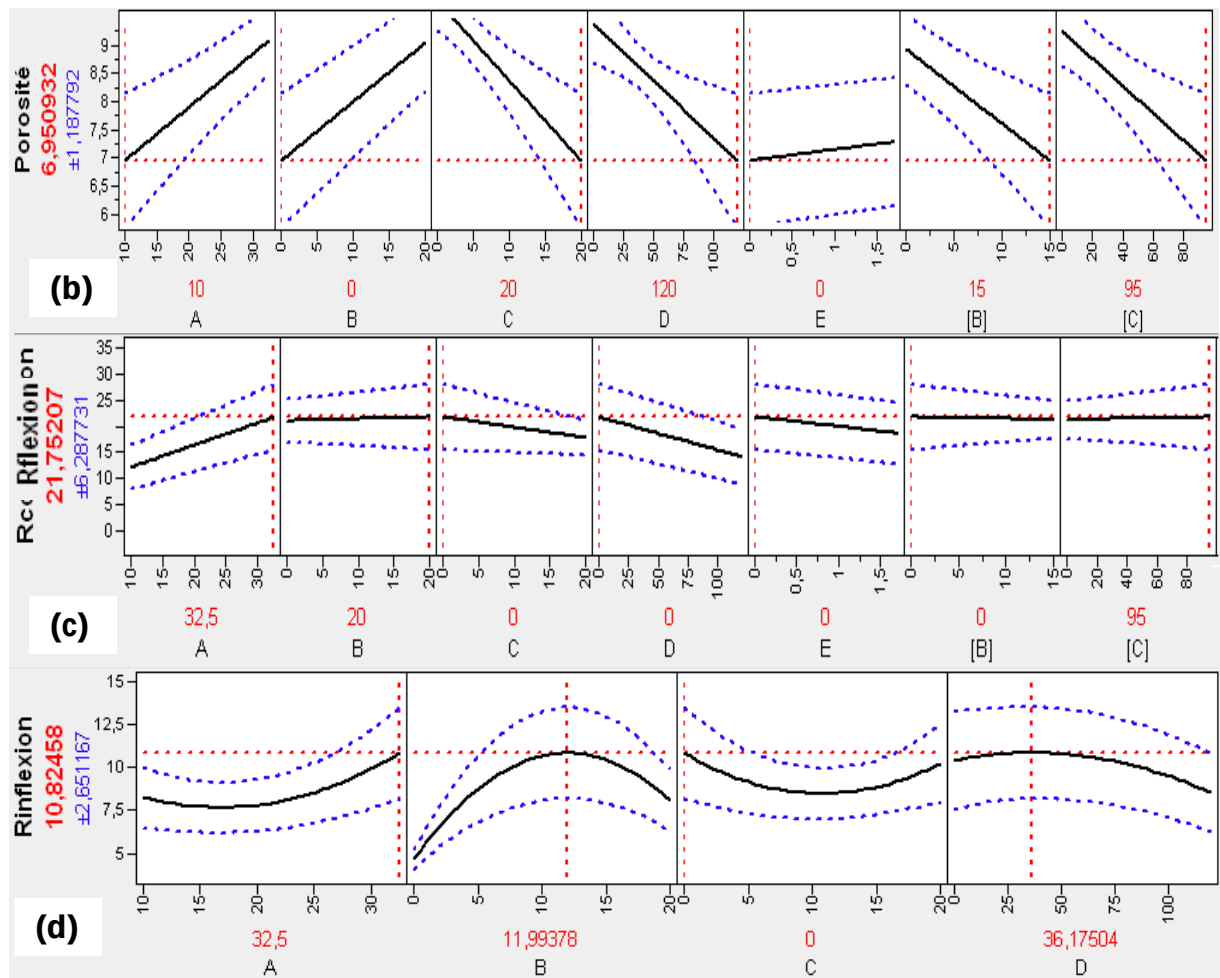


Figure II.24: Graphes des prédites réponses générés par les modèles. (Rouge : valeurs prédites des réponses, Bleu : intervalle de 95% de confiance sur la moyenne de la réponse).

La figure II.24 illustre les graphes prédits de chaque réponse en fonction des effets des facteurs principaux. Ce sont des graphes qui fournissent la coupe de la surface de chaque réponse selon un plan moyen pour chacun des facteurs. On se rend ainsi compte de l'évolution de la réponse lorsque les facteurs passent du niveau bas au niveau haut.

Résultats concernant la capillarité :

- Il apparaît clairement que l'effet des facteurs B et [B] est prépondérant et contraire au facteur D.
- On constate aussi que l'évolution de la capillarité est linéaire pour les trois facteurs [B], [C] et D. Le minimum de capillarité prédite qui est égale à 0,0024 g/h.cm² obtenu pour :

A	B	[B]	C	[C]	D	E
20	10	10	10	46,44	60	0

Résultats concernant la porosité :

- Il apparaît clairement que l'effet des facteurs C et D est dominant et contraire au facteur E.
- On constate que l'évolution de la porosité est linéaire en fonction de 7 facteurs. Le minimum de porosité prédit est égale à 6,95%, obtenu pour :

A	B	[B]	C	[C]	D	E
10	0	15	20	95	120	0

Mais cette formule est inacceptable à cause de la stœchiométrie du mécanisme réactionnelle, (étude des proportions suivant lesquelles les corps se combinent entre eux). Pour cela on change les valeurs

des effets des précédents facteurs prédits par les valeurs obtenues pour la capillarité et on obtient :

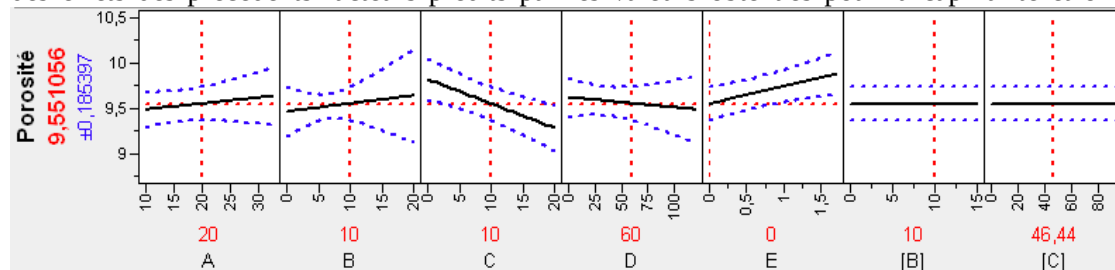


Figure II.25 : Diagramme des effets principaux de porosité.

- La valeur prédite de la porosité est admissible parce que celle-ci est inférieure à 16% du béton témoin.

Résultats concernant la résistance à la compression :

- Il apparaît clairement que l'effet des facteurs A et D est primordial et contraire aux autres facteurs.
- On constate aussi que l'évolution de la résistance à la compression est linéaire et elle est en fonction des 7 facteurs. Le maximum de résistance à la compression prédite qui est égale à 21,75Mpa, est obtenu pour :

A	B	[B]	C	[C]	D	E
32,5	20	0	0	95	0	0

- Le résultat d'optimisation de la résistance à la compression est sans doute miracle mais toujours reste les limites de la stœchiométrie qui forme un obstacle.
- Même chose ici on change les valeurs des effets des précédents facteurs prédits par les valeurs obtenues pour la capillarité et on obtient :

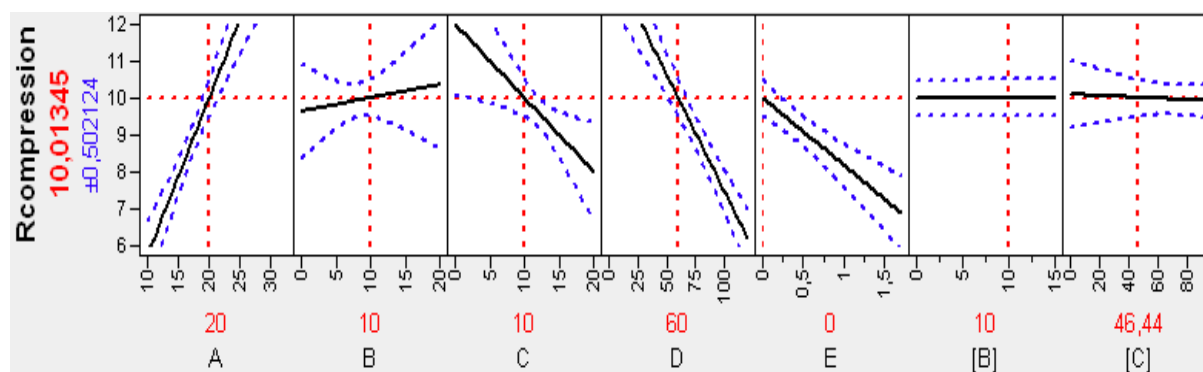


Figure II.26 : Diagramme des effets principaux de résistance à la compression.

- La valeur prédite de la résistance à la compression est supérieure à 8% du béton témoin.

Résultats concernant la résistance à la flexion :

- Il apparaît clairement que l'effet du facteur B est primordial par rapport aux autres facteurs.
- On constate que l'évolution de la résistance à la flexion est quadratique en fonction de tous les facteurs. Le maximum de la résistance à la flexion prédite est égale à 10,82Mpa et est obtenue pour :

A	B	C	D
32,5	12	0	36,17

Mais cette formule est inacceptable à cause de la stœchiométrie du mécanisme réactionnelle. Pour cela on change les valeurs des effets des précédents facteurs prédits par les valeurs obtenues pour la capillarité et on obtient :

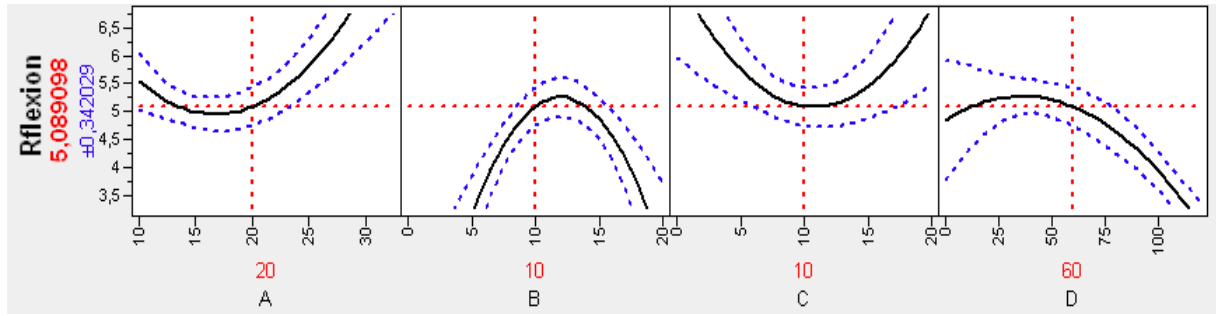


Figure II.27 : Diagramme des effets principaux de résistance à la flexion.

- La valeur prédite de la résistance à la flexion est supérieure à 2 % du béton témoin.

