

SOMMAIRE

GLOSSAIRES

ACRONYMES ET ABREVIATIONS

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION

Partie 1 : ETUDES BIBLIOGAPHIQUES

Chapitre I : Généralités sur le baume de cajou

Chapitre II : Les différentes méthodes d'extraction du baume de cajou

Chapitre III : Les paramètres qui caractérisent les liquides résineux, les huiles et les graisses

Chapitre IV : Utilisation du baume de cajou

Chapitre V : Le cardanol et les résines phénol-formols

Partie 2 : ETUDES EXPERIMENTALES ET ESSAI DE FORMULATION DE VERNIS

Chapitre I : Caractérisation du baume de cajou

Chapitre II : Préparation des matières premières

Chapitre III : Synthèse de la résine

Chapitre IV : Essai de formulation de vernis à partir de la résine

Chapitre V : Proposition de diagramme schématique de la production de vernis à base de cardanol.

Partie 3 : ETUDE ECONOMIQUE SOMMAIRE ET APPROCHE ENVIRONNEMENTALE

ASSOCIEE AU PROCEDE DE SYNTHESE

Chapitre 1 : Etude économique sommaire

Chapitre 2 : Approche environnementale associée au procédé de synthèse.

CONCLUSION GENERALE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ET WEBOGRAPHIQUES

ANNEXES

TABLES DES MATIERES

GLOSSAIRES

Diffusion moléculaire : phénomène de transport irréversible qui se traduit par la migration des molécules dans un milieu.

Encre indélébile : encre présentant un caractère qui ne peut pas être effacé.

Energie d'activation : quantité d'énergie nécessaire pour lancer un processus chimique, le plus souvent une réaction.

Enzyme : substance protéique qui accélère une réaction biochimique.

Fluide newtonien : fluide dont le tenseur des contraintes visqueuses est une fonction linéaire du tenseur de déformation

Fluide non newtonien : fluide dont le tenseur des contraintes visqueuses n'est pas une fonction linéaire du tenseur des déformations.

Macromolécule : une molécule de masse moléculaire élevée, généralement constituée par la répétition d'atome ou de groupe d'atome.

Méthylation : attache ou la substitution d'un groupement méthyle sur un substrat.

Moment dipolaire : répartition hétéroclite de charges électriques telles que le barycentre des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives.

Hétéroclite : dont les parties sont mal assorties, qui s'écarte des règles, des usages.

Morphologie : domaine qui traite la structure externe des animaux et des plantes.

Point d'éclair : point à laquelle une substance s'enflamme facilement en présence d'une moindre source de flamme (étincelle).

Polymère : substance composée de macromolécules

Pouvoir calorifique inférieur : quantité de chaleur dégagée par la combustion complète d'une unité de combustible, la vapeur d'eau étant supposée non condensée et la chaleur non récupérée.

Pouvoir calorifique supérieur : quantité d'énergie dégagée par la combustion complète d'une unité de combustible, la vapeur d'eau étant supposée condensée et la chaleur récupérée.

Pression de vapeur saturante : pression à laquelle la phase gazeuse d'une substance est en équilibre avec sa phase liquide ou solide.

Réaction de Cannizzaro : dismutation d'un aldéhyde dépourvu d'hydrogène sur le carbone en alpha de la fonction carbonyle, en présence d'une base forte formant un alcool et un sel d'acide carboxylique.

Résine : composé naturel ou synthétique qui entre dans la composition de certaines matières plastiques.

Réticulé : qui forme ou qui comporte un réseau

Saponification : réaction chimique transformant un ester en un ion carboxylate et un alcool.

Tanins : substances naturelles phénoliques qui peuvent précipiter les protéines à partir de leurs solutions aqueuses. Ce sont des métabolites secondaires des plantes supérieures que l'on trouve dans pratiquement toutes les parties des végétaux (écorces, racines, feuilles, fruits etc.) où ils jouent le rôle d'armes chimiques défensives contre certains parasites.

Tannage : procédé chimique transformant les peaux en cuire en les rendant plus durables et plus souple par du tanin.

Température d'auto-inflammation : température à partir de laquelle une substance s'enflamme spontanément en l'absence de flamme pilote.

Siccative : substance qui joue un rôle de catalyseur en accélérant le séchage ou le durcissement d'un matériau.

ACRONYMES ET ABREVIATIONS

% : pourcent

°C : degré Celsius

μ : viscosité cinématique

μl : microlitre

μm : micromètre

AECD : Approximation de l'Etape Cinétique Déterminante

AEQS : Approximation de l'Etat Quasi-Stationnaire

AFNOR : Association française de normalisation

BP20 : référence attribué à la phase stationnaire en polyéthylène glycol d'une colonne chromatographique en phase gazeuse

C : carbone

C₆H₆O : phénol

Ca(OH)₂ : hydroxyde de calcium ou chaux hydraté

CGS : symbole d'un système d'unité dont la longueur en centimètre la masse en gramme et le temps en seconde

CH₂O : méthanal

cm : centimètre

CO₂ : dioxyde de carbone

Co²⁺ : ion cobalt II

COV : Composés Organiques Volatils

CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse

Cu²⁺ : ion cuivre II

d : densité

EIE : Etude d'Impact Environnementale

ESPA : Ecole Supérieure Polytechnique d'Antananarivo

Fe³⁺ : ion fer III

FID : détecteur à ionisation de flamme.

g : gramme

g·cm⁻³ : gramme par centimètre cube

g·mol⁻¹ : gramme par mole

h : heure

H : hydrogène

H₂O : eau

H₂SO₄ : acide sulfurique

HCl : acide chlorhydrique

I : pouvoir calorifique inférieur

IR : intermédiaire réactionnelle

ISO : International Organization for Standardization

IUAPC :Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

Kcal : kilocalorie

Kg : kilogramme

KJ : kilojoule

KOH : hydroxyde de potassium

l : litre

m : mètre

m².s⁻¹ : mètre carré par seconde

mg : milligramme

mg/L : milligramme par litre

ml : millilitre

mm : millimètre

mmHg : millimètre de mercure

mn : minute

N : normalité

η : viscosité dynamique

NaH : hydrure de sodium

NaOH : hydroxyde de sodium ou soude caustique

NH₃ : ammoniac gazeux

nm : nanomètre

O : oxygène

Pa : Pascal

pH: potentiel d'hydrogène

Pl : Poiseul

Po : Poise

s: Seconde

S: soufre

St: Stokes

T : température

UV : ultraviolet

v: vitesse

ΔH° : enthalpie standard de réaction

ρ : Masse volumique

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Classification botanique classique de l'anacardier	3
Tableau 2 : Tonnage de noix de cajou récolté à Madagascar	4
Tableau 3 : Surface exploitables à la plantation de l'anacardier de certaines régions et districts	5
Tableau 4 : Constituants essentiels de la pomme de cajou	6
Tableau 5 : Constituants essentiels de l'amande de l'anacardier	6
Tableau 6 : Siccativité des huiles en fonction de leur densité	13
Tableau 7 : Relation entre la valeur de l'indice d'acide et la siccativité des huiles	14
Tableau 8 : Caractéristiques du baume en Indonésie, Inde et Brésil	18
Tableau 9 : Température d'opération pour la fabrication de résol, résitol et résite	27
Tableau 10 : Propriétés physiques du cardanol	28
Tableau 11 : Propriétés chimiques du cardanol	28
Tableau 12 : Caractéristiques physico-chimiques du cardol	29
Tableau 13 : Propriétés physiques du méthanal	30
Tableau 14 : Propriétés chimiques du méthanal	30
Tableau 15 : Propriétés physico-chimiques du phénol	31
Tableau 16 : Résultats du calcul de la teneur de chaque constituant du baume à partir du chromatogramme d'analyse CPG	37
Tableau 17 : Valeurs respectives des masses et densité du baume effectué à 25 °C	38
Tableau 18 : Résultats donnant la teneur en matière polymérisée	40
Tableau 19 : Résumé de la caractéristique du baume	40
Tableau 20 : Temps de disparition des fumées blanches épais respectivement pour les 3 échantillons d'analyse	43
Tableau 21 : Masse des matières polymérisées après décarboxylation de 3 et 6g de baume	44
Tableau 22 : Teneur en carbone, hydrogène et oxygène de 1kg de cardanol, de formol et du produit de condensation pris séparément	51
Tableau 23 : Condition opératoire de la synthèse de la résine	56
Tableau 24 : Résultats de l'opération de polycondensation pour des masses différentes en cardanol et formol	58
Tableau 25 : Valeurs des grandeurs et paramètres utilisés pour la synthèse	59
Tableau 26 : Caractéristiques de la résine	59
Tableau 27 : Les énergies de liaison propre à chaque mode d'adhésion	66

Tableau 28 : Caractéristiques physico-chimique du white-spirit.....	69
Tableau 29 : Caractéristiques du vernis appliqué à un support	70
Tableau 30 : Ressources et matières premières utilisées pour la synthèse	73
Tableau 31 : Prix des ressources et matières premières.....	74
Tableau 32 : Quantité des matières premières utilisées pour 1litre de vernis.....	75
Tableau 33 : Prix des matières premières pour 1litre de vernis.....	75
Tableau 34 : Les divers produits et ressources utilisés pour le procédé allant de la fabrication du résine jusqu'à la formulation du vernis.....	79
Tableau 35 : Fiche toxicologique et risques engendrés par les produits et ressources utilisés	80

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Représentation en photo du Cashew Nut Shell Liquid.....	2
Figure 2: L'anacardier en phase de maturation	2
Figure 3 : fruit de cajou avec son pomme	5
Figure 4 : noix de cajou.....	5
Figure 5 : Schéma d'extracteur Soxhlet de laboratoire.....	8
Figure 6 : Presse à vis d'Archimède pour huile	9
Figure 7 : Presse hydraulique pour huile	9
Figure 8: Torréfacteur à tambour	10
Figure 9 : Viscosimètre à bulle	15
Figure 10: Viscosimètre rotatif	16
Figure 11 : Les sites actives du cardanol	19
Figure 12 : Chromatogramme d'analyse CPG du baume de cajou	36
Figure 13: Photo du montage de décarboxylation sous hotte	42
Figure 14: Photo de l'échantillon de prélèvement pour le suivi de la consistance de la résine.	57
Figure 15 : Durée d'achèvement de la réaction en fonction de la masse de formol pour un rapport molaire cardanol-formol égal à 1.3.	58
Figure 16 : Schéma de fabrication de vernis.....	64
Figure 17 : Energie de liaison chimique en fonction de l'écartement des molécules ou atomes du support et ceux du vernis	67
Figure 18: Application de vernis pour le cas des bois assemblés	68
Figure 19 : Photos de l'évolution du vernis vis-à-vis des activités microbiologiques et atmosphériques.	70
Figure 20 : Photos de la caractérisation par pilage sur une tôle.....	71
Figure21 : Schéma du procédé de synthèse de vernis.....	72

INTRODUCTION

Depuis ces dernières années, la demande en résine mondiale ne cesse de s'augmenter, alors que ces résines sont en majorité d'origine fossile qui est une ressource naturelle non renouvelable et en compétition avec la production d'énergie pour le fonctionnement des machines industriels, automobiles et avions, etc.

Une des résines les plus recherchées au monde est la résine phénoplaste ou de type phénol-formols utilisée dans les industries de peintures, vernis, plastiques, fabrication de revêtements spéciaux (revêtement pour avion, bateau, etc.) et de matériaux.

Actuellement, les clients ne se contentent plus de la disponibilité des produits aux marchés, ils commencent à se soucier de leurs santés et commence à se filer vers les produits biosynthétiques fabriqués à partir des produits naturels. Ainsi les industries et les centres de recherches se bousculent à la recherche de nouvelles ressources en matières premières pour la fabrication des résines.

Notre pays est un des pays bénéficiaires de ces ressources comme les résines de pin, les résines dérivées de la cellulose du bois, les résines dérivées de l'amidon des maniocs, etc.

Mais en plus de ces résines, nous disposons aussi une grande ressource en liquide résineux phénolique qui est le « baume de cajou », contenu dans la coque de l'arbre appelé « anacardier » ou « Mahabibo » en Malagasy. Cet arbre est largement cultivé dans les parties Ouest et Nord-Ouest de notre pays et une industrie traitant sa noix sise à Majunga peut produire des trentaines de tonnes de ce baume comme sous-produit chaque année.

Ce qui nous a donné l'idée de valoriser ce sous-produit en résine de type phénol-formol pour produire du vernis. Pour la réalisation du travail nous allons suivre les parties suivantes :

- Première partie : études bibliographiques
- Deuxième partie : études expérimentales et essai de formulation de vernis
- Troisième partie : étude économique sommaire et approche environnementale associée au procédé de synthèse.

Partie I : ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES

Chapitre I : Généralités sur le baume de cajou

Chapitre II : Les différentes méthodes d'extraction du baume de cajou

Chapitre III : Les paramètres qui caractérisent les liquides résineux, les huiles et les graisses

Chapitre IV : Utilisation du baume de cajou

Chapitre V : Le cardanol et les résines phénol-formols.

Chapitre I : GENERALITES SUR LE BAUME DE CAJOU [1]



Figure 1: Représentation en photo du Cashew Nut Shell Liquid

Source : <http://www.trade.indiamart.com>

Le baume de cajou dénommé aussi en anglais « Cashew Nut Shell Liquid » est un liquide résineux de couleur brune sombre et contenu dans la coque du fruit de l'arbre appelé « anacardier ». C'est un liquide toxique et corrosif à cause de sa forte teneur en acide carboxylique et phénol. Il est constitué essentiellement d'acide anacardique, de cardanol, et de cardol dont la teneur est variable selon la méthode utilisée pour l'extraction du baume.

I.1. L'anacardier [2]



Figure 2: L'anacardier en phase de maturation

Source : <http://www.anacardium.info>

L'anacardier ou pommier-cajou ou « Mahabibo » en Malgache est une espèce de petit arbre originaire d'Amérique du Sud (Caraïbe et le Nord-Est du Brésil). Il est largement cultivé dans les zones tropicales comme en Afrique, aux Antilles, en Asie du Sud-Est en Inde et à Madagascar dans les régions Ouest et Nord-Ouest de la Grande Ile.

I.1.1. Classification botanique classique de l'anacardier [3]

Tableau 1 : Classification botanique classique de l'anacardier

Règne	<i>Plantae</i>
Division	<i>Magnoliophyta</i>
Classe	<i>Magnoliopsida</i>
Ordre	<i>Sapindales</i>
Famille	<i>Anacardiaceae</i>
Genre	<i>Anacardium</i>
Nom binomial	<i>Anacardium occidentale</i>

Source : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Anacardier>

I.1.2. Ecologie

C'est une espèce d'arbre qui peut pousser très vite et peut atteindre une hauteur de 6 à 12m. Il peut supporter une pluviométrie allant de 500 à 4000 mm de pluie par ans. . Il exige cependant 1 000 à 2 000 mm de précipitations annuelles et une saison de pluie durant quatre à six mois pour produire des fruits de façon satisfaisante. Il préfère les sols friables (sable et gravier,) et ne supporte pas les sols durcis.