II-6.3.3 Expressions de prévision :

Les modèles mathématiques générés par le logiciel JUMP sont :

Modèle concernant la capillarité :

$$\begin{aligned}
 \text{Capillarité} = & - \underbrace{0.645}_{b_0} - \underbrace{1.304}_{b_1} * \underbrace{\frac{A-21.25}{11.25}}_{x_1} - \underbrace{2.545}_{b_2} * \underbrace{\frac{B-10}{10}}_{x_2} + \underbrace{1.243}_{b_3} * \underbrace{\frac{[B]-7.5}{7.5}}_{x_3} - \underbrace{0.970}_{b_4} \\
 & * \underbrace{\frac{C-10}{10}}_{x_4} + \underbrace{0.629}_{b_5} * \underbrace{\frac{[C]-47.5}{47.5}}_{x_5} - \underbrace{0.015}_{b_6} * \underbrace{\frac{D-60}{60}}_{x_6} - \underbrace{1.394}_{b_7} * \underbrace{\frac{E-0.85}{0.85}}_{x_7} \\
 & - \underbrace{1.452}_{b_{11}} * \underbrace{\left(\frac{A-21.25}{11.25}\right)^2}_{x_1^2} + \underbrace{2.768}_{b_{22}} * \underbrace{\left(\frac{B-10}{10}\right)^2}_{x_2^2} + \underbrace{0.502}_{b_{44}} * \underbrace{\left(\frac{[C]-10}{10}\right)^2}_{x_4^2} + \underbrace{1.515}_{b_{77}} \\
 & * \underbrace{\left(\frac{E-0.85}{0.85}\right)^2}_{x_7^2} + \underbrace{0.14}_{\varepsilon} = +
 \end{aligned}$$

Modèle concernant la porosité :

$$\begin{aligned}
 \text{Porosité} = & \underbrace{9.725}_{b_0} - \underbrace{0.073}_{b_1} * \underbrace{\frac{A-21.25}{11.25}}_{x_1} + \underbrace{0.051}_{b_2} * \underbrace{\frac{B-10}{10}}_{x_2} - \underbrace{0.271}_{b_4} * \underbrace{\frac{C-10}{10}}_{x_4} + \underbrace{0.067}_{b_6} \\
 & * \underbrace{\frac{D-60}{60}}_{x_6} - \underbrace{0.073}_{b_7} * \underbrace{\frac{E-0.85}{0.85}}_{x_7} - \underbrace{0.994}_{b_{123}} * \underbrace{\frac{A-21.25}{11.25}}_{x_1} * \underbrace{\frac{B-10}{10}}_{x_2} * \underbrace{\frac{[B]-7.5}{7.5}}_{x_3} \\
 & - \underbrace{1.152}_{b_{456}} * \underbrace{\frac{C-10}{10}}_{x_4} * \underbrace{\frac{[C]-47.5}{47.5}}_{x_5} * \underbrace{\frac{D-60}{60}}_{x_6} + \underbrace{0.0027}_{\varepsilon}
 \end{aligned}$$

Modèle concernant la résistance à la compression :

$$R_{\text{compression}} = \underbrace{5.684}_{b_0} - \underbrace{4.790}_{b_1} * \underbrace{\frac{A-21.25}{11.25}}_{x_1} + \underbrace{0.364}_{b_2} * \underbrace{\frac{B-10}{10}}_{x_2} - \underbrace{1.999}_{b_4} * \underbrace{\frac{C-10}{10}}_{x_4} + \underbrace{3.795}_{b_6}$$

$$+ \underbrace{\frac{D-60}{60}}_{x_6} - \underbrace{1.561}_{b_7} * \underbrace{\frac{E-0.85}{0.85}}_{x_7} - \underbrace{0.260}_{b_{35}} * \underbrace{\frac{[B]-7.5}{7.5}}_{x_3} * \underbrace{\frac{[C]-47.5}{47.5}}_{x_5} + \underbrace{0.041}_{\varepsilon}$$

Modèle concernant la résistance à la flexion :

$$Y = \underbrace{5.213}_{b_0} + \underbrace{1.292}_{b_1} * \underbrace{\frac{X_1-21.25}{11.25}}_{x_1} + \underbrace{1.705}_{b_2} * \underbrace{\frac{X_2-10}{10}}_{x_2} - \underbrace{0.301}_{b_4} * \underbrace{\frac{X_4-10}{10}}_{x_4} - \underbrace{0.929}_{b_6}$$

$$+ \underbrace{\frac{X_6-60}{60}}_{x_6} + \underbrace{1.620}_{b_{11}} * \underbrace{\left(\frac{X_1-21.25}{11.25}\right)^2}_{x_1^2} - \underbrace{4.276}_{b_{22}} * \underbrace{\left(\frac{X_2-10}{10}\right)^2}_{x_2^2} + \underbrace{2.044}_{b_{44}}$$

$$+ \underbrace{\left(\frac{X_4-10}{10}\right)^2}_{x_4^2} - \underbrace{1.170}_{b_{66}} * \underbrace{\left(\frac{X_6-0.85}{0.85}\right)^2}_{x_6^2} + \underbrace{0.28}_{\varepsilon}$$

Notant que ces modèles sont donnés en coordonnées centrées réduites X_i . Pour X_1 par exemple :

- A est la variable d'origine en unité courante.

- 21.25 est la valeur centrale en unité courante : $(\text{MAX} + \text{MIN})/2 = (32.5 + 10)/2 = 21.25$

- 11.25 est le pas : $(\text{MAX} - \text{MIN})/2 = (32.5 - 10)/2 = 11.25$

On vérifiant la validité de ces modèles par la comparaison entre les réponses de l'étude (mesurées) et les réponses prédites ou par d'autres termes qui sont les résidus.

II-6.4 Estimation des résidus:

Les termes de résidus sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau II.11: Comparaison entre les réponses de l'étude et les réponses prédites

N° essais	Capillarité (gr/h.cm ²)			Porosité (%)			$R_{\text{Compression}}$ (Mpa)			R_{Flexion} (Mpa)		
	Mesuré	Prédit	Résidu	Mesuré	Prédit	Résidu	Mesuré	Prédit	Résidu	Mesuré	Prédit	Résidu
1	0,41	0,344	0,066	10,09	10,10	-0,010	10,77	10,828	-0,058	4,34	4,361	-0,021
2	2,44	2,557	-0,117	---	9,363	---	---	12,254	---	---	3,797	---
3	0,35	0,415	-0,065	---	10,587	---	---	12,084	---	---	4,020	---
4	0,75	0,875	-0,125	---	11,041	---	---	15,892	---	---	7,194	---
5	0,81	1,043	-0,233	---	10,829	---	---	12,791	---	---	7,534	---
6	1,35	0,870	0,480	---	10,634	---	---	14,628	---	---	7,534	---
7	0,44	0,845	-0,405	---	8,603	---	---	8,3029	---	---	5,335	---
8	1,53	1,240	0,290	10,19	10,195	-0,005	7	7,129	-0,129	3,6	3,651	-0,058
9	2,35	2,350	0,000	9,45	9,430	0,020	6,6	6,567	0,033	4,29	4,280	0,010
10	2,84	2,723	0,117	9,72	9,761	-0,041	8,86	8,899	-0,039	3,8	3,862	-0,062
11	0,9	0,808	0,092	9,89	9,916	-0,026	10,63	10,595	0,035	3,73	3,440	0,290
12	3,51	3,601	-0,091	10,30	10,263	0,036	8,54	8,421	0,119	3,79	4,136	-0,346
13	0,22	0,225	-0,005	9,61	9,582	0,028	11,41	11,253	0,156	5,53	5,396	0,133
14	2,8	2,507	0,293	---	9,875	---	---	13,227	---	---	3,661	---

15	2,62	2,902	-0,282	---	8,588	---	---	12,748	---	---	1,977	---
16	2,49	2,501	-0,011	9,47	9,469	0,001	10,26	10,313	-0,053	3,78	3,741	0,039
17	0,7	0,894	-0,194	9,06	9,048	0,012	9,19	9,136	0,054	3,85	3,986	-0,136
18	2,5	2,305	0,195	8,94	8,955	-0,015	11,78	11,896	-0,116	4,21	4,066	0,144

Résidus concernant la capillarité : On constate l'importance remarquable des résidus sur les expériences 6, 8 et 14. Le modèle est donc susceptible de ne pas correspondre correctement à la fonction réelle dans les zones autour de ces points particuliers.

Résidus concernant la porosité : les valeurs des résidus sur toutes les expériences sont négligeables. Le modèle est donc susceptible de correspondre correctement à la fonction réelle.

Résidus concernant la résistance à la compression : On constate aussi l'importance remarquable des résidus sur les expériences 8, 12 et 13. Le modèle est donc susceptible de ne pas correspondre correctement à la fonction réelle dans les zones autour de ces points particuliers.

Résidus concernant la résistance à la flexion : les résidus sur les expériences 12 et 17 sont importants. Le modèle est donc susceptible de ne pas correspondre correctement à la fonction réelle dans les zones autour de ces points particuliers.

II-6.4.1 Validation des résultats : Cette phase consiste à réaliser une série d'essais sous des conditions optimales et de vérifier que l'optimum est bien celui attendu ou en tout cas pas significativement différent. Les essais de validation permettent de vérifier que l'objectif est atteint, ce qui revient à examiner physiquement l'hypothèse de l'additivité des effets de tous les facteurs et leurs interactions. Pour cela on a produit une formule à partir des résultats d'optimisation dont les constituants sont les suivants :

A	B	[B]	C	[C]	D	E
20	10	10	10	46,44	60	0

Après la préparation de la formule optimisée, les essais sont effectués comme expliqués précédemment. Un autre essai d'absorption d'eau par capillarité est effectué afin de confirmer l'efficacité de l'hydrofuge ; cet essai est comme suit :

Les éprouvettes (4×4×16cm) sont immergées dans 5 mm d'eau, la plus grande dimension 16cm étant placée en position verticale. La section immergée (S) correspond alors à 4 × 4 cm. La prise de poids m due à l'absorption d'eau par capillarité est suivie pendant 24 h.

L'absorption d'eau par capillarité est donnée par la relation : $Abs = A \cdot \sqrt{t_w}$ où :

Abs : eau absorbée par unité de surface (g/cm^2) pour une période t ; A : coefficient d'absorption d'eau ($g/(cm^2 \cdot s^{0.5})$) ; t_w : temps en contact avec l'eau (secondes).

Les résultats obtenus sont discutés dans ce qui suit :

II-6.4.2 Pertes de masse: ces résultats sont résumés dans le tableau suivant:

Tableau II.12: Variation de masse du mortier immergé totalement (mesure de porosité)

Réf de l'éprouvette	Masse humide(g)	Moyenne (g)	Masse Sèche(g)	Moyenne (g)	Variation (g)	Moyenne (g)	ρ_{moy} (g/cm^3)	porosité (%)
Témoin	1	540.7	478.2	478,6	62.5	64	1,87	13,37
	2	541.6	475.8		65.8			
	3	545.6	481.8		63.8			
Sika	1	521.1	458.7	460,9	62.4	63,4	1,80	13,75
	2	524.3	460.7		63.6			
	3	527.5	463.4		64.1			

Hydro1	1	487.4	491,9	446.2	451,2	41.2	40,7	1,76	9,02
	2	490.5		451.9		38.6			
	3	497.8		455.6		42.2			

Note : **Témoin** : les éprouvettes de mortier sans hydrofuge (référence) ; **Sika** : les éprouvettes de mortier avec l'hydrofuge Sika (commercial); **Hydro1** : les éprouvettes de mortier avec notre formule optimisée.

D'après les résultats obtenus on constate que :

- ✓ Une diminution remarquable dans la porosité du mortier adjuvanté par l'hydrofuge 1, elle est égale à 32,5% par rapport au mortier témoin.
- ✓ Une diminution dans la densité du mortier adjuvanté par l'hydrofuge 1 par 5,88%.
- ✓ Et une augmentation dans la porosité de mortier adjuvanté par l'hydrofuge « sika ».

II-6.4.3 L'absorption capillaire :

Les résultats obtenus concernant l'absorption capillaire sont présentés dans le graph et l'histogramme suivants avec l'image des trois mortiers testés:

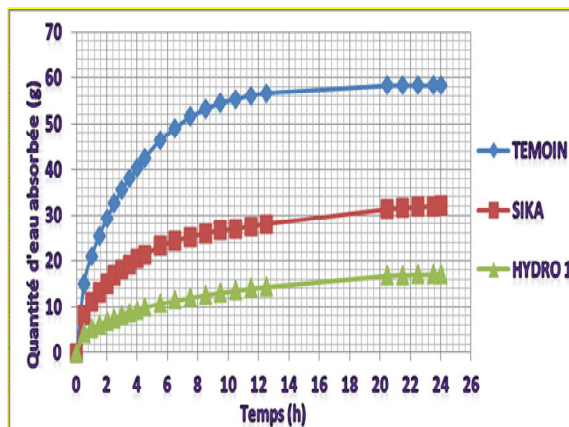


Figure II.28 : L'absorption capillaire d'eau durant 24heures d'immersion partielle (5mm).

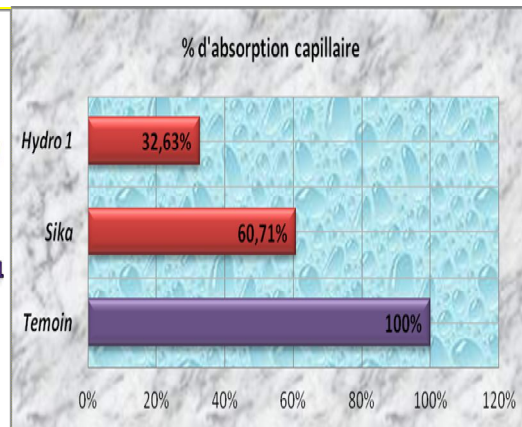


Figure II.29 : L'absorption capillaire d'eau après 24heures d'immersion partielle (5mm).

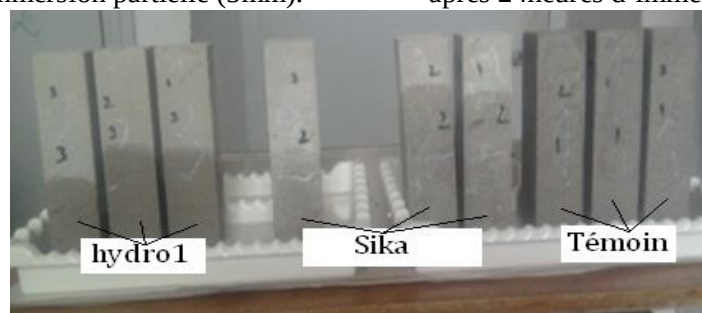


Figure II.30 : Image des éprouvettes des trois mortiers pour les essais d'absorption capillaire.