I.1.3. Morphologie [4]

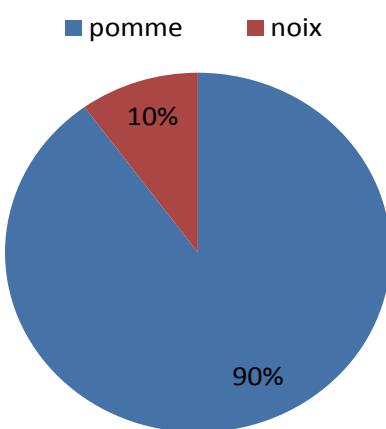
C'est un arbre fruitier avec :

- Des feuilles de couleur vert foncé persistante présentant une nervure centrale bien visible. Elles ont une forme ovale et coriace et mesurent 10 à 20cm de longueur et peuvent atteindre une largeur de 10cm.
- Des fleurs de couleur blanche teintée de rose emmagasinant un parfum agréable. Elles sont de petite taille et apparaissent au cours de la saison sèche.
- Des fruits constitués à son extrémité inférieur par une noix appelée « noix de cajou » constituée d'une coque âcre contenant un baume appelé « baume de cajou » et abrite une amande « amande de cajou » ou « amande ».

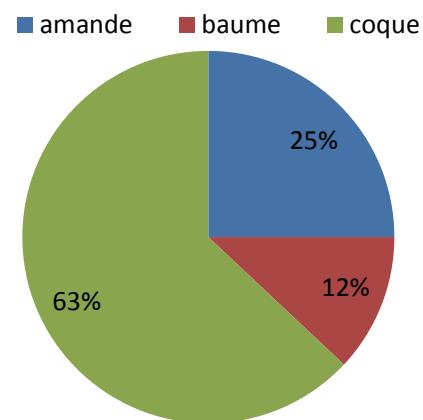
Cette noix se forme sous un pédoncule gonflé, charnu et juteux nommé « pomme de cajou » de couleur jaune, rouge ou orange.

La proportion de chaque partie constituante du fruit de l'anacardier est présentée dans le diagramme ci-dessous :

fruit d'anacardier



noix de cajou



I.1.4. Situation de l'anacardier à Madagascar [5]

L'anacardier est largement cultivé dans la partie Ouest et Nord-Ouest de la Grande Ile. Plus précisément à Ambilobe, Ambanja, Besalampy, Ankasakasa, Bekobay, Soalala, Ambanjanapombo, etc.

Le pays a déjà commencé la plantation de l'anacardier depuis les années soixante dont la production pour chaque année ne cesse d'augmenter.

Tableau 2: Tonnage de noix de cajou récolté à Madagascar

Années	Tonnages
1961	50
1962	225
1963	50
1964	414
1965	707
1966	495
1967	1200

Source : Min Agri Expansion Rurale et Ravitaillement, 1968

De plus le pays possède des hectares de surface cultivable par région qui sont représentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3: Surface exploitable à la plantation de l'anacardier de certaines régions et districts

Régions ou district	Surface exploitable
Antsiranana	4 600
Ambilobe	17 350
Analalava	6 125
Antsohihy	9 950
Port Berge	5 500
Mampikony	5 000
Tsaratanana	1 125
Maevatanana	4 350

Source : Min Agri ExpRavita, mars 1968.

En moyenne le rendement de la noix de cajou est de 550kg/hectare ce qui fait que 1ha d'espace cultivé en anacardier peut offrir 66kg de baume de cajou.

I.2. Situation du baume de cajou chez l'anacardier [6]

Le baume de cajou est situé dans la coque de la noix de l'anacardier piégé entre les deux coquilles consécutives qui la constituent.



Figure 3 : fruit de cajou avec son pomme

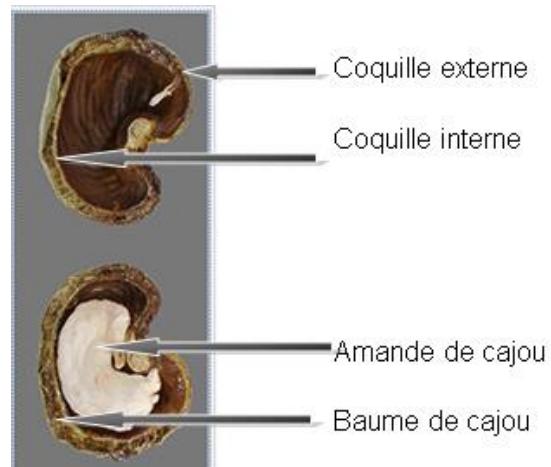


Figure 4 : noix de cajou

Source : http://fr.wikipedia.org/wiki/Noix_de_cajou

I.3. Principales utilisations des différentes parties de l'anacardier [7], [8], [9]

I.3.1. Pomme de cajou

Tableau 4: Constituants essentiels de la pomme de cajou

constituants	Pourcentage en poids de chaque constituant/appréciation
Glucide	7 à 13
Protide	0.7 à 0.9
Eau	85 à 90
Lipide	0.1
Sels minéraux	0.2
Vitamine C	9 fois plus que l'orange
Vitamines B1, B2, PP, etc.	-

Source : <http://www.unctad.info>

Grace à sa forte teneur en glucide et vitamine C, la pomme de cajou trouve son application dans :

- ✓ La fabrication de vinaigres et de boissons alcoolisés suite à des opérations de fermentation alcoolique.
- ✓ La fabrication de confiture, fruit confit, fruit séché
- ✓ Des Additifs alimentaires.
- ✓ La fabrication d'aliment pour bétail etc...

I.3.2. Amande

Tableau 5 : Constituants essentiels de l'amande de l'anacardier

constituants	Pourcentage en poids de chaque constituant
Lipides	45 à 48
Protides	19.4 à 21
Glucides	26
Eau	5.5
Sels minéraux	2.5
Vitamines : A, B1, B2, B6, PP, E, D	-

Source : <http://www.unctad.info>

L'amande peut être utilisée :

- ✓ Après torréfaction, comme « amuse-gueule »
- ✓ Dans la fabrication d'huiles alimentaires (rarement utilisé à cause de son prix élevé)
- ✓ Dans la fabrication de beurre de cajou
- ✓ Dans la fabrication d'huiles pour formulation cosmétique, etc.

I.3.3. Ecorce

L'écorce de l'anacardier contient, 4 à 9% de tanin permettant de :

- ✓ réaliser des tannages
- ✓ Préparer des encres indélébiles
- ✓ Fabriquer des colles de soudage des métaux, etc.

I.3.4. Bois

Il est utilisé comme combustible pour les cuissons quotidien et chauffage industriel.

I.3.5. Feuilles

Les jeunes feuilles peuvent être utilisées en cuisine pour la réalisation de certains plats spéciaux.

Chapitre II : LES DIFFERENTES METHODES D'EXTRACTION DU BAUME DE CAJOU

Le baume peut être extrait de la coque selon deux modes d'extraction :

- Extraction à froid
- Extraction à chaud

II.1. Extraction à froid

Dans ce mode d'extraction, l'opération peut se faire par solvant ou par pressage.

II.1.1 Extraction par solvant [10], [11], [12]

Cette extraction est de type solide-liquide utilisant un solvant approprié comme l'hexane, l'éthanol ou le méthanol dont le point d'ébullition est généralement bas pour faciliter l'opération d'évaporation.

II.1.1.1. Appareillage

Comme appareillage,, on utilise un extracteur « Soxhlet » présentée dans la figure ci-dessous :

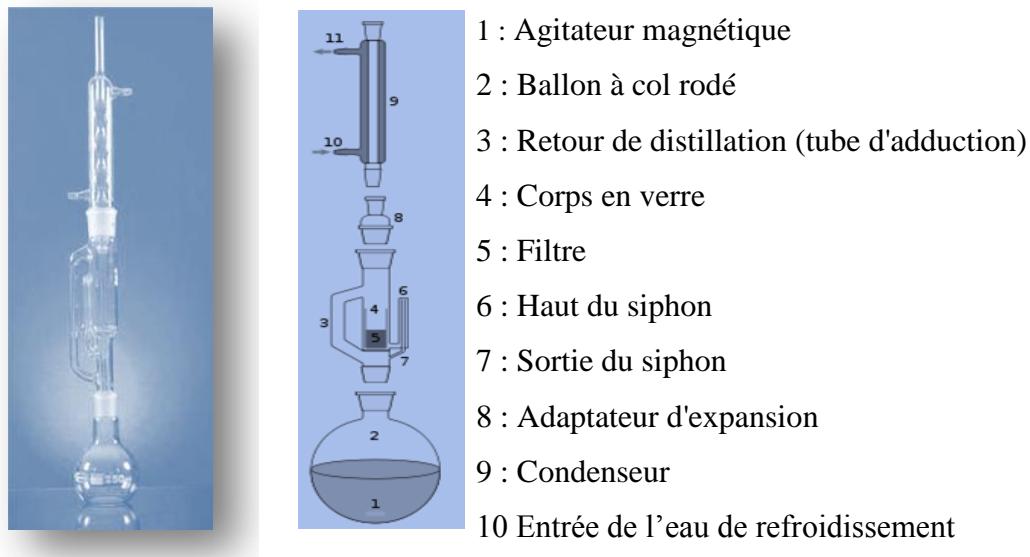


Figure 5 : Schéma d'extracteur Soxhlet de laboratoire

Source : <http://www.glasscolabware.com>,

http://fr.wikipedia.org/wiki/extracteur_Soxhlet

II.1.1.2. Principe

Il consiste à introduire dans le corps en verre de l'extracteur la coque de l'anacardier préalablement introduit dans un papier filtre spéciale. Quand l'extracteur est en marche, les vapeurs de solvant venant du ballon chauffé se condensent au contact du réfrigérant en tombant dans le corps de l'extracteur pour laver la coque, afin d'en extraire le baume.

II.1.2. Extraction par pressage [13], [14], [15]

Pour ce type d'extraction, on utilise des presses à vis d'Archimède ou hydrauliques. Mais en générale, la plus utilisée est celle à vis d'Archimède grâce au travail plus ou moins continu que cette dernière peut offrir.

II.1.2.1. Appareillages



Figure 6 : Presse à vis d'Archimède pour huile

Source : <http://www.oil-press-machine.com>

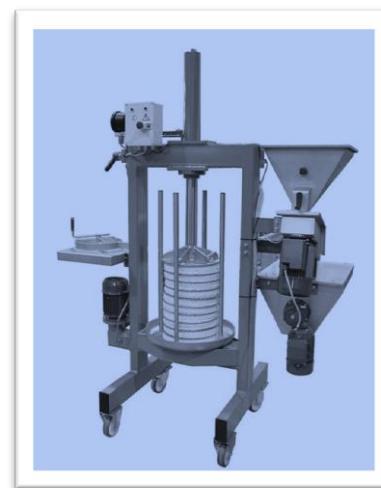


Figure 7 : Presse hydraulique pour huile

Source : <http://www.tompress.com>

II.1.2.2. Principes

- **Presse à vis d'Archimède :**

Les coques de la noix de cajou, comme dans l'extraction des huiles alimentaires, sont introduites dans l'appareil par l'intermédiaire d'une trémie. Les coques migrent le long du cylindre d'extraction grâce au mouvement longitudinal offert par le mouvement de rotation axiale de la vis.

Durant le mouvement longitudinal, les coques libèrent déjà certaines parties de leurs baumes jusqu'à ce qu'ils arrivent à la tête du cylindre où ils libèrent la grande partie de ces derniers, qui sont les résultats d'une grande force de pression emmagasinant cette partie de l'appareil.

- **Presse hydraulique ou mécanique :**

Les coques de la noix sont emballées dans des matrices en acier inoxydable sous forme de grilles ou de matrices fabriquées à partir de tissus spéciaux résistants à des pressions élevées. Plusieurs matrices sont ensuite superposées sur un support fixe formant ainsi des étages qui seront pressés par des actions mécaniques pour extraire le baume.

II.2. Extraction à chaud [16], [17]

II.2.1. Torréfaction

Cette méthode présente un double avantage pour l'industrie de la noix de cajou parce que non seulement elle libère le baume mais rend aussi la coque facilement cassable pour extraire l'amande.

II.2.1.1. Appareillage

Les appareils utilisés sont des cylindres en acier inoxydable pour éviter l'oxydation. Ils peuvent être rotatifs ou non selon le choix de l'utilisateur. Mais généralement, l'appareil est muni d'un mélangeur dans le dernier cas pour bien repartir la chaleur dans tout le contenu du cylindre, sinon il y aura une surchauffe locale qui pourra conduire à la dégradation des produits.



Figure 8: Torréfacteur à tambour

Source : <http://www.materielhuilerie.com>

II.2.1.2. Principe

Le principe est d'introduire la noix de cajou dans l'enceinte de l'appareil par l'intermédiaire d'une trémie pour être traiter dans une intervalle de température de 180 à 185°C. Après la mise en marche de l'appareil, la température au sein du cylindre contenant la noix commence à s'augmenter rendant ainsi la noix de plus en plus cassable jusqu'à ce qu'il y aura apparition des fissures sur la surface, qui seront à l'origine de la libération du baume.

II.2.2. Bain d'huile

La méthode d'extraction par bain d'huile est celle la plus utilisée dans les industries de noix de cajou. A la différence de la précédente, du point de vue technique, elle utilise le baume lui-même pour en extraire le baume contenu dans la coque de la noix et utilise une gamme de température de 200 à 250°C.

Chapitre III : PARAMETRES CARACTERISANT LES LIQUIDES RESINEUX, LES HUILES ET LES GRAISSES

Les paramètres qui caractérisent ces liquides plus ou moins visqueux sont leur :

- Composition
- Densité
- Viscosité
- Indice d'acide, d'ester et de saponification
- Indice d'iode
- Indice de peroxyde
- Teneur en matières polymérisées

III.1. Composition :

La composition définit les éléments chimiques constituants une substance ou un composé chimique. Pour les huiles et les liquides résineux, si on ne considère que les éléments organiques, ils sont généralement constitués d'acide organique et d'alcool à longue chaîne hydrocarbonée sous différentes formes.

Comme méthode d'analyse, on peut faire de diverses opérations de séparation physique ou chimique selon les méthodes analytiques ou se fier à la chromatographie en phase gazeuse ou en phase liquide si le produit est sensible à des températures élevées.

III.2. Densité [18], [19]

La densité d'un liquide est mesurée par rapport à l'eau. Elle est le rapport entre la masse que donne un volume connu de ce liquide et la masse d'eau qui occupe ce même volume à une température donnée.

$$d_T = \frac{\rho_{liquide \ considered}}{\rho_{eau}}$$

Dans le cas de l'étude des huiles, la densité peut renseigner sur la siccavitité de ces derniers. Selon leur valeur, on peut classer les huiles comme : non siccative, semi- siccative et siccative.

Tableau 6 : Siccativité des huiles en fonction de leur densité

Siccativité de l'huile densité	Non siccative 0.913-0.920	Semi-siccative 0.920-0.930	siccative 0.930-0.983
-----------------------------------	------------------------------	-------------------------------	--------------------------

Source : AFNOR, 1993

III.3. Indice d'acide, indice d'ester et indice de saponification

- **Indice d'acide [20], [21]**

L'indice d'acide est le nombre de milligramme de potasse nécessaire pour neutraliser 1g d'un échantillon d'acide gras.