D'après les résultats obtenus on constate ce qui suit :

- ✓ Un début de saturation de témoin après 14 heures d'immersion partielle.
- ✓ Et une diminution dans la quantité d'eau absorbée par capillarité pour les deux mortiers adjuvanté mais par des degrés différents ; cette diminution est évaluée à 39,3% et 67,4% pour les hydrofuges Sika et l'hydro1 respectivement.

II-6.4.4 La capillarité : Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau II.13: La capillarité des différents bétons

Réf de l'éprouvette	Témoin		Sika		Hydro 1	
	1	2	1	2	1	2
Capillarité (gr/h .cm ²)	0.432	0.400	0.120	0.105	0.520	0.465
	0.416		0.113		0.492	

NB :

- ✓ Une diminution remarquable dans la capillarité de béton adjuvanté par l'hydrofuge Sika, elle est égale 72,84% par rapport au béton témoin.
- ✓ Une augmentation dans la capillarité de béton adjuvanté par l'hydrofuge 1, elle est égale à 18, 27% par rapport au béton témoin.

II-6.4.5 Résistance à la flexion(R_f) et à la compression(R_c): Les résultats sont résumés comme suit:

Tableau II.14: Résistances des différents mortiers et bétons

Réf de l'éprouvette	Mortiers				Bétons	
		R_f (MPa)		R_c (MPa)		R_c (MPa)
Témoin	1	15.363	16.227	14.873	14.700	11.15
				15.083		12.16
	2	17.091		12.266		
				16.575		13.18
Sika	1	15.412	14.078	11.142	12.619	16.04
				14.796		17.12
	2	12.744		10.750		
				13.790		18.20
Hydro 1	1	9.781	8.916	7.427	9.187	11.14
				6.792		11.53
	2	8.052		6.720		
				7.811		11.92

Les résultats de résistance en flexion sont présentés sur la figure IV.9 pour les différents mortiers :

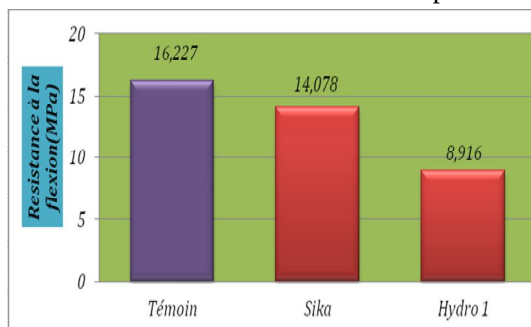


Figure II.31 : Résistances à la flexion

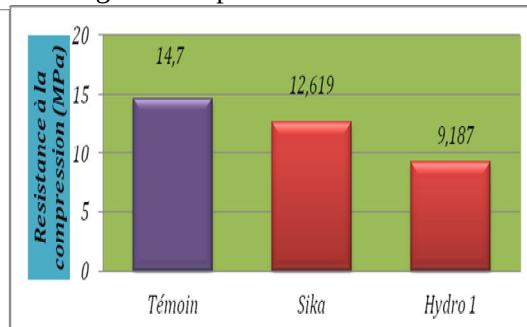


Figure II.32 : Résistances à la compression

- ✓ Il apparaît que la résistance à la flexion diminue pour les deux mortiers adjuvantés, de l'ordre de 13 % pour le dosage en adjuvant Sika et de 45 % pour le dosage en adjuvant hydro 1. L'incorporation de l'adjuvant hydro1 influe de manière néfaste sur la résistance.
- ✓ La résistance à la compression diminue de l'ordre de 14 % dans ce cas pour le dosage en adjuvant Sika, de 37 % pour le dosage en adjuvant hydro 1 par rapport à la résistance du mortier témoin.

- ✓ Nous constatons, par ailleurs, que la résistance en compression varie globalement de manière semblable à la résistance en flexion.

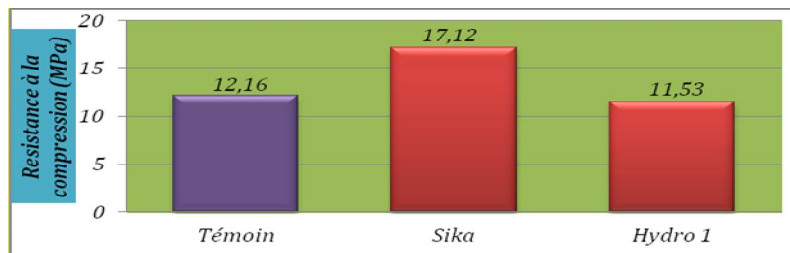


Figure II.33 : Résistances à la compression pour différents bétons, éprouvettes 15 × 15 × 15 cm.

- ✓ La résistance à la compression augmente pour le béton adjuvanté par l'hydrofuge Sika à 41 %.
- ✓ On remarque une faible diminution de résistance pour le béton adjuvanté par hydro 1 de 5 %.

II-7 Discussion et conclusion: D'après les différents tests effectués et les résultats obtenus, l'utilisation de l'adjuvant (hydro1) peut conduire à une diminution remarquable de la porosité pour les mortiers dans les deux cas d'immersion (partielle et totale). Il a été montré que l'adjuvant (hydro1) a un effet négatif sur la capillarité puisque son ajout provoque l'augmentation de cette dernière.

On remarque aussi que l'ajout de l'adjuvant hydro1 influe de manière néfaste sur les résistances des mortiers tandis que leur effet sur le béton est acceptable (R_c béton adjuvanté / R_c béton témoin $\geq 85\%$).

Les résultats montrent aussi que l'adjuvant hydro1 forme des précipités solubles qui donnent des cristaux fragiles qui ne résistent pas aux grandes pressions. Ceci nous permet de conclure que l'hydrofuge (hydro1) est acceptable pour les utilisations dans le domaine des mortiers où il n'existe pas une grande pression comme la chape pour planchers et enduits pour les façades. D'autre part, l'utilisation de l'hydrofuge (hydro1) reste inappropriée pour les bétons qui sont exposés à une grande pression tels que les murs des piscines ou bassins par exemple.

II-8 Amélioration de l'adjuvant hydrofuge (Hydro1):

Afin d'améliorer la formule obtenue de l'hydrofuge (hydro1), on a changé l'alcool utilisé précédemment (l'Ethanol) par un alcool aminé. Ce dernier est très utilisé comme imperméabilisants dans les textiles, comme inhibiteurs de corrosion, émulsifiants et comme agents de dispersion. Avec ses caractéristiques présentent à nos yeux des avantages qui peuvent améliorer l'imperméabilité des bétons, ce qui faisait défaut dans la première formule de l'hydrofuge (hydro1).

Les résultats obtenus après tests avec l'hydrofuge (Hydro1 amélioré) sont présentés dans les tableaux suivants :

- **Pertes de masse:** Les résultats de la perte de masse sont résumés dans le tableau II.15 suivant:

Tableau II.15: Variation de masse du mortier immergé totalement.

(Mesure de porosité)

Réf de l'éprouvette	Masse humide (g)	Moyenne (g)	Masse Sèche (g)	Moyenne (g)	Variation (g)	Moyenne (g)	ρ_{moy} (g/cm ³)	porosité (%)
Témoin	1 540.7	542,6	478.2	478,6	62.5	64	1,87	13,37
	2 541.6		475.8		65.8			
	3 545.6		481.8		63.8			
Sika	1 521.1	524,3	458.7	460,9	62.4	63,4	1,80	13,75
	2 524.3		460.7		63.6			
	3 527.5		463.4		64.1			

Hydro1	1	487.4	491,9	446.2	451,2	41.2	40,7	1,76	9,02
	2	490.5		451.9		38.6			
	3	497.8		455.6		42.2			
Hydro1 Amélioré	1	487.9	488,7	452.5	453,4	35.4	35,3	1,77	7,78
	2	491.3		456.1		35.3			
	3	486.8		451.6		35.2			

D'après ces résultats on constate ce qui suit :

- ✓ Le mortier adjuvanté par (l'hydro 1 amélioré) présente les pertes de masse (porosité) les plus faibles pour les trois dosages en adjuvant, cette porosité est inférieure à 41,81% à celle du témoin.
- ✓ Une diminution dans la densité du mortier adjuvanté par l'hydrofuge (hydro1 amélioré) de près de 5,35%.

- **L'absorption capillaire :** Les résultats obtenus de l'absorption capillaire sont présentés dans le graph et l'histogramme suivants avec l'image des trois mortiers testés:

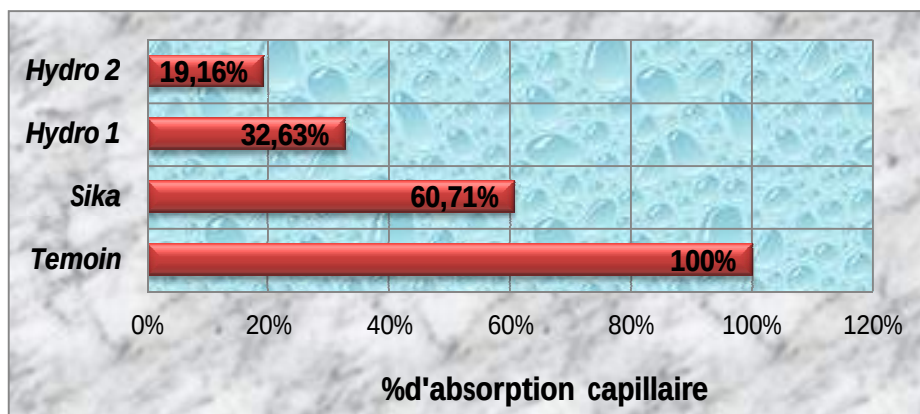
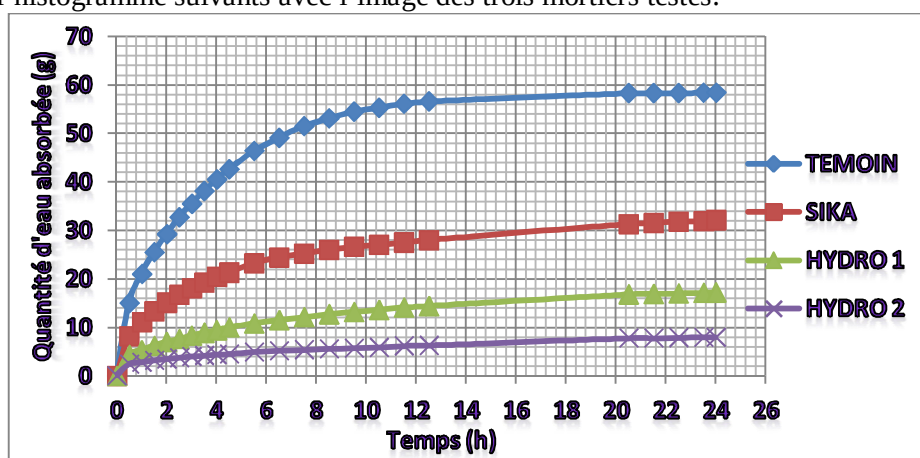


Figure II.34 : L'absorption capillaire d'eau pendant 24heures d'immersion partielle (5mm).

D'après les figures II.34, on constate qu'il ya une diminution remarquable dans l'absorption capillaire pour le mortier adjuvanté par l'hydrofuge (l'hydro 1 amélioré) ; cette diminution est évaluée à 80,8% à celle de témoin.

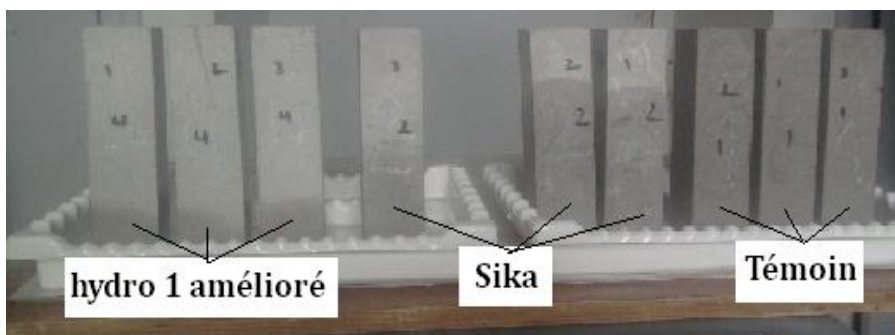


Figure II. 35 : Essai d'absorption capillaire pour différents mortiers.

- **La capillarité:** Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau II.16: La capillarité des différents bétons

Réf de l'éprouvette	Témoin		Sika		Hydro 1		Hydro1 Amélioré	
Capillarité (gr/h .cm ²)	1	2	1	2	1	2	1	2
	0.432	0.400	0.120	0.105	0.520	0.465	0.057	0.051
	0.416		0.113		0.492		0.054	

Tableau IV.11 ::

D'après ces résultats on constate que :

✓ L'utilisation de l'adjuvant (l'hydro 1 amélioré) conduit à une diminution remarquable dans la capillarité, où le béton adjuvanté $\leq 87,02\%$ par rapport à la capillarité du témoin.

- **Résistance à la flexion (R_f) et à la compression (R_c):** Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau II.17: Résistances des différents mortiers et bétons

Réf de l'éprouvette	Mortiers				Bétons	
		R_f (MPa)		R_c (MPa)		R_c (MPa)
Témoin	1	15.363	16.227	14.873	14.700	11.15
				15.083		12.16
	2	17.091		12.266		
				16.575		
Sika	1	15.412	14.078	11.142	12.619	16.04
				14.796		17.12
	2	12.744		10.750		
				13.790		
Hydro 1	1	9.781	8.916	7.427	9.187	11.14
				6.792		11.53
	2	8.052		6.720		
				7.811		
Hydro1 Amélioré	1	10.275	10.72	9.899	9.802	14.69
				10.616		12.72
	2	11.164		9.015		
				9.678		

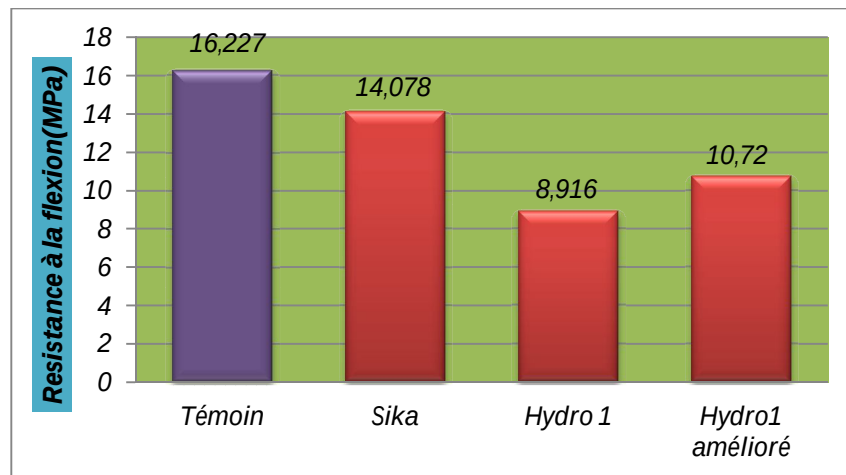


Figure II. 36 : Résistances à la flexion pour différents mortiers, éprouvettes $4 \times 4 \times 16$ cm.

D'après ces résultats on constate que :

- ✓ Une amélioration remarquable dans la résistance à la flexion de mortier adjuvanté par hydro 1 amélioré de l'ordre de 20 %.
- ✓ Une faible amélioration de résistance à la compression de mortier adjuvanté par hydro 1 amélioré de l'ordre de 7%.

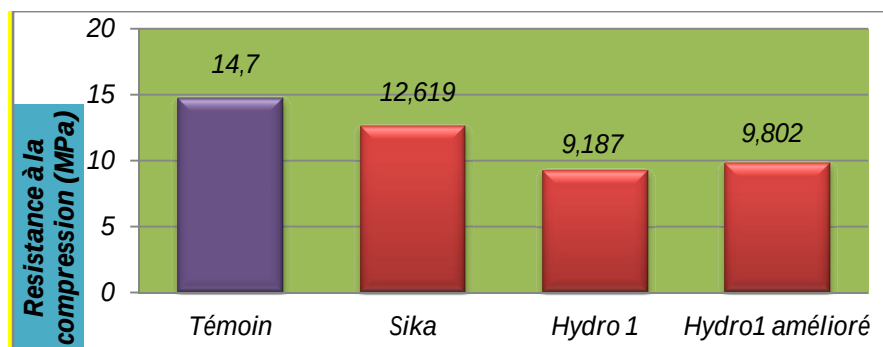


Figure II.37 : Résistances à la compression pour différents mortiers, demi-éprouvettes $4 \times 4 \times 16$ cm.

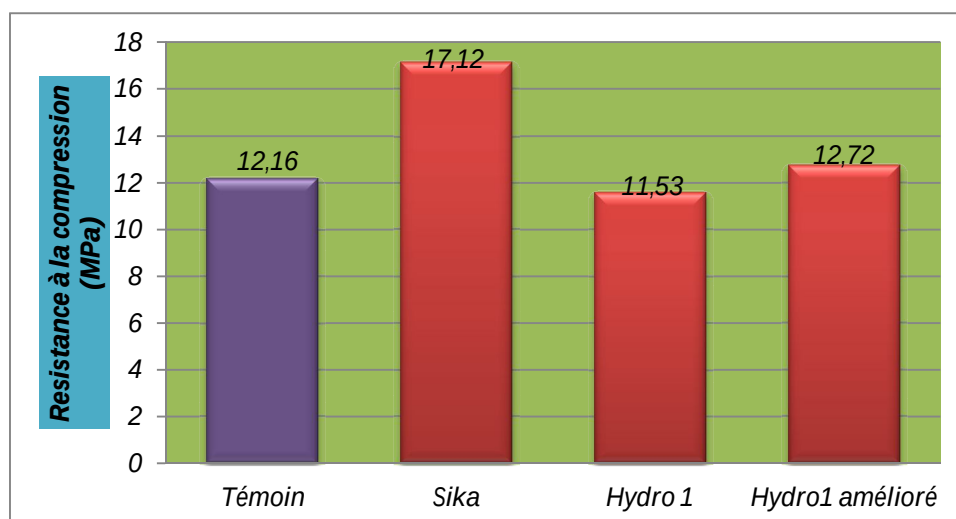


Figure II.38 : Résistances à la compression pour différents bétons, éprouvettes $15 \times 15 \times 15$ cm

✓ La résistance à la compression de béton adjuvanté par hydro 1 amélioré est supérieure à celle du béton témoin. Elle augmente de 5% par rapport à la résistance de béton témoin. Le gain de résistance du dosage de béton par hydro 1 amélioré, par rapport au dosage de béton par hydro 1 non amélioré est de 20%.

II-9 Conclusion:

Ce qu'on peut dire comme conclusion c'est qu'une amélioration remarquable dans les caractéristiques des mortiers et des bétons adjuvantés par hydro 1 amélioré, où le changement de l'alcool éthylique par l'alcool aminé a montré son efficacité. L'influence de l'adjuvant hydrofuge (hydro1 amélioré) sur les propriétés des bétons et des mortiers est clairement démontrée puisque la porosité et la perméabilité sont diminuées et la résistance a augmenté.

L'évolution des résistances à la compression en fonction du type de l'adjuvant est en concordance parfaitement avec l'évolution des résistances à la flexion. L'adjuvant hydrofuge (hydro1 amélioré) modifie la microstructure des hydrates du ciment portland par leur réaction pouzzolanique, ce qui contribue à fractionner d'avantage le réseau des pores capillaires.

CONCLUSION GENERALE

Ce projet qui s'articule autour de deux grands axes, a pour résultats ce qui suit:

AXES 1- FORMULATION D'UNE NOUVELLE EMULSION A BASE D'UN TENSIOACTIF POUR PEINTURE :

- La formulation de nouvelles résines pour peinture en émulsion par substitution ou diminution des solvants organiques (source de pollution) est réalisée par un bon choix d'émulsifiants.
- Plusieurs formulations d'émulsions à différents émulsifiants ou classes de tensioactifs comme la monoglycéride, le polysaccharide et la dextrine, ***ont été élaborés*** à savoir:
 - Formulation d'émulsion à base de polysaccharide
 - Formulation d'émulsion à base de monoglycéride modifiée avec glycol
 - Formulation d'émulsion à base de monoglycéride modifiée avec amidon
- La caractérisation de ces nouvelles formulations a été effectuée par des études Physico-chimique, Rhéologique et de Distribution par Granulométrie LASER. Pour rappel ces nouvelles formulations doivent répondre aux normes, en conservant les qualités principales des peintures à savoir: une bonne stabilité (sans aucune séparation des phases), une viscosité adéquate et doivent aussi être inodore.
- **Les résultats obtenus** peuvent-être résumés comme suit :
 - La présence de la dextrine dans la formulation des émulsions donne un bon résultat concernant l'extrait sec ;
 - Concernant la viscosité, celle de la mono-glycéride et celle de l'émulsion appelée 'ENAP' sont hors normes, tandis que les émulsions avec la dextrine et LORAMA (substance commerciale) ont une viscosité proche de la norme ;
 - Presque toutes les émulsions testées ont une densité proche de la norme, toutefois celle contenant LORAMA donne une bonne densité ;
 - Pour la ***stabilité (test de stabilité durant le temps)***, l'émulsion à base de Dextrine et LORAMA sont satisfaisants, par rapport aux autres émulsions qui ne présentent aucune stabilité.
- D'autres tests plus précis concernant la stabilité des émulsions, à savoir l'Analyse Granulométriques LASER, ont montré que la mono-glycéride ne donne pas une bonne stabilité.
Une modification de la composition d'émulsion ainsi que le dispositif expérimental et son mode opératoire s'avèrent nécessaire.
Pour cela des ***essais supplémentaires*** ont été effectués avec d'autres type de solvant, d'autres type de tensioactif et avec différents pourcentage des matières premières ; le résultat obtenu est que ***la formulation la plus stable est celle à base de résine à 15%, du solvant à 15%, du tensioactif à 10% et de l'eau à 60%.***
- **On peut conclure qu'une formulation optimum d'émulsion a été obtenue, et que celle-ci doit faire l'objet d'essais à l'échelle pratique.**

AXES 2- FORMULATION D'EMULSION COMME ADJUVANT HYDROFUGE:

- Le but de formulation d'adjuvant hydrofuge est d'améliorer l'imperméabilité des matériaux en utilisant des produits naturels locaux biodégradables. Ces produits contiennent des substances hydrophobes qui diminuent la mouillabilité des matériaux et forment ainsi un frein supplémentaire au passage de l'eau. Ceci est possible avec l'utilisation d'un tensioactif dont le rôle est de permettre d'émulsionner le liant dans une quantité d'eau (émulsion eau dans l'huile).
- Des ***formulations préliminaires*** d'un type d'adjuvant à base de produits et matières premières locales disponibles à savoir ***les acides gras***, ont été testés (tests de stabilité d'émulsion et de solubilité dans l'eau). Quelques formules sont avérées stables et soluble dans l'eau. La stabilité a été obtenue après plusieurs essais de concentration et de substitution de

réactifs. Les émulsions stables ont fait l'objet de différents tests (capillarité, porosité, résistance mécanique) sur des éprouvettes de matériaux adjuvantés (béton et mortier).

❖ ***Les premiers résultats obtenus ont servi de bases de données, dans le logiciel de plans d'expériences, et cela pour une formulation optimale de l'adjuvant hydrofuge.***

Donc L'objectif visé est la recherche d'une formulation optimale d'un adjuvant hydrofuge à base de matières premières locales et disponibles destiné à l'étanchéité des matériaux (bétons et mortiers). De ce fait, nous avons cherché dans cette étude à optimiser la formulation d'un adjuvant hydrofuge renfermant essentiellement **quatre constituants principaux : (A : huile, B : NaOH, C : éthanol, D : eau) et le cinquième (E : émulsifiant) qui est considéré comme additif.**

A cette fin, nous avons mis en œuvre un Plan d'Expériences mixte du type plan D-optimal pour étudier l'influence de la variation des proportions des ces cinq composants et de leur concentration sur trois propriétés de matériaux adjuvantés à savoir : *la capillarité, l'indice de porosité et la résistance mécanique.*

Les résultats des essais préliminaires des matériaux adjuvantés pour les dix-huit formules réalisées comparées à une formule témoin Sika (adjuvant commercial) ont montré que l'addition du l'émulsifiant (E) dans certaines formules d'hydrofuge (portant les N°4, 9, 12 et 18), provoque une augmentation marquante de la capillarité du matériau adjuvanté avec une diminution des résistances mécaniques. Cependant une amélioration acceptable est remarquée dans les propriétés des matériaux adjuvantés par la formule d'hydrofuge portant le (N°13); donnant une diminution de près de 46% de capillarité et une augmentation des résistances à la compression de 23% et à la flexion de 10%.