Plus l'huile ou la matière grasse contient beaucoup d'acide gras libre, plus l'indice d'acide est élevé et plus l'huile est acide.

La mesure de l'indice d'acide est effectuée selon la méthode NF T 60-112 équivalent à ASTM 974 à ISO 6618 pour les huiles claires car la neutralisation de l'acidité de l'huile par potasse est détectée par le changement de couleur d'un réactif coloré ou par la méthode de titration potentiométrique ASTM D 664/ISO 6619 pour les huiles neuves usagées.

- **Indice d'ester [22], [23]**

L'indice d'ester est le milligramme de KOH nécessaire pour libérer les acides gras estérifiés dans 1 gramme d'huile ou de liquide résineux.

- **Indice de saponification [24]**

L'indice de saponification est le milligramme de KOH nécessaire à la fois à neutraliser les acides gras libres et à libérer les formes estérifiées des acides gras dans 1 gramme d'échantillon de matière grasse ou autre liquide d'analyse.

Si, l'indice d'acide est nul, l'indice d'ester est égal à l'indice de saponification. Ce qui nous ramène à écrire l'équation ci-après pour relier ces trois indices :

$$\text{Indice de saponification} = \text{indice d'estérification} + \text{indice d'acide}$$

III.4. Indice d'iode [25]

L'indice d'iode caractérise le degré d'instauration d'une huile. Il s'exprime comme le nombre de gramme d'iode qui a réagi avec 100g d'échantillon d'huile. Plus la valeur de cet indice est élevée, plus le nombre d'instauration de l'huile est importante.

La valeur de cet indice peut être déterminée selon les deux méthodes suivantes :

- ✓ La méthode de Wijis qui utilise le trichlorure d'iode ;
- ✓ La méthode de Hanus avec le Bromure d'iode

Cet indice renseigne aussi sur le pouvoir siccative de l'huile comme ce que nous montre le tableau ci-dessous :

Tableau 7: Relation entre la valeur de l'indice d'acide et la siccavité des huiles

Siccavité de l'huile	Non siccative	Semi-siccative	siccative
Indice d'iode	120	120-150	150-180

Source : CERG, 2004

III.5. Viscosité [26], [27]

On peut associer à la viscosité de diverse définition qui est en final complémentaire. Premièrement, on peut la définir comme la résistance du fluide vis-à-vis d'une contrainte de cisaillement. Secundo, elle est considérée comme le frottement interne qui résulte du glissement d'une couche de fluide sur une autre.

Selon l'expression mathématique, la viscosité peut être dynamique ou cinématique. Mais tous les deux donnent toujours des valeurs proportionnelles de la viscosité.

Soient : μ : viscosité cinématique et η : viscosité dynamique

$$\mu = \frac{\eta}{\rho}$$

En CGS: $[\mu] = \text{St}$ (Stoke)

$$10^4 \text{St} = 1 \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$[\eta] = \text{Po}$$
 (Poise)

$$1 \text{Po} = \text{dyn.cm}^{-2}, 10 \text{Po} = 1 \text{Pl}$$
 (Poiseul)

Pour trouver la valeur de l'un de ces deux viscosités, des formules mathématiques sont associés à divers appareils de mesure.

Selon le comportement du fluide vis-à-vis des agents extérieurs comme la température ou la pression, on peut classer les fluides en deux catégories. Ceux, qui dépendent de la variation de la température et de la pression sont appelés fluide Newtonien et ceux qui dépendent des autres paramètres en plus de ces deux grandeurs physiques sont appelés fluide non Newtonien.

La viscosité des fluides sont en générale très sensible à la température. Plus la température augmente plus la viscosité des fluides diminue.

Sur le point de vu équipement, on peut mesurer la viscosité avec divers types d'appareils qui ne cessent de s'évoluer avec la technologie.

On peut citer deux types d'appareils :

- Le viscosimètre à bulle :



Figure 9 : Viscosimètre à bulle

Source : <http://www.hellopro.fr>

Dans ce type de viscosimètre, la mesure directe du temps permet de caractériser la viscosité. Ce temps est le temps nécessaire pour permettre à une bulle d'air de parcourir une distance donnée dans un tube de diamètre connu. Ce temps, en seconde, peut ensuite être converti en Stokes. Il couvre le domaine de viscosité de 0.005 à 1000 stokes.

- ✓ Viscosimètre rotatif :



Figure 10: Viscosimètre rotatif

Source : <http://www.lustiner.com>

Ce type de viscosimètre est utilisé pour mesurer la viscosité des fluides non Newtonien.

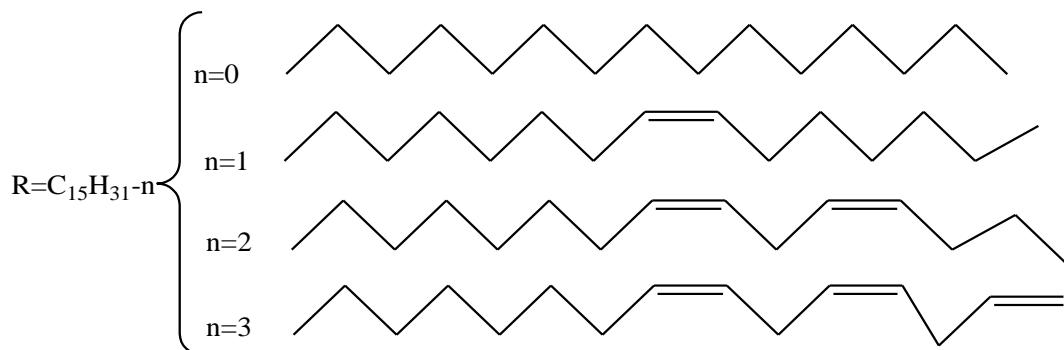
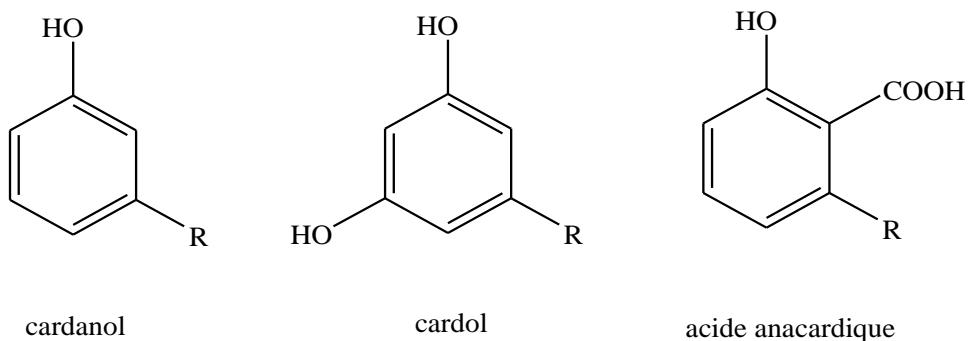
III.6. Teneur en matière polymérisée

La teneur en matière polymérisée est définie par le produit de la réaction de polymérisation qui se produit naturellement dans la matière grasse ou liquide résineux, ou le résultat d'une réaction qui se produit lors de l'opération d'extraction.

Cette teneur renseigne sur la réactivité de la matière grasse considérée. Quand elle est élevée, nous pouvons envisager que le produit peut servir à la réaction de polymérisation.

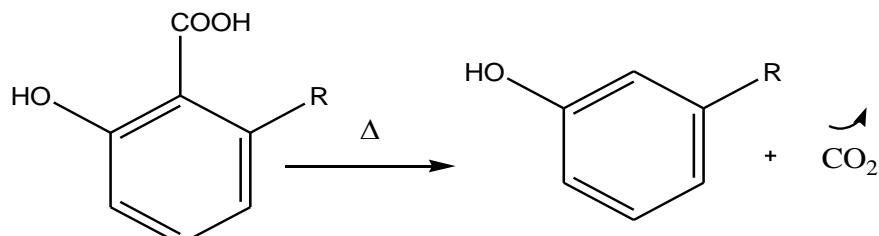
III.7. Cas du baume de cajou [28], [29], [30]

Le baume de cajou est une représentation particulière de matières grasses. Comme énoncé dans le paragraphe de la généralité sur le baume, il est un liquide résineux constitué en majorité par de l'acide anacardique, cardanol, cardol et un petit teneur en 2-méthyl cardol à part les autres constituants mineurs. Ce sont des constituants formés par des phénols substitués par des groupes hydroxyles pour certains et une longue chaîne hydrocarbonée C₁₅ dans la position métá de la chaîne latérale.



Du point de vu teneur, celle de l'acide anacardique et le cardanol peut varier selon les méthodes utilisées pour l'extraction du baume à cause de la dégradation qui peut affecter l'acide anacardique sur un intervalle de température élevée.

A partir de $170^{\circ}C$, sous la pression atmosphérique, l'acide anacardique se dégrade en se transformant en cardanol avec une expulsion de CO_2 selon la réaction suivante :



Par conséquent, pour une extraction réalisée à froid, on a une forte teneur en acide anacardique que de cardanol dont la valeur pour ce dernier oscille autour de 0% et que celle de l'acide anacardique atteigne 70 à 90%.

Mais pour une extraction réalisée à chaud, c'est l'inverse, celle du cardanol est de 50 à 60% et celui de l'acide anacardique peut descendre jusqu'à une valeur nulle si la température et le temps d'extraction sont suffisants pour achever la décarboxylation.

En tout, quelques soient les modes d'extraction utilisées, pour un baume de même origine et variété, la teneur en cardol reste la même. Elle peut varier entre 10 à 30%.

➤ **Quelques caractéristiques du baume de cajou de certains pays**

Les valeurs prescrites ci-dessous sont des valeurs associées aux Normes de Spécification Standard des baumes extraits à froid en Indonésie, Inde et Brésil.

Tableau 8 : Caractéristiques du baume en Indonésie, Inde et Brésil

caractéristiques	Indonésie	Inde	Brésil
Viscosité	343	Maximum 300	Maximum 600 à 25°C
Densité à 30°C	1.009	[0.950-0.970]	[0.943-0.968] à 25 °C
pH	4.30	-	Minimum 6
Indice d'iode	206	250	Minimum 200

Source: Bola RaghavendraKanath and Sons (2003); Amberwood Trading Ltd. (2003).

Chapitre IV : UTILISATION DU BAUME DE CAJOU [31], [32]

Grace aux caractères réactifs que présentent les molécules constituant le baume, il présente de nombreuses applications dans le secteur des industries chimiques.

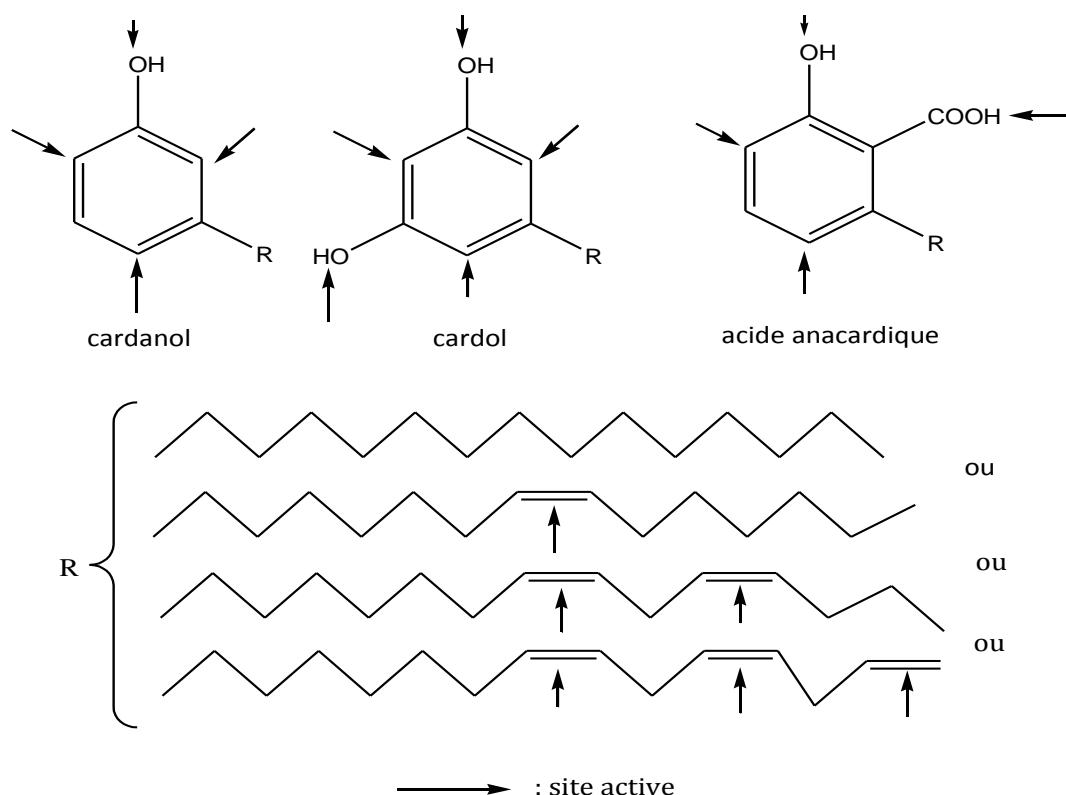


Figure 11 : Les sites actives du cardanol

Source : <http://www.mdpi.com/journal/molecules>

Comme la figure ci-dessus, il est possible de réaliser des réactions chimiques sur les deux parties qui constituent chaque molécule.

- ✓ La partie formée par le cycle aromatique peut être le siège d'une réaction d'addition électrophile grâce à l'effet mésomère activant le groupe hydroxyle caractéristique des phénols.
- ✓ La partie constituée par la longue chaîne peut être le siège d'une réaction d'oxydation et d'autres réactions chimiques caractéristiques des oléfines simples ou conjuguées.

Selon les transformations et les réactions attribuées au baume, il trouve un grand débouché dans les domaines suivants :

- ✓ cosmétiques en entrant dans les ingrédients de formulation de certains produits (servant de tension actif ou antioxydant)
- ✓ Peintures et vernis pour la fabrication de résines (servant de liant dans les formulations)
- ✓ Pesticides.
- ✓ Fabrication d'huile motrice pour avions, voitures, équipements industriels, etc...
- ✓ Détergents (agents tensions actifs dans les savons en poudre)
- ✓ Etc...

Chapitre V : LE CARDANOL ET LES RESINES PHENOL-FORMOLS

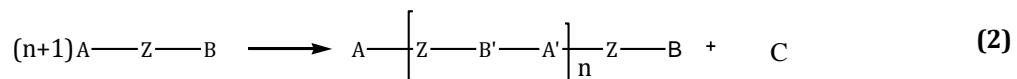
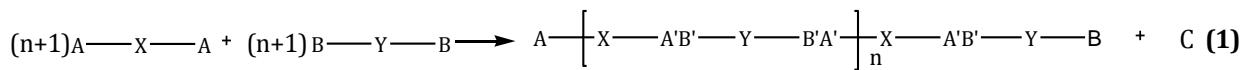
V.1. Généralités sur la réaction de polymérisation par polycondensation

V.1.1. Quelques définitions

V.1.1.1. Réaction de polymérisation par polycondensation [33], [34]

La réaction de polymérisation par polycondensation ou polycondensation est une réaction de polymérisation entre des monomères possédant des caractères polyfonctionnels (au moins di fonctionnels). Elle est toujours accompagnée d'une expulsion de simples molécules comme le H_2O , le NH_3 le HCl , etc... , ce qui n'est pas le cas pour les autres types de réaction de polymérisation comme la polymérisation utilisée pour la fabrication de polycarbures, polyacryliques, polyvinyliques, etc. et la polyaddition. Dans ces cas de polymérisations, on a toujours une conservation de masse.