Les données des résultats de *ces essais préliminaires* ont été utilisées et exploitées par un Plan d'Expérience dans le but de trouver une formule assurant à la fois une capillarité et une porosité moindres avec une résistance mécanique acceptable des matériaux adjuvantés. Dans notre cas le plan D-optimal est utilisé et ceci pour répondre à des exigences particulières à savoir diminuer le nombre des essais des plans classiques, adapter le plan aux contraintes expérimentales, proposer un plan pour un nombre d'essais donnés et enfin réparer les plans mal conçus.

Des modèles mathématiques ont été générés par le logiciel de Plan d'Expérience et concernent la *capillarité, la porosité et la résistance mécanique.* **Cette simulation a permis de trouver une formule optimale d'un adjuvant hydrofuge appelé (hydro1).** Celle-ci a été testée sur des matériaux, les premiers résultats et constatations obtenus sont les suivants:

✚ L'utilisation de l'adjuvant (hydro1) peut conduire à une diminution remarquable de la porosité pour les mortiers dans les deux cas d'immersion (partielle et totale).

✚ L'adjuvant (hydro1) a un effet négatif sur la capillarité ; où son addition provoque l'augmentation de cette dernière.

✚ L'incorporation de l'adjuvant (hydro1) influe de manière néfaste sur la résistance à la compression des bétons mais leur effet sur les mortiers est acceptable. Ces résultats sont probablement dus à la formation des précipités solubles avec des cristaux fragiles qui ne résistent pas aux grandes pressions.

✚ ***Donc on peut conclure que l'hydrofuge (hydro1) est acceptable pour les utilisations dans le domaine des mortiers où il n'existe pas une grande pression (comme chape et enduits) mais il est inapproprié pour les bétons qui sont exposés à une grande pression.***

Amélioration de l'adjuvant hydrofuge (Hydro1):

Afin d'améliorer la formule obtenue de l'hydrofuge (hydro1), on a changé *l'alcool* utilisé dans la préparation ce dernier (*l'Éthanol*) par un *alcool aminé*. Ce dernier est beaucoup utilisé comme imperméabilisants dans les textiles, comme inhibiteurs de corrosion, comme émulsifiants et aussi comme agents de dispersion. Ces caractéristiques présentent à nos yeux des avantages qui peuvent améliorer l'imperméabilité des bétons, ce qui faisait défaut dans la première formule de l'hydrofuge (hydro1).

Les résultats obtenus pour le nouveau l'adjuvant **hydro1 amélioré** sont comme suit :

✚ En premier, une amélioration remarquable dans les caractéristiques des mortiers et des bétons adjuvantés par ***l'hydro 1 amélioré***, où le changement de l'alcool éthylique par l'alcool aminé a donné son efficacité.

🏗️ L'influence de l'adjuvant hydrofuge (**hydro1 amélioré**) sur les propriétés des bétons et des mortiers est clairement démontrée : la porosité ainsi que la perméabilité sont diminuées et en plus la résistance est augmentée. On peut conclure donc que l'adjuvant hydrofuge (**hydro1 amélioré**) modifie la microstructure des hydrates du ciment Portland par une réaction pouzzolanique contribuant à fractionner davantage le réseau des pores capillaires.

Pour conclure, la formule optimale à savoir l'adjuvant hydrofuge (hydro1 amélioré) a été retenu et testée avec succès à l'échelle pratique.

Références Bibliographiques

- Acker P, Adam M, Mamillan M, Saulnier J : Caractères du béton, Techniques de l'Ingénieur, traité Construction Doc. C2240, 1998.
- Adam M : Durabilité et pathologie du béton, Béton hydraulique, Techniques de l'Ingénieur, traité Construction C 2 250, 1998.
- ADAMSON (A.W.). – Physical chemistry of surfaces. 5^e éd., Wiley & Sons, New York (1990).
- AFNOR – Recueil de normes françaises : agents de surface, détergents, savons Paris -La Défense (1986). <http://www.afnor.fr>
- Aitcin P.C et Baron J : les adjuvants normalisés pour bétons, les bétons bases et données pour leur formulation, Ed.Eyrolles, 1996.
- Amanda M-G : Nanostructuration de surfaces de silicium pour guider la croissance auto organisée de nanostructures métalliques, Thèse de Doctorat de Université Paris-sud XI, Orsay, France, 2005, 333 pages.
- Arnaud M : L'analyse de données, 2004, 110 pages
- Arnaud G : Régression linéaire, 2010
- Assi N : Introduction aux modèles linéaires généralisés, 2007
- Baâli L : Perméabilité, porosité et résistance mécanique d'un béton à bases des matériaux locaux comme critères de durabilité » Mémoire de magister, Guelma, 2002.
- BECHER (P.). – Emulsions: theory and practice. 2^e éd. Reinhold Publishing Corp., New York (1965).
- Belouadah M : Evaluation des effets secondaires liés à l'incorporation des adjuvants sur les propriétés de durabilité du béton à base de matériaux locaux, Mémoire de magister, M'sila, 2004.
- Bernier G : Formulation des bétons, Techniques de l'Ingénieur, traité Construction Doc C 2 210, 2005.
- Bouseba L : Effets des parois rainurées « Riblets » sur la réduction de trainée turbulente, Mémoire de magister, Guelma, 2008.
- CIMbéton (tome 1) : Les constituants des bétons et des mortiers, 2005, Fiches techniques.
- CIMbéton (tome 2) : Les bétons : formulation, fabrication et mise en œuvre, 2006, Fiches techniques.
- David C : Introduction au modèle linéaire généralisé
- DE Aguiar P.F, Bourguignon B, Khots M.S., Massart D.L, Phan-Tan-Luu R: Tutorial, D-optimal designs, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1995, Vol.30, 199-210.
- François P : Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle et ciments ; Thèse de Doctorat de l'Université de Rouen, France, 2004, 320 pages.
- Frédéric G : Modélisation et optimisation par plans d'expériences d'un moteur à commutations électroniques, Thèse de Doctorat de l'Université de LILLE, France, 1997, 160 pages.
- Génistat Conseils Inc. Montréal, Canada, 2009
- GOGATE (P.R.) et PANDIT (A.B.). – Hydrodynamic cavitation reactors: a state of the art review. Rev. Chem. Eng. 17, n° 1, p. 1-85 (2001).
- Jacques A et Philippe A : Pratique industrielle des plans d'expérience, AFNOR ,1999.
- Jacques G : Les plans d'expériences, Revue MODULAD, 2006.
- Jacques G : Manuel d'utilisation du logiciel JMP.
- Jacques G : Plans d'expériences. Techniques de l'ingénieur, PE 230.
- Jacques G : Modélisation par les plans d'expériences. Techniques de l'ingénieur, R 275.
- Jérôme F : Les plans d'expériences pour le réglage de commandes à base de logique floue, Thèse de Doctorat de l'Université Toulouse, France, 2006, 161 pages.
- Josiane C - Monique Le G : Premiers pas en régression linéaire avec SAS®, Revue MODULAD, 2006

- Kiefer J: Optimal experimental design, Journal of the Royal Statistical Society, 1959, Serie B, Vol.21, 272-319.
- Laurent C : Introduction à la régression, 2005
- Mathieu D ; Phan-Tan-Luu R : Planification d'expériences en formulation : optimisation, Techniques de l'ingénieur J 2 241, 1998.
- MENGUAL (O.), MEUNIER (G.), CAYRÉ (I.), PUECH (K.) et SNABRE (P.). – Turbiscan MA2000: multiple light scattering measure-ment for concentrated emulsion and suspen-sion instability analysis. Talanta, 50, p. 445-456 (1999).
- Nicolas G & Abdelaziz F : Plans d'expérience par comité de modèles neuronaux, France, 6 page.
- Nicot P : Interactions mortier-support : éléments déterminants des performances et de l'adhérence d'un mortier, Thèse de Doctorat de l'Université Toulouse III – Paul Sabatier, Toulouse, France, 2008, 207 pages.
- Ozlem A, Kadri Ulas A, Bahar S , Mùjgan T: Optimization of chemical admixture for concrete on mortar performance tests using mixture experiments, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 104 (2010) 233 –242.
- Poirier J : Analyse de la variance et de la régression. Plans d'expérience. Techniques de l'ingénieur, R260.
- REDDY (S.R.) et FOGLER (H.S.). – Emulsion stability of acoustically formed emulsions. J. Phys. Chem. 84, p. 1570-1575 (1980).
- Roland D, Joël G : Les bétons dans la construction, 2005.
- Ruault G , Maucuit-Lecomte, Vavel A ,BPE, CERIB, Cimbéton, Holcim, Lafarge/P,2006.
- SHINODA (K.). – Principles of solution and solubility. Marcel Dekker, New York (1978).
- SHAW (D.J.). – Colloid and surface chemis-try. 4^e éd., Butterworth-Heinemann, Oxford (1992).
- Stéphane V : Stratégies d'optimisation par la méthode des plans d'expériences et Application aux dispositifs électrotechniques modélisés par éléments finis, Thèse de Doctorat de l'Université de LILLE, France, 2002, 306 pages.
- TROTTIER (R.) et KYE (B.). – Size measure-ment of particles. Dans Kirk-Othmer Encyclo-pedia of Chemical Technology, 4^e éd., éd. Kroschwitz (J.I.), 22, p. 2565-278, J. Wiley & Sons, New York (1997).
- Wynn H.P: Results in the theory and construction of D-optimum experimental designs, Journal of the Royal Statistical Society, 1972, Serie B, Vol.34, 133-147.
- Xianming S , Zhengxian Y , Yajun L , Doug C: Strength and corrosion properties of Portland cement mortar and concrete with mineral admixtures, Construction and Building Materials, 25 (2011) 3245–3256.
- ZHOU (G.) et KRESTA (S.M.). – Correlation of mean drop size and minimum drop size with the turbulence energy dissipation and the flow in an agitated tank. Chem. Eng. Sci., 53, n° 11, p. 2063-2079 (1998).

ANNEXE

AI- Concepts généraux:

AI-1 Notion d'espace ou domaine expérimental: Pour optimiser un procédé, on s'intéresse généralement à plusieurs grandeurs qu'il est essentiel d'introduire :

- La **réponse** qui est la valeur de la caractéristique mesurée au terme de chaque essai pour connaître l'effet des niveaux des facteurs testés.
- Les **variables** qui agissent directement sur le procédé sont appelées facteurs. On distingue deux catégories de facteurs : 1- **facteurs contrôlés** ou internes ; 2- **facteurs bruits** ou externes que l'on subit (Figure AI.1). Chaque facteur peut être continu ou discret. Les valeurs données à un facteur contrôlé au cours des différents essais sont quantifiées de **niveaux** (Figure AI.2).

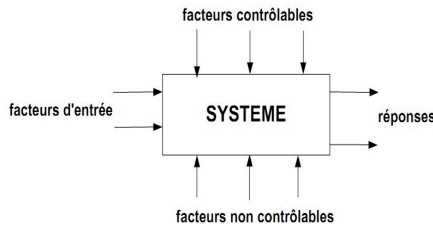


Figure AI.1: Différents facteurs d'un système

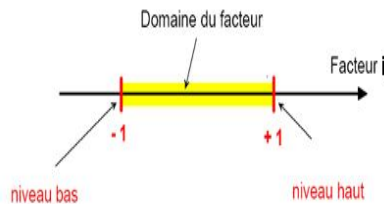


Figure AI.2: Domaine de variation d'un facteur

- S'il y a un second facteur, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. On définit, comme pour le premier facteur, son niveau haut, son niveau bas et son domaine de variation. Ce second axe est disposé orthogonalement au premier. On obtient ainsi un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions. Cet espace est appelé *l'espace expérimental* (Figure AI.3).
- Le niveau x_1 du facteur 1 et le niveau x_2 du facteur 2 peuvent être considérés comme les coordonnées d'un point de l'espace expérimental (Figure AI.4). Une expérience donnée est alors représentée par un point dans ce système d'axes. Un plan d'expériences est représenté par un ensemble de points expérimentaux.

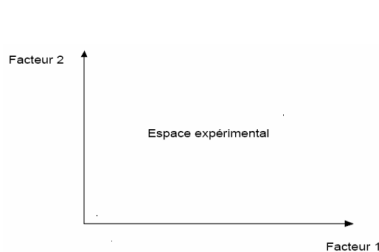


Figure AI.3: Espace expérimental

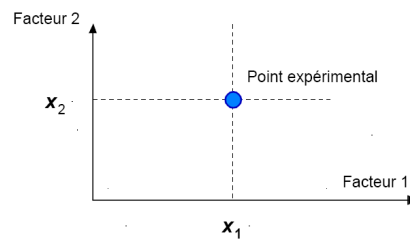


Figure AI.4: Niveaux des facteurs définissant des points expérimentaux dans l'espace expérimental

–Le regroupement des domaines des facteurs définit le «*domaine d'étude*». Ce domaine d'étude est la zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais. Une étude, c'est-à-dire plusieurs expériences bien définies, est représentée par des points répartis dans le domaine d'étude (Figure AI.5). Cette façon de représenter une expérimentation par des points dans un espace cartésien est une représentation géométrique de l'étude.

– Un facteur a un **effet** sur une caractéristique à optimiser si un changement de son niveau la modifie significativement.

– Il y a **interaction** entre deux facteurs lorsque l'effet de l'un dépend du niveau de l'autre.

AI-2 Coordonnées centrées réduites : lorsque l'on attribue la valeur -1 au niveau bas et la valeur $+1$ au niveau haut, on effectue deux modifications importantes : On change l'unité de mesure et on déplace l'origine des mesures. Ces deux modifications entraînent l'introduction de nouvelles variables que l'on appelle variables centrées réduites (V.C.R.). Le passage des variables d'origine A aux variables centrées réduites x , et inversement, est donné par la formule suivante (A_0

étant la valeur centrale en unités courantes) : $x = \frac{A - A_0}{pas}$ L'intérêt des V.C.R. est de pouvoir

présenter les plans d'expériences de la même manière quels que soient les domaines expérimentaux retenus et quels que soient les facteurs, ce qui donne une grande généralité de présentation à la théorie des plans d'expériences.

AI-3 Notion de surface de réponse

La représentation géométrique des résultats d'un plan à deux facteurs nécessite un espace à trois dimensions : une pour la réponse, deux pour les facteurs. À chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. À l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse (Figure AI.6).

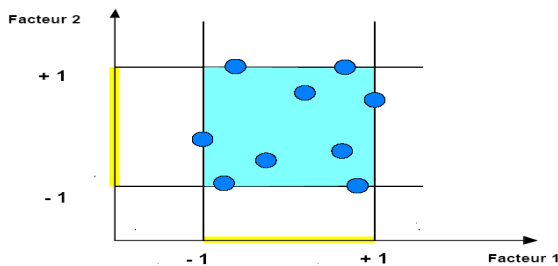


Figure AI.5: Définition du domaine d'étude des par l'expérimentateur

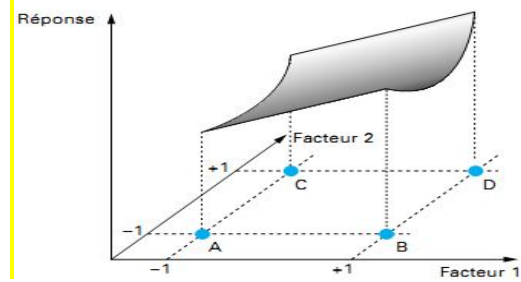


Figure AI.6: Représentation géométrique résultats (surface de réponse)

AI-4 Coordonnées centrées réduites :

Lorsque l'on attribue la valeur -1 au niveau bas et la valeur $+1$ au niveau haut, on effectue deux modifications importantes : on change l'unité de mesure et on déplace l'origine des mesures.

Ces deux modifications entraînent l'introduction de nouvelles variables que l'on appelle variables centrées réduites (V.C.R.) (centrées pour indiquer le changement d'origine et réduites pour signaler la nouvelle unité). Le passage des variables d'origine A aux variables centrées réduites x, et inversement, est donné par la formule suivante (A_0 étant la valeur centrale en unités courantes) :

$$x = \frac{A - A_0}{pas}$$

L'intérêt des V.C.R. est de pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière quels que soient les domaines expérimentaux retenus et quels que soient les facteurs, ce qui donne une grande généralité de présentation à la théorie des plans d'expériences.

AI-5 Notion de surface de réponse :

Les niveaux x_i représentent les coordonnées d'un point expérimental et y est la valeur de la réponse en ce point. On attribue à la réponse un axe orthogonal à l'espace expérimental. La représentation géométrique d'un plan d'expériences et des réponses associées nécessite donc un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. La représentation géométrique des résultats d'un plan à deux facteurs nécessite un espace à trois dimensions : une pour la réponse, deux pour les facteurs. À l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse (figure AI.7).

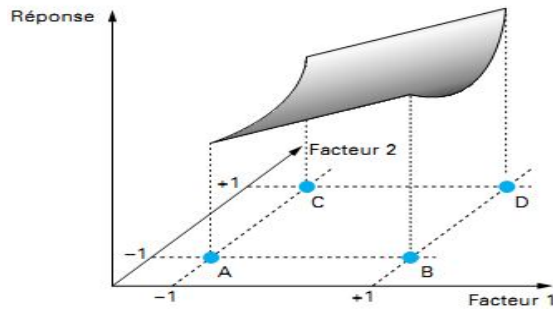


Figure AI.7 – Représentation géométrique des résultats (surface de réponse).

AI-6 Système d'équations

Chaque point expérimental permet d'obtenir une valeur de la réponse modélisée par un polynôme dont les coefficients sont les inconnues et qu'il faut déterminer. A la fin du plan d'expériences, on a un système de n équations (s'il y a n essais) à p inconnues (s'il y a p coefficients dans le modèle choisi a priori). Ce système s'écrit d'une manière simple en notation matricielle : $y = Xa + e$

y : vecteur des réponses ; X : matrice de calcul, ou matrice du modèle ; a : vecteur des coefficients ; e : vecteur des erreurs .

Pour résoudre ce système, on utilise une méthode de régression basée sur le critère des moindres carrés.

$$\hat{a} = (X'X)^{-1}X'y$$

la matrice X' est la matrice transposée de X . De nombreux logiciels exécutent ce calcul et donnent directement les valeurs des coefficients. Deux matrices interviennent constamment dans la théorie des plans d'expériences :

La matrice d'information: $X'X$; La matrice de dispersion: $(X'X)^{-1}$; où la variance de $\hat{a}$ est alors: $V(\hat{a}) = \sigma^2(X'X)^{-1}$

AI-6 Principe de la méthode

Le principe consiste à faire varier simultanément les niveaux d'un ou de plusieurs facteurs (qui sont les variables, discrètes ou continues) à chaque essai, afin de minimiser le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision sur les résultats. On distingue deux grandes catégories de plans d'expériences: 1- Les plans pour étudier (estimer et comparer) les effets des paramètres et

2- Les plans pour régler les paramètres afin d'atteindre un optimum. Afin d'obtenir des informations pertinentes, une démarche méthodologique doit être suivie :

1) Définitions des objectifs et critères, [29]; 2) Définitions des facteurs étudiés et du domaine expérimental ; 3) Construction du plan d'expériences ; 4) Expérimentation ; 5) Analyse des résultats ; 6) Conduite éventuelle d'essais supplémentaires ; 7) Validation des résultats ; 8) Conclusion de l'étude.

AI-7 Avantages des plans d'expériences

Ils apportent une aide précieuse dans la résolution des problèmes d'optimisation tant au niveau de l'analyse que de la détermination de l'optimum. Ils peuvent être résumés comme suit :

1) La méthode fixe immédiatement le minimum de simulations pour obtenir le maximum d'informations ; 2) Etudie simultanément de nombreux paramètres et sélectionne les plus influents ; 3) Plusieurs fonctions réponses peuvent être testées simultanément ; 4) Des paramètres discrets comme continus peuvent être utilisés ; 5) La construction d'une surface de réponses permet d'obtenir une image du phénomène physique ; 6) La réalisation d'une surface de réponses autour de l'optimum informe sur sa sensibilité. En fait, la méthode dirige et conseille le concepteur, lors de la résolution d'un problème d'optimisation.

AI-7 Différents types de plans d'expériences

AI-7.1 Plans factoriels complets à deux niveaux 2^k : Dans ce qui suit, les plans factoriels complets seront expliqués en détail, parce qu'ils constituent la base de tous les autres plans, en commençant par les plans factoriels à deux facteurs. Ils sont les plus simples, ils sont aussi les plus utiles car ils forment la base de tous les débuts d'étude.

La notation 2^k signifie que chacun des k facteurs sera décrit par 2 points expérimentaux. En d'autres termes, si l'on spécifie un plan 2^2 , cela signifie que l'on suppose :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{12}x_1x_2 \quad \text{AI.1}$$

Où les facteurs a_{ij} ont la signification suivante : a_0 est la moyenne des 4 valeurs, soit $y(0,0)$; a_1 est l'effet du facteur 1 ; a_2 est l'effet du facteur 2, soit $\frac{\partial y(0,0)}{\partial x_2}$, a_{12} est la mesure de l'interaction entre les deux facteurs égale à a_{12} correspond à demi-différence de l'effet du facteur j en $i = i^+$ et en $i = i^-$. Cette définition correspond à une approximation de $\frac{\partial^2 y(0,0)}{\partial x_1 \partial x_2}$.

On peut démontrer que pour cette forme de fonction, la position optimale des points de mesure est aux sommets du carré que constitue le domaine expérimental : points A, B, C et D. La figure AI.7 illustre les expériences à réaliser et le domaine d'étude.

De manière à introduire les plans factoriels complets, nous allons traiter l'exemple d'un plan 2^2 , pour lequel on fait varier la température entre 60 et 80°C et la pression entre 1 et 2 bars. On notera alors :

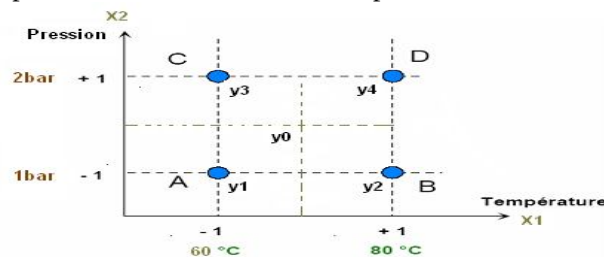


Figure AI.7 : Meilleur emplacement des points expérimentaux

Tableau AI.1 : Matrice d'expériences.

Essais à réaliser		
N° essai	Facteur 1	Facteur 2
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
Domaine d'étude		
Niveau -	60°C	1bar
Niveau +	80°C	2bar

La réalisation du plan d'expérience conduit à donner des valeurs numériques aux termes a_{ij} de l'équation (AI.1). On peut récrire le tableau II.1 sous la forme :

$$\begin{aligned} y_1 &= a_0 - a_1 - a_2 + a_{12} \\ y_2 &= a_0 + a_1 - a_2 - a_{12} \\ y_3 &= a_0 - a_1 + a_2 - a_{12} \\ y_4 &= a_0 + a_1 + a_2 + a_{12} \end{aligned}$$

La résolution de ce système donne la valeur des coefficients :

$$\begin{aligned} \hat{a}_0 &= \frac{1}{4} [y_1 + y_2 + y_3 + y_4] \\ \hat{a}_1 &= \frac{1}{4} [-y_1 + y_2 - y_3 + y_4] \\ \hat{a}_2 &= \frac{1}{4} [-y_1 - y_2 + y_3 + y_4] \\ \hat{a}_{12} &= \frac{1}{4} [y_1 - y_2 - y_3 + y_4] \end{aligned}$$

On remarque que le calcul de l'effet du facteur 1 (a_1) reprend les mêmes signes que la position des points donnée tableau AI.2, le terme de division correspondant au nombre de points de mesure.

Tableau AI.2: Matrice de calcul des effets

N° essai	Moyenne	Facteur 1	Facteur 2	Interaction 1-2
1	+1	-1	-1	+1
2	+1	+1	-1	-1
3	+1	-1	+1	-1
4	+1	+1	+1	+1

Enfin, on définit la notation de Box de la manière suivante : un chiffre gras représente la colonne associée au facteur. Les multiplications terme à terme donne la colonne des signes d'interaction,

par Exemple : $1.1=I$; $1.2 = \begin{pmatrix} +1 \\ -1 \\ -1 \\ +1 \end{pmatrix}$

Remarque : Souvent, les paramètres a_i sont notés E_i , pour « Effets ».

Dans l'exemple précédent, on peut supposer les valeurs de sortie et calculer les différents termes :

Tableau AI.3 : Matrice de calcul des effets.

N° essai	Moyenne	Facteur 1	Facteur 2	Interaction 1-2	Réponses
1	+ 1	- 1	- 1	+ 1	$y_1=60$
2	+ 1	+ 1	- 1	- 1	$y_2=70$
3	+ 1	- 1	+ 1	- 1	$y_3=80$
4	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	$y_4=90$
Effets et interaction	75	5	10	0	
Niveau – Niveau +		60°C 80°C	1bar 2bars		

L'équation correspondant à l'exemple du tableau AI.3 est : $y=75 +5 X_1+10 X_2$.