Selon la définition générale donnée par l'IUAPC, l'équation générale de la réaction de polycondensation peut être présentée comme ci-après :



avec:

$\left. \begin{array}{l} \text{A}—\text{X}—\text{A} \\ \text{B}—\text{Y}—\text{B} \\ \text{A}—\text{Z}—\text{B} \end{array} \right\}$: monomères de la polycondensation

C: molécule simple expulsée lors de la réaction

$\left. \begin{array}{l} \left[\text{X}—\text{A}'\text{B}'—\text{Y}—\text{B}'\text{A}' \right]_n \\ \left[\text{Z}—\text{B}'—\text{A}' \right]_n \end{array} \right\}$: motif du polymère

n: degré de polymérisation

Ou sous la forme généralisée :



avec: P_n, P_m : monomère ou chaîne de polymère

$(n-1), (m-1), (n+m-1)$: degré de polymérisation

m peut être égale ou différent de n ($n: 1, 2, 3, 4, \dots, p$)

w : produit de la polycondensation

La polycondensation de la réaction (1) est de type « AA + BB » dans lequel, les fonctions réactives des monomères sont portées par deux monomères différents. Tandis que, la polycondensation de la réaction (2) est de type « AB + AB » où les fonctions réactives sont portées par le même monomère.

Les groupes réactifs A et B peuvent être : de groupe hydroxyle (OH), de groupe carboxyle (COOH), amine (NH₂), etc... ou tout simplement des sites actifs comme ceux des phénates.

La réaction est très sensible à la proportion des monomères utilisés, à la nature de catalyseur, à la température, au pH du milieu et surtout à la pureté des monomères.

L'ajout d'une impureté peut arrêter définitivement la progression de la réaction.

Comme exemple de polymères de polycondensation, on peut citer : les phénoplastes, les aminoplastes, les polyamides, les polyesters, les silicones, les époxydes, etc.

V.1.1.2. Les monomères [35], [36], [37]

Les monomères de polycondensation sont des molécules plus ou moins simples ou complexes possédant des sites actifs utiles à la polycondensation. Ils peuvent-être d'origines synthétiques ou naturels mais le plus important, c'est qu'ils soient polyfonctionnelles ou au moins di fonctionnelles. Comme exemples, on peut citer : les polyalcools (glycérols, glycol,...), les polyacides (anhydrides phtaliques, acide maléiques, anhydride maléique,...), les diamines, etc.

Le phénol est un cas particulier de ces monomères car sa réactivité n'est pas offerte par des groupes fonctionnels mais par la réactivité de la position ortho et para du cycle aromatique qui la constitue et ceci est valable pour tout type de phénols tant que l'un de ces trois sites n'est pas bloqué (le phénol, le cardanol, le cardol, etc...).

V.1.1.3. Le degré de polymérisation « n » [38], [39], [40], [41]

Le degré de polymérisation « n » est le nombre de motif qui se répète dans une chaîne de polymère. Il peut contribuer à l'état physique des résines. Généralement quand « n » est faible, la résine est sous forme liquide ou pâteuse et au fur et à mesure que sa valeur augmente, l'état de la résine évolue vers l'état solide.

Un exemple de l'évolution de l'état de résine influencé par cette valeur de « n » est celui des résines phénol-formols réalisé en milieu alcalin selon des gammes de températures différentes.

Résol : $n \in [1-12]$: résine à l'état liquide

Résitol et résite : $n >>> 12$: résine à l'état solide.

V.1.1.4. Les catalyseurs [42]

Les catalyseurs sont des entités chimiques capables d'agir fortement sur la vitesse d'une réaction chimique. Généralement, ils jouent le rôle d'un accélérateur ou initiateur d'une réaction mais rarement la diminuer. Ils sont toujours employés en faible quantité que le réactif et se régénèrent à la fin de la réaction.

Selon leur mode d'action et la nature du milieu réactionnel (catalyseur, réactif), on peut les classer respectivement en :

- ✓ catalyse acido-basique
- ✓ catalyse d'oxydo-réduction
- ✓ catalyse nucléophile
- ✓ catalyse de transfert de phase

Ou :

- ✓ catalyse homogène
- ✓ catalyse hétérogène
- ✓ catalyse enzymatique

Mais dans la réaction de polycondensation, ce sont les catalyses acido-basiques utilisant des acides et bases minéraux comme le HCl, H₂SO₄, NaOH, Ca(OH)₂ ou organiques sont les plus utilisés.

V.1.1.5. Les impuretés

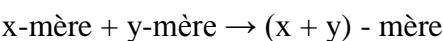
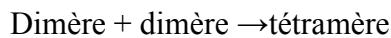
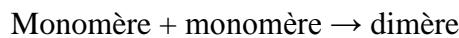
Ce sont en majorités des composés monofonctionnels (les monoalcools, les monoacides, etc.). Ils agissent sur les sites actifs des monomères ou des composés en voie de polymérisation en rendant ces derniers non actifs. Ils sont, par conséquent, utilisés pour arrêter la réaction de polymérisation à un degré de polymérisation voulu.

Ainsi, si on veut avoir une réaction de polymérisation aboutissant à une valeur de « n » élevée, il faut empêcher ces impuretés d'entrer dans le milieu réactionnel.

V.1.2. Les étapes de la polycondensation [43]

La croissance de la chaîne est l'étape essentielle qui, avec la terminaison, a une influence déterminante sur la valeur des masses molaires et leur distribution, sur la répartition des unités constitutives dans la chaîne, lorsque plus de deux monomères sont utilisés, et sur la formation des branchements.

La réaction se fait par la réaction de x-mère (y-mère) dont la progression est comme suit :



V.1.3. Arrêt de la croissance de chaîne [33]

L'arrêt de la croissance de chaîne du polymère peut être de nature physique ou chimique ou les deux en même temps selon les types de polymères réalisés.

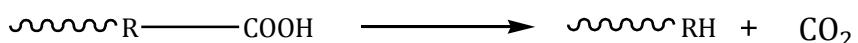
V.1.3.1. Terminaison physique

Dans ce type de terminaison, l'arrêt peut être provoqué par l'augmentation de la viscosité du milieu réactionnel diminuant ainsi le phénomène de diffusion moléculaire et empêche la collision entre les molécules réactives.

La diminution de la température est aussi un des facteurs qui pourra empêcher la chaîne de s'évoluer pour certaines réactions de polycondensation. Dans ce cas, les monomères nécessitent une certaine énergie appelée énergie d'activation pour devenir réactive.

V.1.3.2. Terminaison chimique

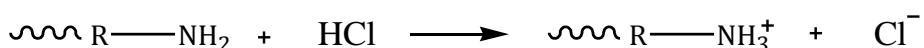
- Décarboxylation :



avec: $\sim\sim\sim$: chaîne de polymère

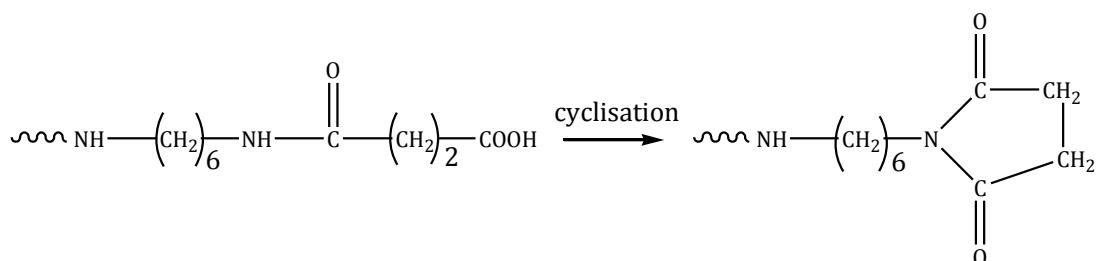
- Formation de sel :

Cette réaction est surtout rencontrée quand le milieu est dépourvu d'acide et de base qui peuvent s'interagir secondairement, comme le cas de l'acide chlorhydrique et le groupe fonctionnel amine NH_2 .



- Cyclisation :

L'exemple de ce type d'arrêt est la cyclisation de l'acide succinique.



V.2. Les résines phénol-formols

V.2.1. Généralités [44], [45]

Les résines phénol-formols sont les produits de polycondensation entre le phénol et le formol catalysés par des acides ou des bases minérales ou organiques. Ces résines sont des liquides avec une certaine viscosité plus ou moins élevée ou solides selon le mode de polycondensation et le degré de polymérisation « n » qu'on leur associe à la fin de la réaction. Parfois, on les nomme « les phénoplastes » quand ils atteignent le stade de thermodurcissable lors de la polycondensation.

Les résines phénol-formols trouvent de nombreuses applications dans divers domaines de l'industrie chimique.

Selon, ses formes : liquide, pâteuse, solide ou en solution et les différentes transformations qu'on leur est attribués, ces résines s'associent aux applications suivantes :

- ✓ fonderie (agglomération des sables)
- ✓ industrie de bois (contreplaques, panneaux de particules)
- ✓ industrie de papier (stratifiés, séparateurs de bacs d'accumulateurs, filtres)
- ✓ isolation (agglomération de fibres, mousse)
- ✓ abrasifs (pour meules, papiers)
- ✓ matériaux de friction (pour freins, embrayages)
- ✓ industrie de caoutchouc et des adhésifs
- ✓ revêtements (peintures, couches de protection, fils émaillés, encres d'imprimeries)
- ✓ applications nouvelles de haute technologie (obtention de carbone et de graphite, composites)
- ✓ Etc.

V.2.2. Les différents types de résines phénol-formols [46], [47], [48]

Selon les conditions du milieu attribuées à la réaction (milieu acide ou basique et température), on associe aux résines phénol-formols les désignations suivantes : novolaque, résol, résitol et phénoplaste.

- ✓ si c'est réticulé : novolaque réticulé, résol réticulé résitol réticulé et résite réticulé.
- ✓ si le phénol utilisé est un phénol substitué comme le cas du cardanol, on dit que les résines obtenues sont de type novolaque, résol, résitol, ou résite.

V.2.2.1. Le novolaque

Nom associé aux résines phénol-formols réalisées en milieu acide. Il possède un degré de polymérisation variant de 1 à 12 et peut être synthétisé avec un rapport molaire en phénol/formole égale à [1.18-1.33] (ou si on généralise, avec un excès de phénol) dans un milieu réactionnel ramené à 100°C.

Ces résines trouvent ses débouchés dans la fabrication de peintures et vernis en entrant dans les ingrédients de formulation.

V.2.2.2. Le résol, résitol et résite :

Contrairement au précédent, ils sont réalisés en milieu alcalin avec un défaut en mole de phénol dont la fraction molaire phénol/formol est égale à [0.33-0.83].

Ces résines sont appelées aussi résines réactives car à partir du résol, on peut fabriquer du résitol et à partir du résitol, on peut synthétiser du résite en ajoutant du formol et en opérant sous une température plus élevée.

Tableau 9 : Température d'opération pour la fabrication de résol, résitol et résite

résine	Monomère ou substrat de synthèse	Température de synthèse
résol	Phénol- Formol	$\leq 100^{\circ}\text{C}$
résitol	Résol-formol	[100-150°C]
résite	Résitol-formol	$\geq 150^{\circ}\text{C}$

Source : <http://www.techniques-ingenieur.fr/phenoplaste>

V.2.3. Caractéristiques physico-chimiques des monomères pouvant être utilisés pour la synthèse des résines phénol-formols

La connaissance des caractéristiques physico-chimiques d'un composé chimique donne une idée sur les transformations qu'on peut attribuer sur ce dernier. Ils renseignent sur les différents procédés nécessaires pour les transformations et les différentes précautions à prendre lors de la manipulation.

V.2.3.1. Cardanol [47], [48]

C'est le produit de décarboxylation de l'acide anacardique. Il est le constituant majeur du baume quand l'extraction de ce dernier est réalisée à chaud pendant une durée suffisante pour l'achèvement totale de la réaction de décarboxylation.

V.2.3.1.1. Propriétés physiques

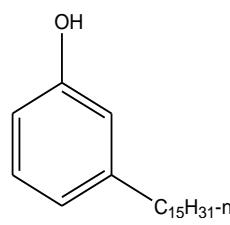
Tableau 10 : Propriétés physiques du cardanol

Apparence	Brun sombre
densité	0.930
solubilité	Insoluble dans l'eau mais soluble dans les solvants organiques (méthanol, éthanol, hexane, éther de pétrole, benzène...)
Température de solidification	-20°C
température d'ébullition	225°C sous une pression de 10mmHg

Source : <http://en.wikipedia.org/wiki/Cardanol>

V.2.3.1.2. Propriétés chimiques

Tableau 11 : Propriétés chimiques du cardanol

Formule développée	
Formule brute	C ₂₁ H _{36-n} O
Masse molaire	304-n

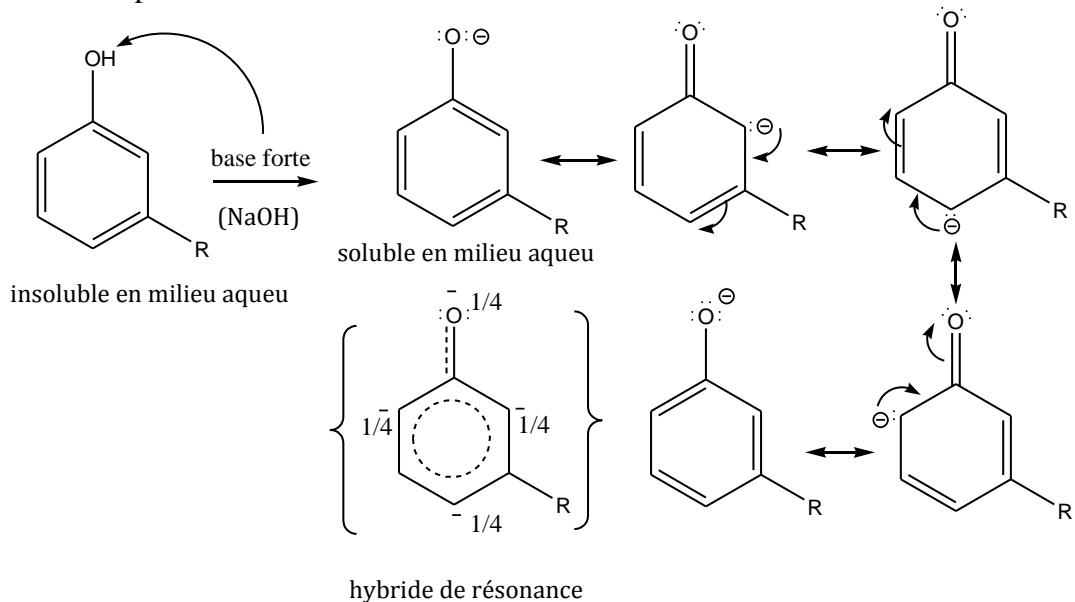
Source : <http://en.wikipedia.org/wiki/Cardanol>

n = 0 ou 2 ou 4 ou 6, selon le nombre d'insaturation qui compose la longue chaîne hydrocarbonée latérale.

Cette chaîne peut être saturée, mono-insaturée, bi-insaturée ou tri-insaturée dont la proportion respective est d'environ 2, 35, 22 et 41%.

Comme le phénol, le cardanol se comporte comme un acide. Il réagit bien avec les bases minérales comme le NaOH et les hydrures comme le NaH.

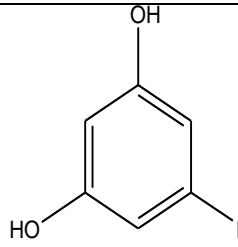
Dans ce milieu, la molécule passe à son forme de sel où il y aura apparition des formes mésomères très stables rendant la molécule plus active et réactive vis-à-vis des réactifs électrophiles.



V.2.3.2. Cardol [49]

Le cardol est presque semblable au cardanol, mais la différence est que cette molécule possède en position méta du groupe hydroxyle un autre groupe hydroxyle renforçant le phénomène de délocalisation électronique le long du cycle aromatique.

Tableau 12 : Caractéristiques physico-chimiques du cardol

Formule développée	
apparence	Brun sombre
densité	0.978 (23°C)
Température d'ébullition	Nettement supérieur à celle du cardanol

Source : <http://en.wikipedia.org/wiki/Urushiol>

V.2.3.3. Formol [50], [51]

C'est le nom commercial de la solution aqueuse de formaldéhyde. Il contient 37 à 40% en masse de formaldéhyde ou méthanal selon le choix de l'industrie qui la produise.

La mise en solution dans l'eau de l'éthanal est une technique pour piéger cette molécule sous forme liquide, car à température ambiante, elle est à l'état gazeux.

V.2.3.3.1. Propriétés physiques du méthanal

Tableau 13 : Propriétés physiques du méthanal

Température de fusion	-92 °C
Température d'ébullition	-19,5 °C 98 °C (solution à 37 %)
Solubilité	4,00.10 ⁵ mg/L (eau, 20 °C) soluble dans l'alcool, l'éther diéthylique, l'acétone, le benzène
Masse volumique	0,8 g·cm ⁻³
Température d'auto-inflammation	430 °C
Point d'éclair	53 °C
Limites d'explosivité dans l'air	7–73 % vol
Pression de vapeur saturante	3 890 mmHg (25 °C)

Source : <http://fr.wikipedia.org/wiki/méthanal>

V.2.3.3.2. Propriétés chimiques du méthanal

Tableau 14 : Propriétés chimiques du méthanal

Formule brute	CH ₂ O
Masse molaire	30,026 ± 0,0012 g·mol ⁻¹ C 40 %, H 6,71 %, O 53,29 %
pKa	13,27 à 25 °C
Moment dipolaire	2,332 ± 0,002 D

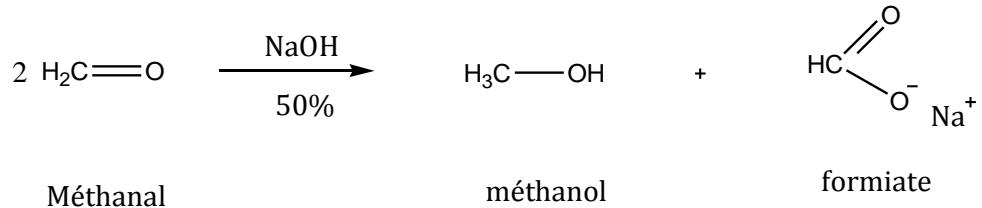
Source : <http://fr.wikipedia.org/wiki/méthanal>

Le méthanal est la forme la plus simple des aldéhydes. Comme tous les aldéhydes, il possède un caractère réducteur qui lui confère la propriété d'être oxydé facilement par l'oxygène de l'air pour donner de l'acide formique.

Dans l'eau, sans l'ajout de méthanol, le méthanal se polymérise en réagissant avec la molécule d'eau pour donner les polyoxyméthylènes, qui sont des polymères définis par la succession du motif : « -O-CH₂- »

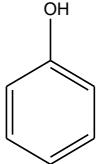
De plus, le méthanal est plus réactif que les autres aldéhydes dotés d'un caractère électrophile. Il peut réagir avec les cycles aromatiques par substitution électrophile ou avec les alcènes par addition électrophile.

En présence d'un catalyseur basique comme le NaOH avec une proportion appropriée, le méthanal subit une réaction de dis mutation dit « réaction de cannizzaro »



V.2.3.4. Le phénol [54], [55]

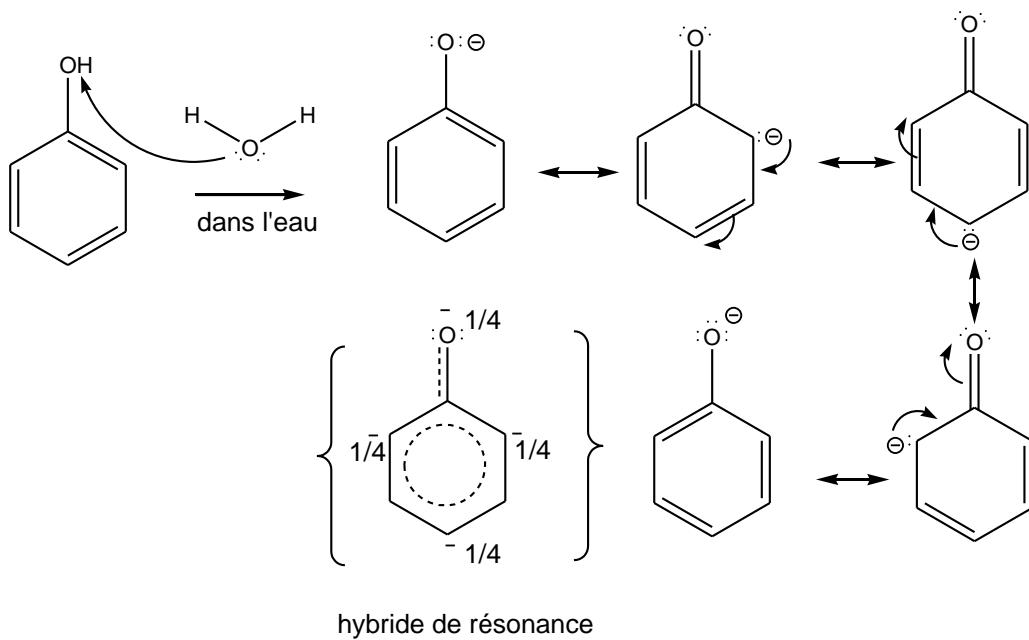
Tableau 15: Propriétés physico-chimiques du phénol

Formule développée	
Formule brute	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$
Masse molaire	$94,1112 \pm 0,0055 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ C 76,57 %, H 6,43 %, O 17 %,
pKa	$(\text{pKaPhOH}_2^+/\text{PhOH})=6,4$ $(\text{pKaPhOH}/\text{PhO}^-)= 9,95$
Moment dipolaire	$1,224 \pm 0,008 \text{ D}$
Diamètre moléculaire	0,557 nm
Température de fusion	43 °C
Température d'ébullition	182 °C
Solubilité	98 g·l ⁻¹ d'eau
Masse volumique	1,073 g·cm ⁻³
Température d'auto-inflammation	715 °C
Point d'éclairage	79 °C (coupelle fermée)
Limite d'explosivité dans l'air	1,36–10 % vol
Pression de vapeur saturante	47 Pa à 20 °C

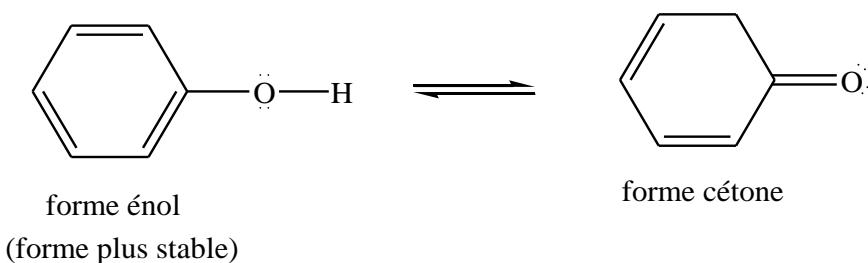
Source : <http://fr.wikipedia.org/wiki/phénol>

Le phénol se présente sous forme de poudre blanche à température ambiante et peut s'oxyder légèrement au contact de l'oxygène de l'air pour donner des traces de quinones virant sa couleur en rose puis rouge.

Dans l'eau, il peut passer sous sa forme ionique pour donner du phénolate suite à la libération de l'hydrogène mobile du groupe hydroxyle qui le constitue, provoquant ainsi une délocalisation électronique le long du cycle aromatique.



Le phénol, selon sa structure chimique, peut être considéré comme un énol. Mais contrairement à la plus part des énols, il est un énol stable comparé à sa cétone tautomère ce qui est l'inverse des cas de divers énols.



Partie 2 : ETUDES EXPERIMENTALES ET ESSAI DE FORMULATION DE VERNIS

Chapitre I : Caractérisation du baume de cajou

Chapitre II : Préparation des matières premières

Chapitre III : Synthèse de la résine

Chapitre IV : Essai de formulation de vernis à partir de la résine

Chapitre V : Proposition de diagramme schématique de production de vernis à base de cardanol.

Chapitre I : CARACTERISATION DU BAUME DE CAJOU

Le baume de cajou que nous allons caractériser en vue de la synthèse de la résine de type novolaque (résine de type-phénol formol) est un sous-produit d'une usine de noix de cajou sise à Majunga.

I.1. Compositions

Nous connaissons déjà que le baume contient de l'acide anacardique, de cardanol et de cardol mais ce qui nous intéresse, c'est de savoir leur teneur respectif dans le baume. Pour se faire nous avons couru à des travaux d'analyse sur CPG au sein de la Direction de la Protection des végétaux sise à Nanisana.

I.1.1. Matériels et appareils utilisés :

- ✓ Appareil d'analyse CPG
- ✓ Verreries de laboratoire (ampoule à décanter, pipette, bécher, etc.)
- ✓ Balance analytique de précision
- ✓ Etuve isotherme à chauffage électrique
- ✓ Bain-marie.

Description de l'appareil d'analyse CPG :

- ✓ Colonne capillaire : BP20 (polyéthylène glycol),
30m*0.32mm*0.25µm
- ✓ Four : 190°C
- ✓ Température détecteur FID : 260°C
- ✓ Température injecteur : 240°C
- ✓ Gaz vecteur : azote
- ✓ Débit du gaz vecteur : 3ml/mn
- ✓ Volume d'échantillon injecté : 1µl
- ✓ Calcul des teneurs des constituants : proportionnel aux surfaces respectives des constituants par rapport à la surface totale des composés.

I.1.2. Réactifs

- ✓ Potasse éthanolique 2N (dissolution dans l'éthanol à 96°)
- ✓ Hexane
- ✓ Acide chlorhydrique 5N
- ✓ Acide chlorhydrique 2N préparé avec du méthanol
- ✓ Sulfate de sodium anhydre servant de déshydratant

I.1.3. Manipulations

I.1.3.1. Phase de saponification

Elle a pour but de libérer les acides gras engagés dans les triglycérides ou dans d'autres formes d'esters.

Normalement, cette étape n'est pas nécessaire dans le cas de notre baume d'après la connaissance de la composition du baume que l'étude bibliographique nous a offert, mais nous l'avons réalisé quand-même pour en savoir plus sur notre produit à propos des acides gras consommables.

Pour la manipulation nous avons suivi les modes opératoires ci-dessous :

- ✓ Peser 0.1g d'échantillon à 0.001g près dans un petit flacon
- ✓ Ajouter 2ml de solution éthanolique 2N
- ✓ Mettre à l'étuve pendant 30mn avec une température de 80°C puis refroidir
- ✓ Ajouter 2ml d'eau distillée
- ✓ Extraire 2 fois avec de l'hexane
- ✓ récupérer la phase inférieure formée par la solution aqueuse
- ✓ Ajouter 2ml d'acide chlorhydrique 5N dans la phase aqueuse précédente récupérée.
- ✓ Extraire 2 fois avec de l'hexane
- ✓ Récupérer les phases formées par l'hexane puis évaporer

Il faut noter que ces opérations n'ont pas d'impact sur les trois constituants majeurs du baume que nous voulons savoir la proportion, car ils passent toujours dans la phase à analyser.

I.1.3.2. Phase de méthylation :

C'est une phase très importante pour notre cas d'analyse. Elle empêchera la réaction de décarboxylation de l'acide anacardique d'avoir lieu dans l'enceinte de l'appareil CPG et de diminuer la polarité de cet acide afin qu'il ne détruit pas la colonne chromatographique.

Logiquement nous devons aussi transformer les formes phénoliques en esters correspondants à cause de leurs polarités élevés, mais faute de réactifs nous avons réalisé tout simplement la méthylation des acides carboxyliques.

Pour cette deuxième phase, nous avons parcouru les étapes suivantes dont :

- Ajouter 2ml de solution de méthanol chlorhydrique dans l'échantillon préparé pendant la phase de saponification
- Porter le tout à ébullition dans une étuve ou bain marie pendant 20mn
- Ajouter 4ml d'eau distillée
- Ajouter 4ml d'hexane
- Soutirer la phase supérieure
- Eliminer les traces d'eau dans l'échantillon en ajoutant du sodium anhydre puis laisser se reposer pendant une nuit.

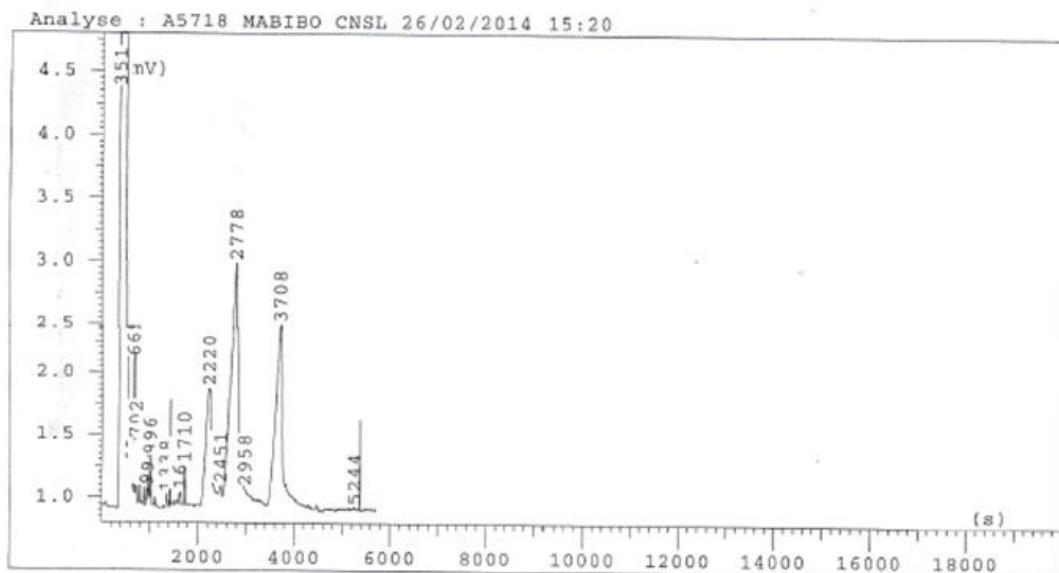
I.1.3.3. Injection dans le chromatographe

C'est une étape qui nécessite une grande propreté. Une moindre impureté entrant avec l'échantillon à analyser dans la colonne peut perturber les résultats.