On peut maintenant généraliser le plan 2^2 en plan 2^k . A priori, le modèle mathématique devrait décrire tous les effets, mais également toutes les interactions, soit :

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{i,j \atop i \neq j}^n a_{ij} X_i X_j + \sum_{i,j,k=1 \atop i \neq j \neq k}^n a_{ijk} X_i X_j X_k + \dots \quad (\text{AI.2})$$

Sous une forme matricielle, on peut écrire également : $y = X a$, avec une matrice carrée a de coté 2^k soit dans l'exemple précédent :

$$\begin{bmatrix} y1 \\ y2 \\ y3 \\ y4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_{12} \end{bmatrix}$$

La matrice X est orthogonale (mais non normée), si bien que $X'X=n I$.

Le vecteur a est donc très facile à calculer : $a = \frac{1}{n} X'y$ (AI.3)

L'interprétation d'un plan factoriel est limitée à la validité du modèle.

AI-7.2 Plans factoriels fractionnaires à deux niveaux 2^{n-q} : permettent d'étudier tous les facteurs mais dont le nombre d'essais est réduit par rapport aux plans factoriels complets.

AI-7.3 Autres plans à deux niveaux : Basés également sur un modèle mathématique du premier degré, pour répondre à des situations particulières :1- Les plans de Koshal ;2- Les plans de Rechtschaffner; 3- Les plans de Plackett et Burman sont les mêmes que ceux de Koshal ; 4- Les Tables de Taguchi et 5- Les plans supersaturés.

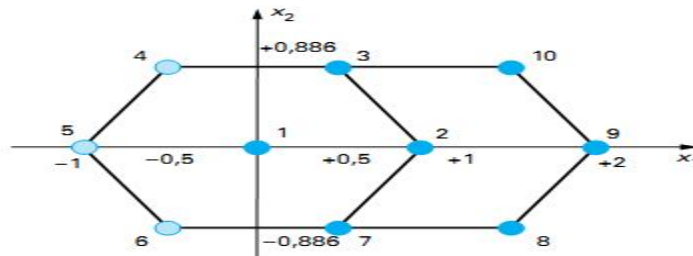
AI-7.4 Plans à plusieurs niveaux : Les plans à deux niveaux sont très utilisés parce qu'ils sont économiques en nombre d'essais. Si par exemple on a deux facteurs à trois niveaux, il faut exécuter 9 essais. On note ce plan 3^2 . En augmentant le nombre de facteurs, le nombre des essais devient plus important. Pour cela, on introduit les plans fractionnaires correspondants qui portent les noms des carrés latins (facteurs à trois niveaux), carrés gréco-latins (facteurs à quatre niveaux), carrés de Youden (facteurs à plus de quatre niveaux).

AI-7.5 plans à niveaux mixtes : Il y a autant de facteurs que l'on veut et chaque facteur prend le nombre de niveaux nécessaires à la bonne exécution de l'étude.

AI-7.6 Plans pour surfaces de réponse : Les plans du second degré ou plans pour surfaces de réponse permettent d'établir des modèles mathématiques du second degré. Ils sont utilisés

pour les variables continues. Ces plans sont utiles à chaque fois que l'on se trouve près d'un maximum ou d'un minimum.

- ✓ **Les plans composites :** Un plan composite est constitué d'un plan factoriel dont les facteurs prennent deux niveaux, au moins un point expérimental situé au centre du domaine d'étude, des points axiaux.
- ✓ **Plans de Doehlert :** La caractéristique principale des plans de Doehlert est d'avoir une répartition uniforme des points expérimentaux dans l'espace expérimental. La figure AI.8 donne la disposition de ces points pour un plan à deux facteurs (essais 1 à 7).



Les points 1 à 7 illustrent un premier plan de Doehlert.
Les trois points 8, 9 et 10 illustrent les expériences supplémentaires.
Les points 2, 7, 8, 9, 10, 3 et 1 illustrent un deuxième plan de Doehlert.

Figure AI.8 : Plan de Doehlert pour deux facteurs

- ✓ **Les plans de Box-Behnken :** Un plan de Box-Behnken est une fraction d'un plan factoriel complet de 3^k qui permet d'estimer un modèle quadratique. Les points expérimentaux sont au milieu des arêtes de chacun des côtés du cube (Figure AI.9).

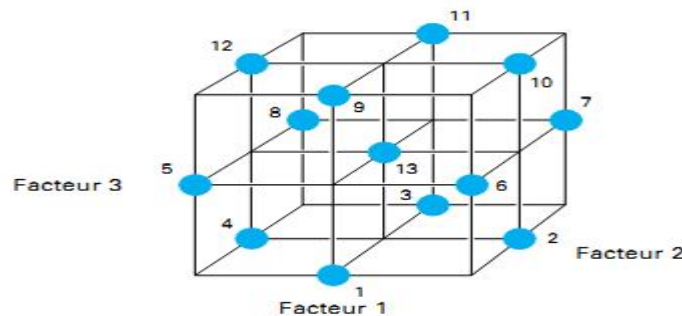


Figure AI.9 : Plan de Box- Behnken pour trois facteurs

AI-7-7 Plans de mélanges : Utilisés seulement lorsque les facteurs d'étude sont les proportions des constituants d'un mélange. Or, ces constituants ne sont pas indépendants les uns des autres. La somme des proportions d'un mélange est toujours égale à 100%. Le pourcentage du dernier constituant est imposé par la somme des pourcentages des premiers composés.

AI-7-8 Plans booléens : Si les facteurs d'étude sont des variables booléennes, c'est-à-dire ne prenant que deux valeurs, il faut trouver la fonction booléenne, ne prenant elle-même que deux valeurs, en fonction des valeurs des variables. Les plans booléens ressemblent aux plans factoriels à deux niveaux mais l'interprétation mathématique est complètement différente puisque la nature des variables est différente.

AI-7-9 Plans pour simulations numériques : Lorsque les expérimentations sont coûteuses, il arrive de plus en plus fréquemment que l'on étudie d'abord les phénomènes à l'aide de simulations numériques. Les calculs sont souvent complexes et nécessitent des temps de calcul très longs. Il est alors avantageux d'organiser les simulations de la même manière que les essais des plans d'expériences. Mais deux particularités des calculs numériques doivent être prises en compte. La première est l'absence d'erreur expérimentale et le second est la complexité des modèles a priori permettant l'interprétation des résultats.

AI-8 Les logiciels de plans d'expériences :

La plupart des logiciels qui traitent des plans d'expériences sont inclus dans des logiciels de statistiques. Depuis peu, un effort considérable a été entrepris par les informaticiens et les statisticiens pour que ces logiciels répondent mieux à l'esprit et aux besoins des expérimentateurs. Parmi ces

logiciels on cite Lumière, Minitab, Modde, Nemrod, RS discover, Statgraphics et le JMP utilisé dans cette étude.

AI-8.1 Introduction au logiciel JMP :

JMP "John's Macintosh Product" est un logiciel initialement développé par [John Sall](#) pour exécuter des analyses de statistiques simples ou complexes. JMP fournit un ensemble d'outils statistiques compréhensibles (Figure II.11), un moyen de mettre en place des expériences et de [contrôle qualité](#) statistique dans un seul paquetage logiciel. Il peut fonctionner avec divers formats de données, tels que les fichiers de texte, les fichiers de [Microsoft Excel](#), les fichiers de données [SAS Institute](#), et les bases de données accessibles en [ODBC](#).

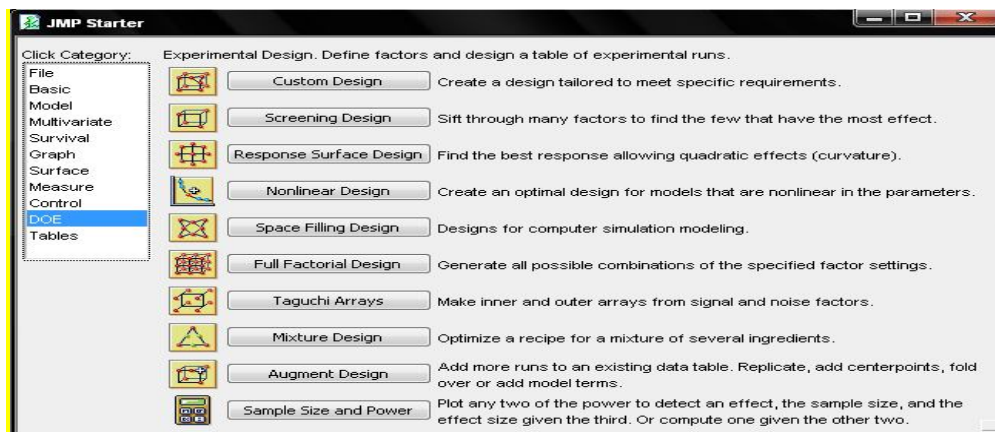


Figure AI.10 : Fenêtre JMP Starter ouverte aux plans d'expériences

- **Plans optimaux (Custom Designs):** Cette rubrique permet de créer un plan conçu pour répondre à des exigences particulières : diminuer le nombre des essais des plans classiques, adapter le plan aux contraintes expérimentales, proposer un plan pour un nombre d'essais donnés, réparer des plans mal conçus, diminuer le nombre d'essais des plans contenant des facteurs de mélanges et des facteurs de processus, etc.
- **Plans de criblage ou plans fractionnaires (Screening Designs):** Ce type de plan permet de découvrir parmi de nombreux facteurs ceux qui ont le plus d'influence.
- **Plans pour surfaces de réponse (Response Surface Designs) :** Ce type de plan permet de découvrir des minimums et maximums, c'est-à-dire des réponses optimales
- **Plans non linéaires (Non linear Designs) :** Ce type de plan permet de construire des plans optimaux pour les modèles mathématiques non linéaires.
- **Plans uniformes (Space Filling Designs):** Ces plans sont spécialement conçus et optimisés pour le passage des simulations numériques en ordinateur.
- **Plans factoriels complets (Full Factorial Designs):** Ces plans comportent toutes les combinaisons possibles des niveaux des facteurs.
- **Tables de Taguchi (Taguchi arrays):** Permet de construire les tableaux intérieure et externe de Taguchi pour les facteurs de signal et les facteurs de bruits.
- **Plans de mélanges (Mixture Designs):** Ces plans sont spécialement conçus pour optimiser l'étude des mélanges composés de plusieurs constituants.
- **Augmentation de plans (Augmented Designs):** Permet d'ajouter de nouveaux essais à une table de données existante : duplication, points centraux, plans complémentaires, plans en étoile. Permet également d'enrichir le modèle mathématique.
- **Taille de l'échantillon et puissance du test (sample size and power):** Permet de calculer, en fonction des caractéristiques (écart-type et risque alpha), les conditions d'un bon échantillonnage : taille de l'échantillon, différence à détecter entre la moyenne et la valeur cible, puissance du teste [49]. Pour tous les plans, il faut définir les réponses, les facteurs, les niveaux. Les modalités d'introduction de ces données sont pratiquement les mêmes pour tous les plans.

AI-8.2 Calculs statistiques effectués par le JMP

Le logiciel JMP utilise plusieurs méthodes de calcul comme la méthode des moindres carrés et la méthode des modèles linéaires généralisés.

AI-8-2.1 Méthode des moindres carrée (Least square method) : Les données $\{(x_i, y_i), i=1, \dots, n\}$ peuvent être représentées par un nuage de n points dans le plan (x, y) , le *diagramme de dispersion*. Le centre de gravité de ce nuage peut se calculer facilement : il s'agit du point de coordonnées :

$(\bar{x}, \bar{y}) = (\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i)$. Rechercher une relation affinée entre les variables X et Y revient à rechercher une droite qui s'a juste le mieux possible à ce nuage de points. Parmi toutes les droites possibles, on retient celle qui jouit d'une propriété remarquable : c'est celle qui rend minimale la **somme des carrés des écarts** des valeurs observées y_i à la droite :

$\hat{y}_i = ax_i + b$. Si ε_i représente cet écart, appelé aussi résidu, le principe des moindres carrés (MC) consiste à choisir les valeurs de a et de b qui minimisent ;

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - (ax_i + b))^2$$

Un calcul montre que ces valeurs, notées $\hat{a}$ et $\hat{b}$, sont égales à
$$\hat{a} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$
 et
$$\hat{b} = \bar{y} - \hat{a}\bar{x}.$$

On exprime souvent $\hat{a}$ au moyen de la variance de X , s_x^2 , et de la covariance des variables aléatoires X et Y , cov_{xy} :

$$\hat{a} = cov_{xy} / s_x^2, \text{ avec } s_x^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \text{ et } cov_{xy} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}).$$

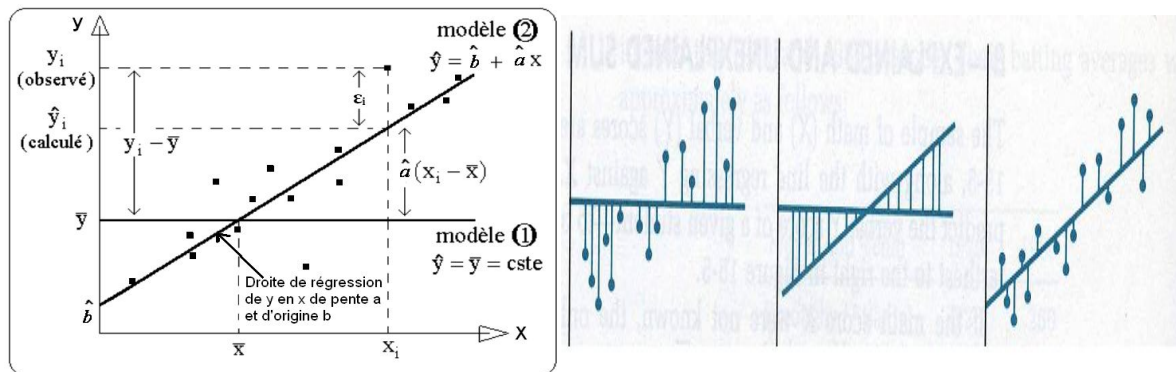


Figure AI.11 : Représentation graphique des termes de l'équation[51] **Figure AI.11 – Illustration de la formule $DT=DA+DR$**

La droite horizontale passe par le centre de gravité du nuage ; la première figure représente la dispersion totale de Y (DT), la seconde la dispersion due à la régression (DR) (elle est nulle si la pente de la droite des moindres carrés est nulle et importante si cette pente est forte) et la troisième est la dispersion autour de la droite, ou dispersion résiduelle(DA) :

A- Evaluation de la qualité de la régression (coefficient de détermination R^2)

$$R^2 = \frac{\text{somme des carrés (mod éle)}}{\text{somme des carrés (C.Total)}} = \frac{SCE}{SCT} = \frac{DR}{DT}$$

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum_{i=1}^n \hat{\varepsilon}_i^2$$

$$\text{SCT} = \text{SCE} + \text{SCR},$$

$$\text{DT} = \text{DR} + \text{DA}$$

Où SCT (respectivement SCE et SCR) représente la somme des carrés totale.

- R^2 proche de 1 : l'approximation du nuage par la droite des moindres carrés est bonne
- R^2 proche de 0 : l'approximation du nuage par la droite des moindres carrés est médiocre
- En pratique, la régression est acceptable lorsque $R^2 \geq (\sqrt{3/2})^2 = 0,75$.

Le coefficient ajusté R_a^2 est

défini par :

$$R_a^2 = 1 - \frac{\text{MOY des carrés (Erreur)}}{\text{MOY des carrés (C.Total)}} = 1 - \frac{\text{SCR}}{\text{SCT}} = 1 - \frac{\text{DA}}{\text{DT}}$$

On considère que l'approximation d'un nuage par sa droite des moindres carrés est de bonne qualité lorsque R^2 est proche de 1 et de médiocre qualité lorsque R^2 est proche de 0. En pratique on estime souvent la régression acceptable lorsque $R^2 \geq (\sqrt{3/2})^2 = 0,75$.

Le coefficient de détermination ajusté R_a^2 est défini par.

$$R_a^2 = 1 - \frac{\text{MOY des carrés (Erreur)}}{\text{MOY des carrés (C.Total)}} = 1 - \frac{\text{SCR}}{\text{SCT}} = 1 - \frac{\text{DA}}{\text{DT}} \quad (\text{AI.4})$$

Avec le logiciel JMP, le coefficient de détermination R^2 est appelé “RSquare”, tandis que le coefficient de détermination ajusté R_a^2 est appelé “RSquare Adj”.

L'Intervalle de confiance (confidence curve) : 1- Si la pente des paramètres estimés est significativement différente de 0, la courbe de confiance coupe la ligne horizontale qui représente la moyenne des réponses (figure AI.12A).

2/ Si le t-test de la pente est bien placée sur la marge de signification, la courbe de confiance aura la ligne horizontale comme asymptote (figure AI.12B).

3/ Si la pente des paramètres estimés n'est pas significativement différente de 0, la courbe de confiance ne coupe pas la ligne horizontale (figure AI.12C).

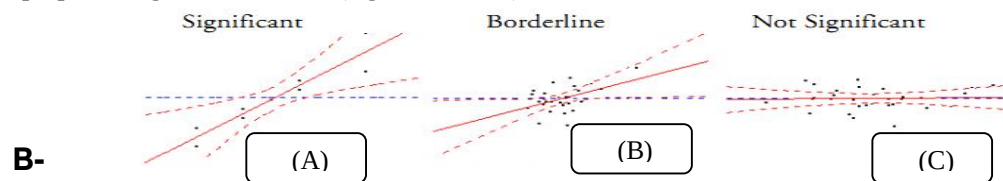


Figure AI.12 : Différents cas de l'intervalle de confiance

La courbe de confiance coupe la ligne horizontale lorsque la probabilité de $F\text{-test} \leq 0.05$ (noté « $\text{prob} > F$ »).

Où :
$$F\text{Ratio}(F\text{test}) = \frac{\text{MOY des carrés (modèle)}}{\text{MOY des carrés (erreur)}}$$

C- Ajustement des modèles : Le modèle polynomial doit satisfaire à des « critères de qualité » suivantes : 1- Valeur de R^2 (coefficient de détermination) ; 2- Ecart-type des estimateurs ; 3- P-valeur : la probabilité de se tromper et 4- l'intervalle de confiance.

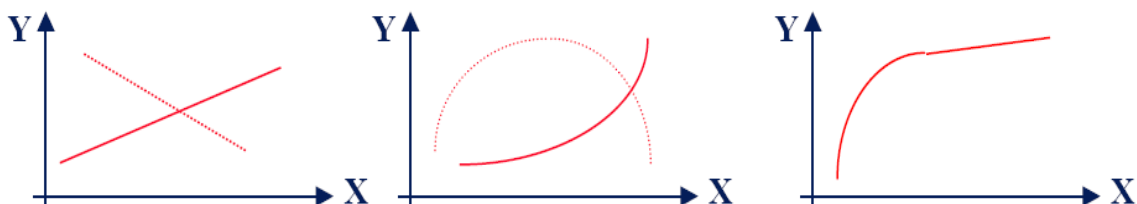
D- Différentes formes des effets :

➤ Principaux effets des facteurs[46].

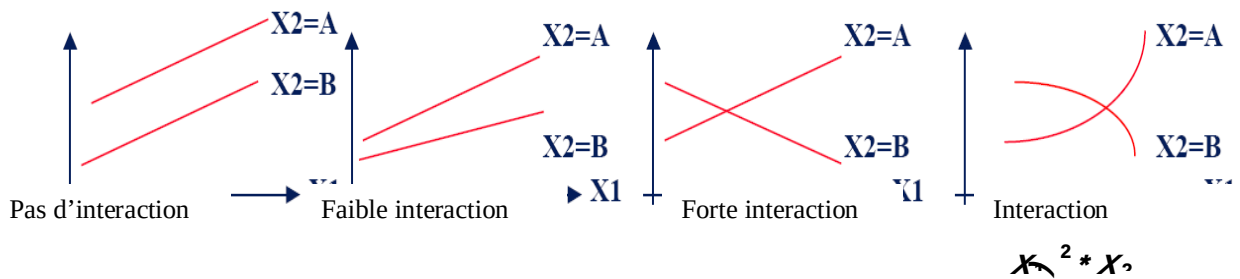
Effets linéaires X

Effets quadratiques X*X

Effet “palier” ln(X)



➤ Effets d'interaction entre facteurs X1 et X2



AI-8-2. 2 Méthode des modèles linéaires généralisés (Generalized Linear Model)

Les modèles linéaires généralisés (GLM) sont une généralisation bien connue de modèle de régression linéaire dans les cas où la réponse est une variable discrète ou que le modèle est différent des modèles linéaires standards. Le modèle linéaire généralisé contient deux éléments fondamentaux. Le premier est le type d'erreur qui suit une loi normale de variance constante. Le second est la fonction de lien : Fonction de lien ("link function"), qui permet de transformer l'espérance de la variable réponse en une combinaison linéaire des paramètres du modèle et une loi des résidus ("error function"), qui représente la composante aléatoire du modèle. Dans le modèle linéaire, la liaison sous la forme $y = ax + b$ est directement cherchée. Dans le modèle linéaire généralisé le but est de prédire la fonction de lien sous la forme : $\text{Log}[p / (1 - p)] = ax + b$ soit : $p = 1 / (1 + e^{-(ax + b)})$. Un modèle linéaire est un modèle linéaire généralisé d'erreur normale et de lien identité.

Les particularités supplémentaires de la nature de la méthode du logiciel JMP sont :

1. Le statistique de probabilité défini les fonctions linéaires des paramètres et les P- valeurs basés sur leurs distribution asymptotique de chi-square.
2. Valeurs estimées, erreurs standard et les limites de confiance pour des contrastes définis pour l'utilisateur et des moindres carrés significatif
3. Présentation graphique des profils pour examiner le modèle.
4. Intervalle de confiance des paramètres du modèle basé sur le profil de la fonction de probabilité.

• **Les modèles de la méthode GLM :**

Trois modèles communément utilisés sont présentés, regroupés avec le modèle classique dans le tableau suivant :

Tableau AI.4 : Transformations principales de GLM [51]

Fonction de lien	Modèle de régression	Composante aléatoire
$\mathbf{x}_i\beta = E(y_i)$	$E(y_i) = \mathbf{x}_i\beta$	Normale
$\mathbf{x}_i\beta = \ln[E(y_i)]$	$E(y_i) = \exp(\mathbf{x}_i\beta)$	Poisson
$\mathbf{x}_i\beta = \text{logit}[E(y_i)]$	$E(y_i) = \frac{\exp(\mathbf{x}_i\beta)}{1 + \exp(\mathbf{x}_i\beta)}$	Binômiale
$\mathbf{x}_i\beta = 1/E(y_i)$	$E(y_i) = 1/\mathbf{x}_i\beta$	Gamma

Pour tester la qualité du modèle, le JMP donne les calculs statistiques suivants :

1. **Différence** : c'est la différence entre la probabilité log du modèle complet et le modèle réduit. Où le modèle réduit est le modèle avec la moyenne (*intercept*) seulement et le modèle complet avec toutes les variables. Le $\text{prob} > \text{chi} - \text{square}$ est analogue à $F - \text{test}$ du modèle entier.

Model	-LogLikelihood	ChiSquare	DF	Prob>Chisq
Difference	41.6030357	83.2061	7	<.0001*
Full	452.44163			
Reduced	494.044666			
Goodness Of Fit Statistic		ChiSquare	DF	Prob>Chisq
Pearson		533.8165	165	<.0001*
Deviance		549.5856	165	<.0001*

2. **Goodness of fit statistic** : les petites valeurs des statistiques indiquent que peut être qu'on a besoin d'ajouter d'autres termes d'ordre supérieur au modèle, ou en changeant la distribution par exemple.

Informations Financières :

5. Annexe financière : Budget et postes de dépenses prévisionnels (exprimés en DA)

<i>Intitulés des postes de dépenses par année</i>	1^{ère}	2^{ème}	Dépenses
Frais de séjour scientifique et de déplacement à l'étranger	/	60 000	/
Frais de séjour scientifique et de déplacement en Algérie	15 000	15 000	/
Frais d'organisation de rencontres scientifiques	/	/	
Honoraires des enquêteurs	/	/	
Honoraires des guides	/	/	
Frais de travaux et de prestations	20 000	60 000	
Matériels et instruments scientifiques	685 000	/	529 339,59
Matériel informatique	/	/	/
Matériels et Produits d'expérience (Petit équipement, etc..)	100 000	40 000	
Mobilier de bureau et de laboratoire	/	/	
Entretien et réparation	40 000	100 000	
Produits chimiques	30 000	10 000	
Produits consommables	20 000	200 000	
Composants électroniques, mécaniques et audio- visuels	40 000	/	36 000
Accessoires et consommables informatiques	20 000	120 000	40 000
Papeterie et fournitures de bureau	15 000	150 000	270 000
Périodiques	/	/	
Ouvrages et documentation scientifiques et techniques	/	/	
Logiciels	40 000	/	32000
Impression et Edition	25 000	50 000	
Affranchissements Postaux	/	/	
Communications téléphoniques, Fax, Internet	/	/	
Droits de douanes, Assurances	/	/	
Carburant	/	/	
TOTAL DES CREDITS OUVERTS :	1 050 000	450 000	
Dépenses et pourcentage			907 339,52
			60,48 %