Pour la manipulation, avant l'injection, la seringue d'injection doit être lavée 90 fois avec de l'hexane pour s'assurer qu'il n'y aura pas d'impureté qui risquera de souiller l'échantillon à injecter. Ensuite, on a pris 2 μ l d'échantillon et on l'a fait passer dans l'appareil à l'aide de la seringue préalablement rincée.

I.1.4. Résultats et discussions

I.1.4.1 Chromatogramme du résultat d'analyse sur CPG



A5718S MABIBO CNSL 26/02/2014 15:20
RESULTATS D'INTEGRATION

FICHIER : A5718 MABIBO CNSL
METHODE : MI978
TEMPS SURFACE CB
351 14635885 z1
624 9018 z2
669 12341 z3
702 5557 z4
777 1705 z1
861 1566 t1
948 5248 z2
996 6704 z3
1338 2270 z1
1620 3183 t1
1710 5651 z1
2220 106391 z1
2451 2055 t1
2778 294191 z1
2958 5476 z2
3708 209983 z1
5244 2286 z1
TOTAL: 15310930



Figure 12 : Chromatogramme d'analyse CPG du baume de cajou

Source : *Rapport d'analyse N°0339/14 du 26/02/2014 de la Direction de protection des Végétaux Nanisana*

I.1.4.2. Teneurs en chaque constituant

Tableau 16: Résultats du calcul de la teneur de chaque constituant du baume à partir du chromatogramme d'analyse CPG

Acide gras/résine phénolique	symbole	Lot analysé en %
Acide palmitique	16 :0	1,83
Acide palmitoléique	16 :1w7	0,83
Acide stéarique	18 :0	0,78
Acide oléique	18 :1w9	1,00
Acide linoléique	18 :2w6	0,34
Acide linoléiques	18 :3w3	-
Acide arachidique	20 :0	-
cardanol		15,81
Acide anacardique		43,73
cardol		31,21

Source : Rapport d'analyse N°0339/14 du 26/02/2014 de la Direction de protection des Végétaux Nanisana

D'après ces résultats on a constaté une teneur :

- Faible en cardanol
- Moyenne en cardol
- Forte en acide anacardique
- En trace des acides gras consommables (oléique, linoléique, palmitique, etc.).

Ces constatations nous amènent à évoquer en premier point que le baume de cajou est loin d'être consommable. Son transformation en tant que huile alimentaire nécessitera plusieurs étapes de purification qui aboutiront à un rendement faible.

En second point, la teneur forte en acide anacardique et faible en cardanol nous amène à dire que le temps d'extraction à chaud du baume n'est pas suffisant pour décarboxyler l'acide anacardique pour être transformé en cardanol.

Ainsi pour la suite de notre étude expérimentale, une opération de décarboxylation sera indispensable afin d'augmenter la teneur en cardanol.

I.2. Densité

La densité est déterminée à l'aide d'un pycnomètre et une balance analytique de précision en utilisant la formule ci-dessous :

$$d_T = \frac{m_b - m_p}{m_e - m_p}$$

$$d_{20} = d_T + 0.0012(1 - d_T) \text{ (Pour } T < 100^\circ\text{C)}$$

Avec :

d_T : Densité du fluide considéré à la température T

m_p : Masse du pycnomètre vide

m_e : Masse du pycnomètre rempli d'eau

m_b : Masse du pycnomètre rempli de baume

Mais par faute de matériel nous avons remplacé le pycnomètre par un petit éprouvette gradué de 5ml. Soient : m_{ep} , m_{eep} , m_{bep} les masses respectives de l'éprouvette à vide, rempli d'eau et rempli du baume.

Tableau 17: Valeurs respectives des masses et densité du baume effectué à 25 °C.

Masse en gramme			densité	
m_{ep}	m_{eep}	m_{bep}	d_{25}	d_{20}
18,8319	22,6928	22.5480	0, 9625	$\sim d_{25}$

Source : Auteur

D'après ces résultats, si nous se référons sur la valeur donnée dans l'étude bibliographique concernant la relation entre la densité et la siccavité d'une huile, le baume de cajou peut être classé dans la catégorie des huiles siccatives. Ainsi les vernis et peinture formulés avec les résines synthétisés à partir de ce baume pourront donc gagner un temps de séchage plus courte.

I.3. Teneur en matière polymérisé

La teneur en matière polymérisé peut être déterminée par une distillation sous pression réduite du baume.

I.3.1. Principe

L'opération consiste à évaporer les autres constituants à une température d'ébullition inférieure à celle des polymères afin qu'il ne reste plus que les polymères dans le bouilleur. Mais le problème, c'est qu'au cours de la distillation sans vide, certaines formes de polymères risquent de se former, ce qui va rogner le résultat. Ainsi nous avons opérer avec de la solution éthanolique 90°. Dans cette solution, des dépôts se forment sur les parois du récipient contenant la solution éthanolique du baume. Ces dépôts correspondent essentiellement aux matières polymérisés car après séchage à l'étuve 105°C, ces dépôts se durcissent pour donner un film noir plus ou moins brillant, et en plus, quand la longueur de la chaîne hydrocarbonée ou le nombre de la chaîne hydrocarbonée dans une macromolécule est élevée, elle devient de plus en plus insoluble dans les solvants polaires comme l'eau, l'alcool, mélange eau alcool, etc.

I.3.2 Appareils et verreries :

- Balance analytique de précision, étuve, agitateur magnétique
- Bécher et autres verreries de laboratoire

I.3.3. Modes opératoires et manipulations :

- Peser des masses m_i de baume de cajou
- Diluer les masses m_i avec de la solution éthanolique 90° dans un récipient et agiter pendant quelques minutes
- Laisser se décanter pendant quelques heures jusqu'à apparition des dépôts stables sur les parois
- Eliminer la solution éthanolique et sécher à l'étuve à 105°C le contenu du récipient
- Peser le contenu séché.

I.3.4. Résultats et discussions

Les résultats et les masses respectives utilisées lors de la manipulation sont représentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 18 : Résultats donnant la teneur en matière polymérisée

Massé de baume traité(g)	Massé de matière polymérisée (g)
3	0.217
6	0.322
9	0.515

Source : Auteur

Ce qui donne en moyenne une teneur en matière polymérisée égale à 6,14%.

D'après ces résultats nous pouvons remarquer que la teneur en matière polymérisée est faible. Mais quelques soient leurs teneurs, il faut les éliminer car leurs présences dans les monomères de polycondensation (cardanol, formol) pourront provoquer certaines modifications sur le déroulement de la réaction et la consistance finale du produit.

NB : Pour les autres caractéristiques du baume, nous avons pris en considération tous simplement les données bibliographiques, car ce qui nous intéresse le plus est la teneur de chaque constituant du baume (nécessaire pour l'opération de séparation et synthèse) et sa siccavitité (nécessaire pour la formulation du vernis).

I.4. Résumés des résultats de caractérisation du baume

Tableau 19 : Résumé de la caractéristique du baume

désignation	Valeur
Teneur en chaque constituant du baume	<ul style="list-style-type: none">• Cardanol : 14,84%• Acide anacardique : 41,06%• Cardol : 29.306%• Matière polymérisée : 6.14%
Densité à 25°C	0.9625

Source : Auteur

Chapitre II : PREPARATION DES MATIERES PREMIERES

La préparation des matières premières est nécessaire pour avoir un produit pur pour la synthèse. Pour le cas du formol, cette opération n'est pas nécessaire mais ce qui nous préoccupe, c'est le cas du baume à cause de la présence des autres constituants majeurs qui occupent ce dernier à part le cardanol.

Pour la manipulation l'une des deux méthodes suivantes peut être utilisée :

a) Première méthode :

- ✓ Elimination de l'acide anacardique par un traitement à la chaux en milieu alcoolique
- ✓ Dépolymérisation
- ✓ Elimination du cardol avec l'hydroxyde d'ammonium.

b) Deuxième méthode :

- ✓ Elimination de l'acide anacardique par décarboxylation
- ✓ Dépolymérisation
- ✓ Elimination du cardol avec l'hydroxylamine

Mais d'après les résultats de l'analyse sur CPG, la teneur en acide anacardique occupe presque la moitié de la totalité de la teneur de chaque constituant du baume. Ce qui nous amène à choisir la deuxième méthode pour qu'on ait un meilleur rendement en cardanol après purification.

II.1. Elimination de l'acide anacardique par décarboxylation

II.1.1. Principes :

Traiter le baume dans un intervalle de température où la réaction de décarboxylation a lieu. Pour la manipulation, nous avons opéré à 200°C. A cette température un dégagement important de fumée blanche peut être détecté à l'œil nu. Au fur et à mesure que la réaction avance, cette fumée devient de moins en moins épais jusqu'à ce qu'elle devient de plus en plus difficile à observer à l'œil nu.



Figure 13: Photo du montage de décarboxylation sous hotte

Source : Auteur

Pour savoir le temps nécessaire pour cette décarboxylation nous avons recouru aux manipulations suivantes :

II.1.2. Modes opératoires

- Préparation de 3 échantillons dont les masses sont : 20, 40 et 60g
- Cuisson à 200°C de chaque échantillon
- Suivi du dégagement de la fumée blanche à l'œil nu.

II.1.3. Appareils et verreries utilisés :

- Balance analytique de précision
- Plaque chauffante
- Thermomètre servant de régulateur manuel.

II.1.4. Résultats de la manipulation

Tableau 20 : Temps de disparition des fumées blanches épais respectivement pour les 3 échantillons d'analyse

Masses en g	Temps de décarboxylation en mn
20	26mn
40	28mn
60	32mn

Source : Auteur

D'après ce tableau et certaines opérations que nous avons réalisées à part, nous avons constaté que le temps de la réaction varie peu avec la quantité de baume traité. Il est surtout influencé par la répartition de la chaleur en tout point du milieu réactionnel. Ainsi une bonne agitation pourra donc diminuer le temps de la réaction.

II.2. Dépolymérisation

II.2.1. Principe :

Le principe est de solubiliser le baume décarboxylé dans l'éthanol 90° et le laisser se reposer pendant un temps plus long (minimum 4h) afin que les formes polymérisés se déposent au fond du récipient.

II.2.2. Appareils et verreries

- Balance analytique de précision
- Bécher 800ml, et autres verreries de laboratoires....

II.2.3. Mode opératoire

- Prendre une masse m de de l'échantillon décarboxylé
- La mélanger avec un volume V d'éthanol.
- Laisser se reposer pendant quelques heures ou une journée

II.2.4. Résultats et discussions

Tableau 21 : Masse des matières polymérisées après décarboxylation de 3 et 6g de baume

Masse des prélevements en g	Masse des matières polymérisées en g
3	0.509
6	0.823

Source : Auteur

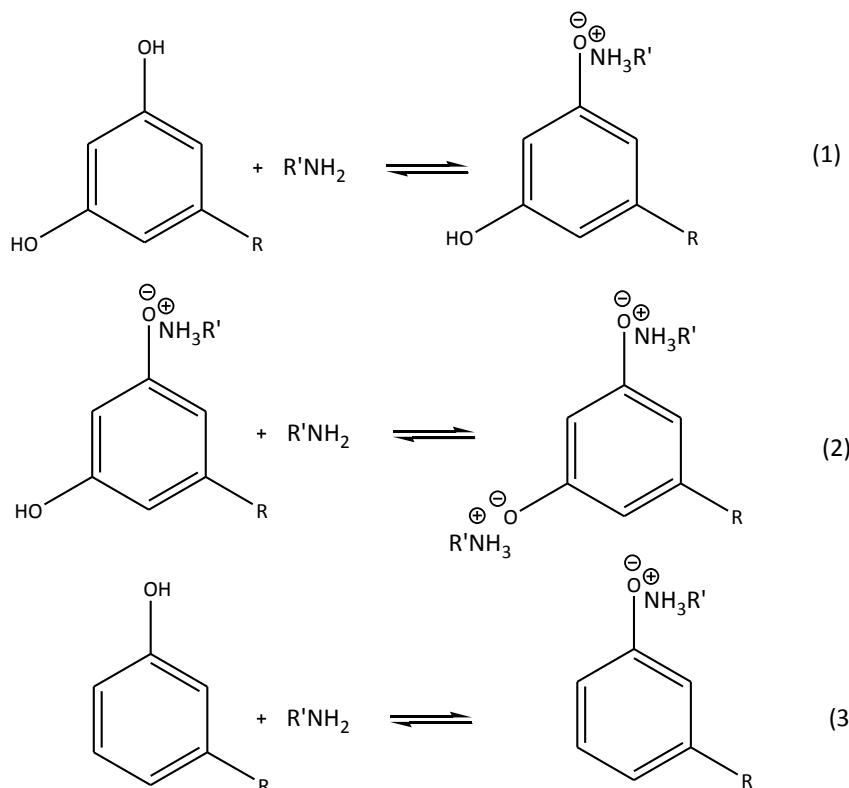
Soit en moyenne une teneur en matière polymérisée égale à 15,34%

Et par rapport au baume de départ on a une augmentation de 9.2% de matière polymérisée.

II.3. Elimination du cardol par traitement à l'hydroxylamine

II.3.1. Principe [56]

L'élimination du cardol fait intervenir le caractère acide de ce composé et la dualité de la réaction cardanol-cardol avec les hydroxylamines selon les réactions suivantes :



D'après les études bibliographiques, seule la réaction (1) est favorable à température ambiante, la réaction (3) ne se produise qu'à une température plus élevée.

➤ Calcul de la quantité minimale d'hydroxyde d'ammonium utilisé pour la séparation :

Pour la réaction 1, on a besoin de 1mole d'hydroxylamine pour donner 1mole de sel d'hydroxylamine. Ce qui fait qu'on a besoin de 17g d'ammoniac pour 320g de cardol

Or, l'ammoniac que nous avons utilisé est de l'ammoniac en solution aqueuse de 25% en masse dont la densité est sensiblement égale à 1 et le baume contient 31.21% en masse de cardol.

Ainsi par calcul nous avons obtenu la relation suivante :

$$m_A = 0,066m_B$$

Avec : m_A : masse de l'hydroxyde d'ammonium

m_B : masse du baume

Ainsi, pour avoir une meilleure séparation, il faut opérer avec un large excès d'hydroxyde d'ammonium par rapport à cette valeur minimum pour déplacer l'équilibre de la réaction vers la droite.

II.3.2. Modes opératoires

- Prendre 10 grammes de baume et la dissoudre dans de l'éthanol 30ml et hydroxyde d'ammonium en excès ;
- Laisser agir le tout avec agitation pendant 15mn
- Après 15mn extraire avec 20ml d'hexane, réaliser 4 fois
- Récupérer les phases hexaniques et les traiter avec 10ml d'HCl 5%
- Laver avec 100ml d'eau puis sécher et peser.

II.3.3. Appareils et verreries

- Balance analytique de précision
- Ampoule à décanter, autres verreries de laboratoire.

II.3.4. Résultats et discussions

A l'issu de cette opération, nous avons obtenu une masse de 5,307g de cardol. Ce qui donne un rendement en cardanol à 53.047%.

Pour avoir un bon rendement de séparation, il faut bien laver la solution éthanolique avec de l'hexane et penser à bien contrôler l'excès d'hydroxyde d'ammonium.

II.4. Rendement en cardanol à l'issu du traitement du baume

Soient :

η : Rendement final en cardanol

Py : teneur en matière polymérisée après décarboxylation

Co : rendement en cardanol après séparation à l'hydroxyde d'ammonium

$$\eta = (1 - Py) \times Co$$

D'après les résultats ci-dessus : Py = 0.1534

Co = 0.53047

Ce qui donne le rendement final en cardanol :

$$\eta = 44,9\%$$

Chapitre III : SYNTHESE DE LA RESINE

III.1. Aspects théoriques de la synthèse

III.1.1. Les matières premières utilisées et leurs caractéristiques physico-chimiques :

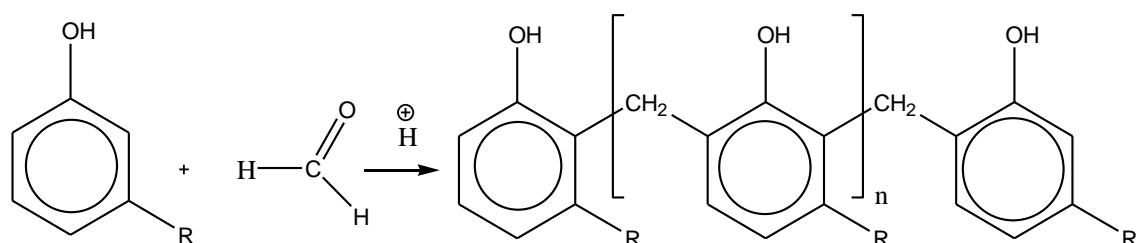
Les matières premières utilisées sont :

- Cardanol : Densité : 0.9320 (densité mesurer à 19°C)
PH~6.5
- Formol 40% : Densité~1.

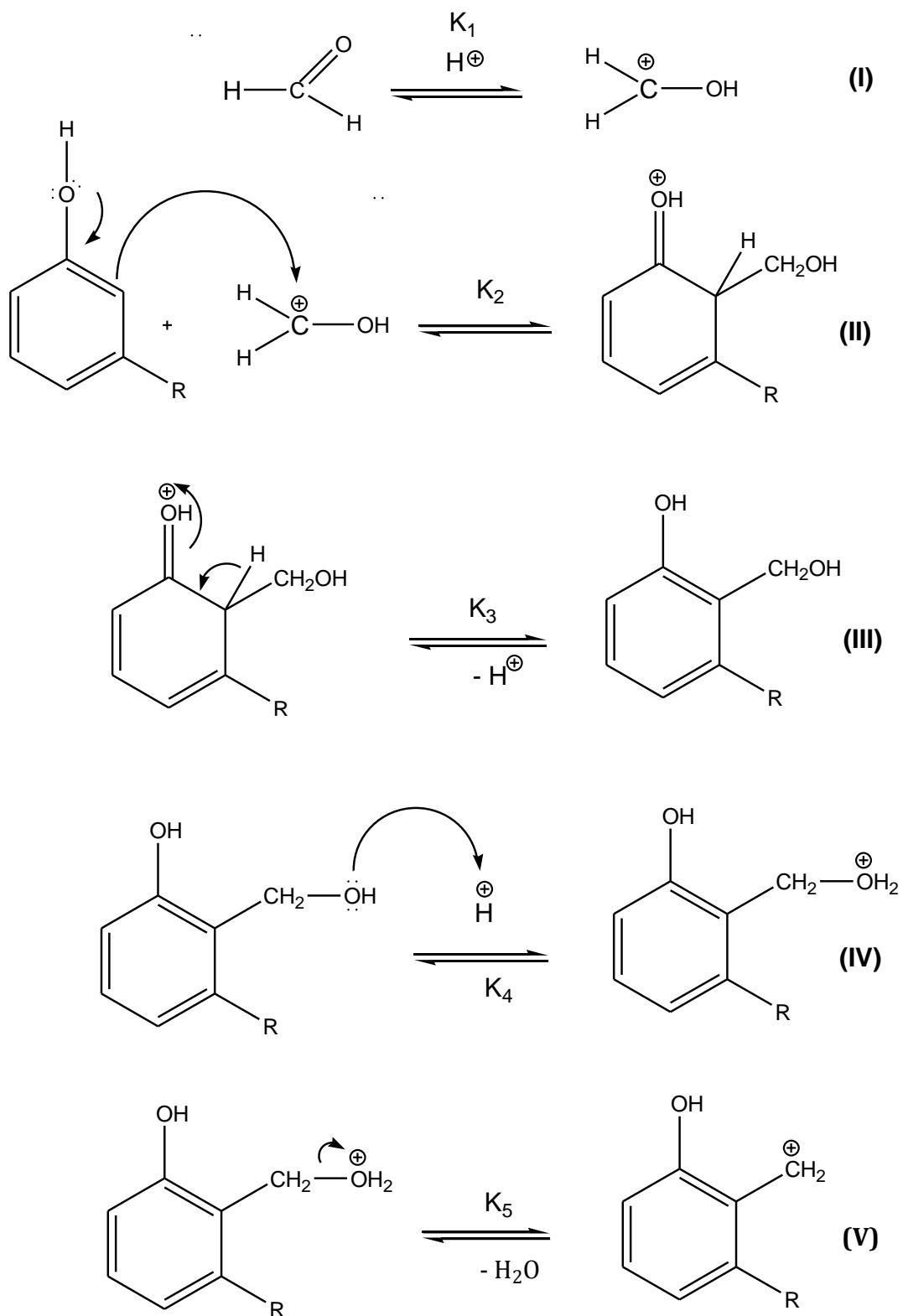
Les autres caractéristiques sont représentées respectivement aux sous paragraphes **V.2.3.1.** et **V.2.3.3.** de la partie étude bibliographique.

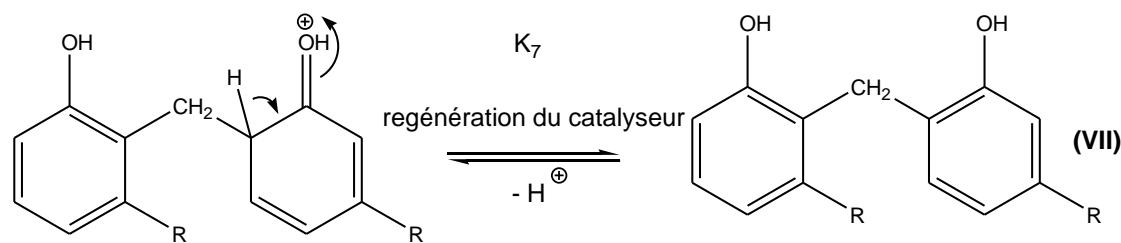
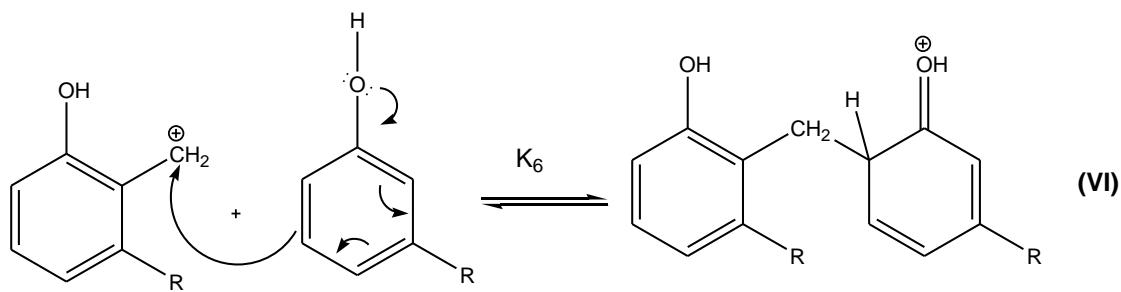
III.1.2. Réaction et mécanisme

La réaction qui se produit est une réaction de polycondensation en milieu acide entre le méthanal du formol et le cardanol dont le résumé de la réaction est la suivante :



Si nous nous limitons tout simplement à la réaction condensation, nous pouvons envisager le mécanisme de la réaction suivante :



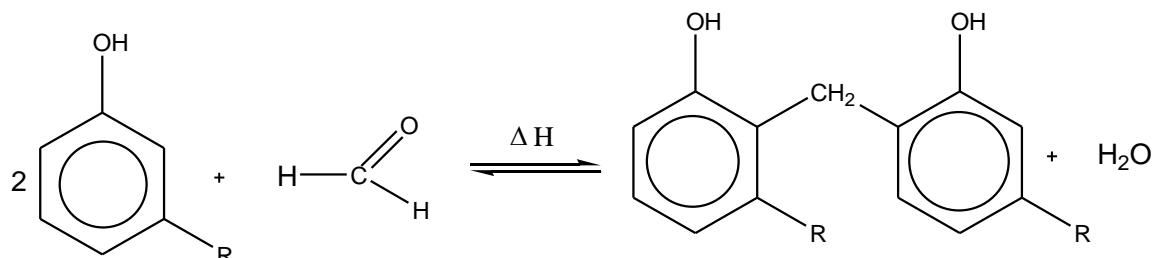


III.1.3. Aspect thermodynamique de la réaction de condensation

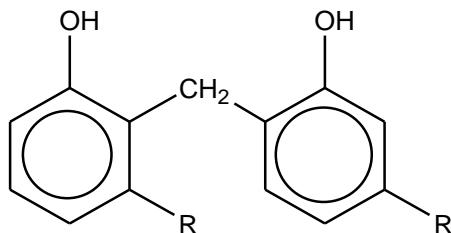
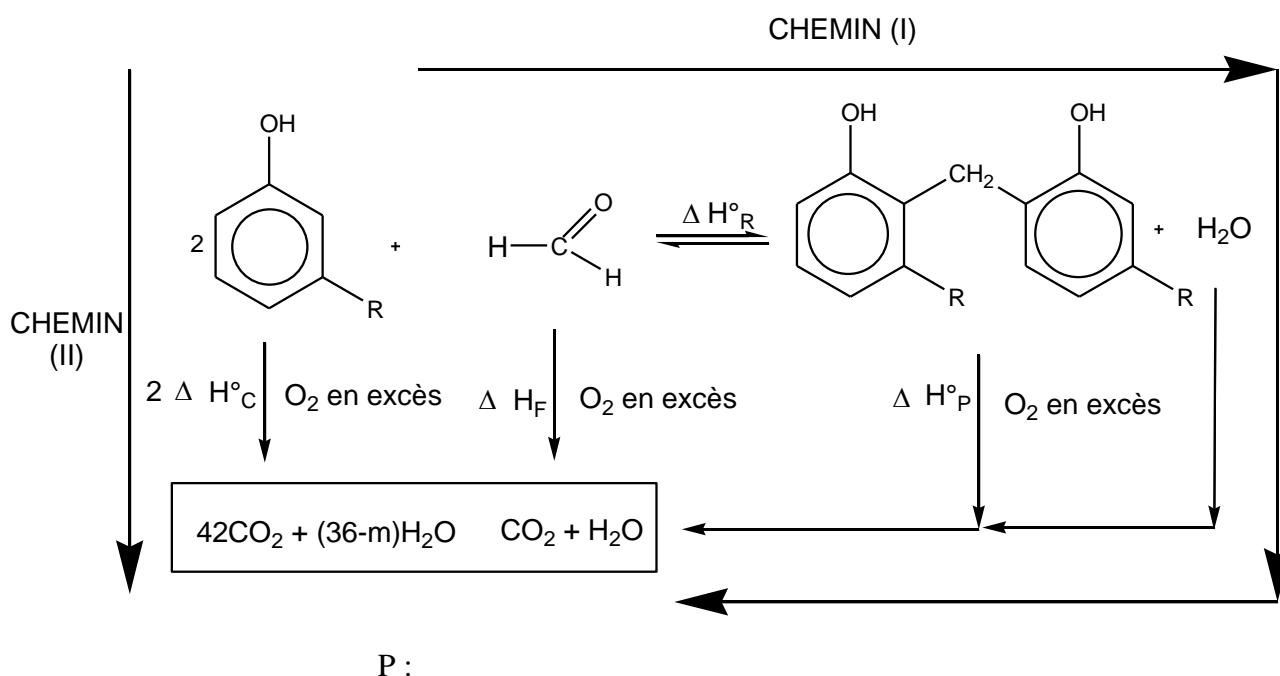
L'étude de l'aspect thermodynamique d'une réaction est nécessaire pour contrôler le déroulement de la réaction au point de vue température (définit la chaleur de la réaction) et pression.

➤ Enthalpie standard ΔH de la réaction de condensation correspondant

Pour sa détermination, nous allons appliquer la loi de HESS [57] qui stipule que : « la chaleur d'une réaction est une fonction d'état, elle est indépendante du chemin suivi lorsqu'elle est réalisée à volume ou pression constante », en partant du résumé de la réaction suivante :



Si nous réalisons une réaction de combustion pour cette réaction, nous pouvons suivre deux chemins distincts qui aboutiront au même état final présentés ci-dessous :



Application de la loi de HESS : CHEMIN(I) = CHEMIN (II)

$$\Delta H^{\circ}_R + \Delta H^{\circ}_P = 2\Delta H^{\circ}_C + \Delta H^{\circ}_F$$

$$\Delta H^{\circ}_R = 2\Delta H^{\circ}_C + \Delta H^{\circ}_F - \Delta H^{\circ}_P$$

R : C₁₅H_{31-m}

$$m = 2x_{\text{instauration}} : 0, 2, 4, 6$$

ΔH°_R : enthalpie standard de la réaction (la grandeur à chercher)

ΔH°_C : enthalpie standard de combustion du cardanol

ΔH°_F : enthalpie standard de combustion du formaldéhyde

ΔH°_P : enthalpie standard de combustion du produit de condensation

La chaleur de combustion correspondant à ces trois composés intervenants dans la combustion peut être trouvée par le calcul du pouvoir calorifique correspondant à chacun selon la formule suivant :

$$I = 7860 + 280(1 - C)^{0.25}C + 2900(H - (O/8)) + 2500S - 600E$$

I : pouvoir calorifique inférieur

C : teneur en carbone du combustible

H : teneur en hydrogène du combustible

O : teneur en oxygène du combustible

S : teneur en soufre du combustible

E : teneur en eau du combustible

D'après les calculs du teneur en carbone, hydrogène, oxygène, soufre, eau nous avons trouvé les résultats suivant pour 1kg de combustible en prenant la valeur maximum en hydrogène de la chaîne latérale R du cardanol et du produit de condensation P.

Tableau 22 : Teneur en carbone, hydrogène et oxygène de 1kg de cardanol, de formol et du produit de condensation pris séparément

	C	H	O	S	E
cardanol	0.829	0.118	0.053	-	-
Formol 40%	0.16	0.027	0.213	-	0.6
P (produit de la condensation)	0.832	0.116	0.057	-	-

Source : Auteur

En ramenant ces résultats dans l'expression du pouvoir calorifique inférieur nous avons trouvé les résultats suivants :

$$\Delta H^\circ_F = -28.215 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_C = -3004.512 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_P = -6106.467 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Avec: $\Delta H^\circ_i = I_i \times M_i$

M_i : masse molaire en kg.mol^{-1} du compose i

Ce qui nous donne la valeur numérique de ΔH°_R suivant :

$$\Delta H^\circ_R = -3004.512 \times 2 - 28.215 + 6106.467 = 69.228 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$\Delta H^\circ_R = 289.373 \text{ kJ.mol}^{-1} > 0$

Cette valeur de l'enthalpie standard de la réaction de condensation entre le cardanol et le formol nous montre que la réaction a besoin de chaleur pour se produire. Ce qui nous amène à conclure que l'apport de chaleur à la réaction déplacera l'équilibre de cette réaction vers la formation du produit de condensation.

III.1.4. Expression cinétique de la réaction de condensation

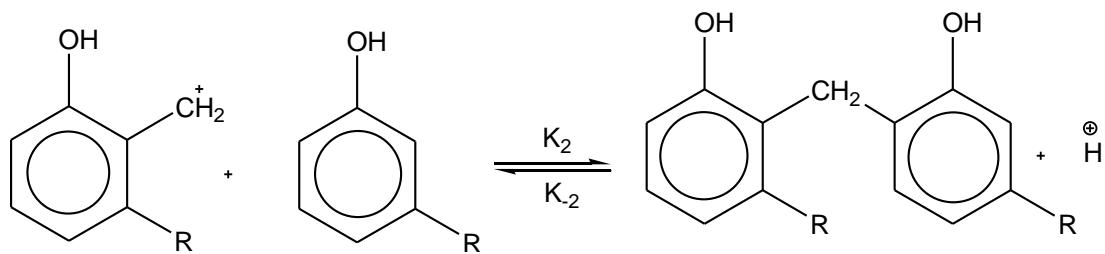
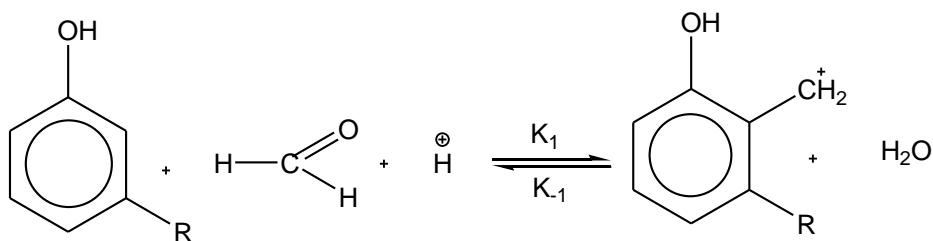
La connaissance de l'expression cinétique d'une réaction est très importante à savoir dans les synthèses chimiques car elle renseigne sur les paramètres qui contrôlent la vitesse de la réaction.

Pour trouver cette expression, l'un des deux méthodes suivantes peuvent être utilisées : [58]

- L'Approximation de l'Etat Quasi-Stationnaire (AEQS) stipule que la vitesse de formation globale d'une intermédiaire réactionnelle (IR) est nulle dans toutes les étapes d'une réaction chimique,
- L'Approximation de l'Etape Cinétique Déterminante (AECD) énonce que la vitesse cinétique d'une suite de réaction successive est imposée par l'étape présentant la constante de vitesse la plus faible.

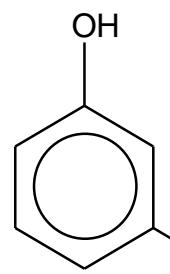
- Intermédiaire réactionnel (IR) : c'est une entité chimique généralement chargée dont sa durée de vie dans une réaction chimique est courte et sa concentration est sensiblement constante tout au long de la réaction. C'est-à-dire que sa dérivé par rapport au temps est nulle ($(d(IR)/dt)=0$).

Dans notre cas de réaction, nous allons partir de la réaction suivante qui est le résumé de la réaction dans le mécanisme réactionnel :

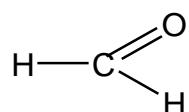


Soient :

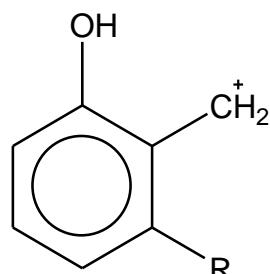
C₁:



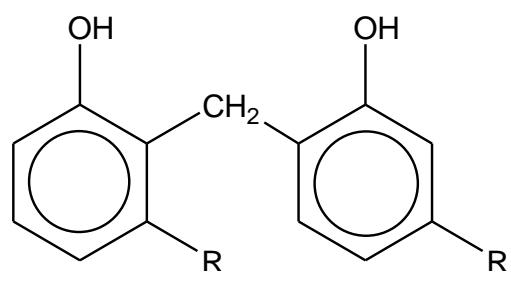
F:



C₁⁺:



C₂:



Avec : K_i : constante de vitesse des réactions directes

K_{-i} : constante de vitesse des réactions inverses

H⁺ : catalyseur de la réaction

Si nous appliquons à cette réaction la méthode de « l'Approximation de l'Etat Quasi-Stationnaire » (AEQS) pour déterminer l'expression cinétique de sa vitesse en considérant que l'intermédiaire réactionnel est C_1^+ (c'est un carbocation et généralement, les carbocations sont instables, leurs formations sont lentes mais leurs disparitions sont rapides) nous pouvons procéder aux calculs littéraux suivants :

- Expression de $[C_1^+]$:

$$\frac{d[C_1^+]}{dt} = K_1[C_1][F][H^+] - K_{-1}[C_1^+][H_2O]$$

$$\frac{d[C_1^+]}{dt} = 0$$

$$[C_1^+] = \frac{K_1[C_1][F][H^+]}{K_{-1}[H_2O]}$$

- Expression de la vitesse de formation de C_2 :

$$v = \frac{d[C_2]}{dt} = K_2[C_1][C^+] - K_{-2}[C_2][H^+]$$

$$\frac{d[C_2]}{dt} = K_2 \frac{K_1}{K_{-1}} \frac{[H^+][C_1]^2[F]}{H_2O} - K_{-2}[C_2][H^+] \quad (1)$$

Soit :

$$K = K_2 \frac{K_1}{K_{-1}} [H^+]$$

$$K' = K_{-2}[H^+]$$

La vitesse de formation de C_2 sera alors :

$$v = \frac{d[C_2]}{dt} = K \frac{[C_1]^2[F]}{H_2O} - K'[C_2] \quad (2)$$

D'après les équations (1) et (2) nous pouvons dire que :

- ✓ La formation de la molécule d'eau et le produit de condensation lui-même constituent l'inhibiteur de la réaction ;
- ✓ L'ion H⁺ constitue l'accélérateur de la réaction.

Et d'après l'étude thermodynamique de la réaction, l'apport de chaleur déplace l'équilibre vers la droite ce qui fait que la valeur de K' sera très faible devant K. Ainsi l'équation(2) devient :

$$v = \frac{d[C_2]}{dt} = K \frac{[C_1]^2[F]}{H_2O} \quad (3)$$

En conclusion : si on veut avoir une vitesse de réaction plus vite, il faut apporter de la chaleur et d'ion H⁺ à la réaction et penser à isoler l'eau formée au cours de la polycondensation.

III.2. Synthèse de la résine

III.2.1. Réactifs utilisés

- ✓ Cardanol
- ✓ Formol 40%
- ✓ Acide chlorhydrique 33% : catalyseur de la réaction

III.2.2. Appareils et verreries

- ✓ Balance analytique de précision
- ✓ Plaque chauffante muni de régulateur de température
- ✓ Réacteur de polycondensation muni d'agitateur et de dispositif à reflux
- ✓ Divers verrerie de laboratoire (pipette, bêcher, éprouvette graduée, ...)

III.2.3. Modes opératoires

- ✓ Peser une masse m de cardanol et une masse m' de formol avec un rapport molaire identique à celui des résines phénols-formols réalisés en milieu acide (1.18-1.33)
- ✓ Mélanger le tout dans le réacteur de polycondensation
- ✓ Ajuster le pH du milieu dans le domaine de pH acide
- ✓ Lancer l'opération de polymérisation en opérant à 100°C.

III.2.4. Manipulations

III.2.4.1. Manipulation préliminaire

Cette opération a pour but de trouver les divers paramètres qui influencent le déroulement de la réaction expérimentalement.

III.2.4.1.1. Réaction au hasard

Pour la manipulation, nous avons opéré avec les conditions suivantes :

Tableau 23 : Condition opératoire de la synthèse de la résine

désignations	valeurs
Masse de cardanol (g)	10
Masse de formol (g)	1.85
Rapport molaire cardanol-formol	1.3
Température	100°C
pH	2

Source : Auteur

Comme résultat nous avons constaté que la réaction s'est poursuivie jusqu'à un stade où le milieu réactionnel devient très difficile à agiter (augmentation de la viscosité de la solution). Ce stade est caractérisé par la formation d'une substance solide plus ou moins élastique de résistance mécanique faible.

Pour ce 10g de cardanol, nous avons trouvé une durée d'opération égale à 5mn15s.

III.2.4.1.2. Effet du pH du milieu réactionnel

Présenté dans la partie étude cinétique de la synthèse, le pH a beaucoup d'influence sur le déroulement de la réaction. Plus la concentration en ion H⁺ est élevée, la vitesse de la réaction devient plus vite. Mais d'après des manipulations préliminaires que nous avons réalisées, ceci n'est vrai que partiellement car quand le milieu réactionnel devient très acide, la vitesse de la réaction devient très lente. Ainsi, suite à des essais successifs réalisés, nous avons constaté que la réaction est favorable pour la valeur de pH situant entre 1.5 et 2.5

III.2.4.1.3. Cinétique de la réaction

Le but de l'étude cinétique expérimentale est de trouver expérimentalement la constante K de l'expression cinétique de la réaction. Pour sa détermination, il est possible de réaliser des opérations de suivi d'une des réactifs qui apparaît dans l'expression cinétique de la réaction. Pour le cas de la polycondensation phénol-formol, la détermination de K est faite par le suivi de la concentration en formaldéhyde dans le milieu réactionnel par dosage colorimétrique par la méthode au chlorure d'hydroxylammonium. Mais cette méthode ne pourra pas offrir un meilleur résultat dans le cas de notre réaction à cause de la couleur sombre du baume de cajou. Ce qui nous a renvoyé à analyser tout simplement le temps d'achèvement de la réaction pour quelques masses de matière première et de tracer un graphe correspondant afin d'estimer à peu près le temps nécessaire pour la polycondensation.

La réaction est ensuite suivie par observation à l'œil nu de la consistance de la résine pour des échantillons prélevés à l'instant t_i aux alentours du temps prédéfini pour l'achèvement de la réaction.



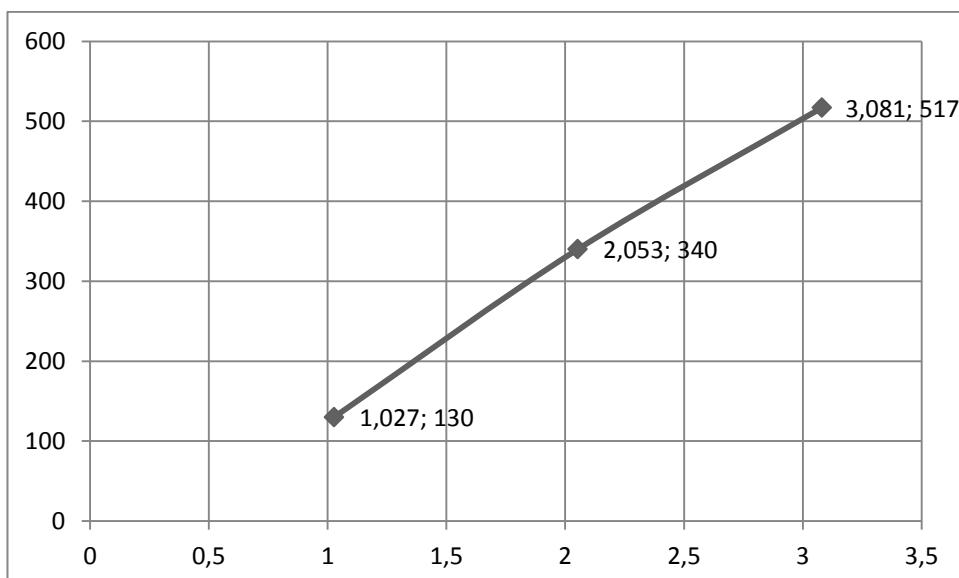
Figure 14: Photo de l'échantillon de prélèvement pour le suivi de la consistance de la résine.

Source : Auteur

Tableau 24 : Résultats de l'opération de polycondensation pour des masses différentes en cardanol et formol

Masses de cardanol (g)	Masses de formol (g)	Durées d'achèvement de la réaction
5.56	1.027	2mn10s
11.12	2.053	5mn40s
16.68	3.081	8mn37s

Source : Auteur



Axe des ordonnées : durée d'achèvement de la réaction en seconde (s)

Axe des abscisses : masse de formol en gramme (g)

Figure 15 : Durée d'achèvement de la réaction en fonction de la masse de formol pour un rapport molaire cardanol-formol égal à 1.3.

Source : Auteur

III.2.4.2. Synthèse de la résine à caractériser

Cette seconde partie de la manipulation est consacrée à la synthèse proprement dite de la résine en vue d'une caractérisation et de réalisation d'un essai de formulation de vernis. Les réactifs utilisés, appareils et verreries et modes opératoires sont présentés respectivement dans les sous paragraphes **III.2.2** et **III.2.3** de la partie synthèse de la résine.

Pour la manipulation nous avons opéré avec les valeurs données dans le tableau ci-dessous :

Tableau 25 : Valeurs des grandeurs et paramètres utilisés pour la synthèse

Désignations	valeurs
Masse de cardanol (g)	10
Masse de formol (g)	1.9
pH d'opération	[1.5-2.5]
Temps de réaction	4mn

Source : Auteur

A la fin de l'opération, après neutralisation avec de la soude, lavage et séchage, la masse de la résine obtenue est sensiblement égale à 10,2g.

Ce qui donne une perte en masse sensiblement égale à 14,28% correspondant à : l'eau de polycondensation, l'eau apportée par le formol et le reste de formaldéhyde.

III.3. Caractérisation de la résine obtenu

Tableau 26 : Caractéristiques de la résine

Densité	0.819
Propriété optique	brillant
solubilité	<ul style="list-style-type: none">• insoluble dans l'eau• Soluble dans les solvants organiques apolaires

Source : Auteur

NB : le calcul de la teneur en eau est développé dans la partie annexe de cet ouvrage.

Chapitre IV : ESSAI DE FORMULATION DE VERNIS A PARTIR DE LA RESINE

IV.1. Généralités sur les vernis

IV.1.1. Définitions [59], [60], [61]

Les vernis sont des solutions ou des dispersions filmogènes de substance chimique, incolores ou pas selon leur formulation. Ils sont utilisés pour modifier ou renforcer les propriétés des surfaces des matériaux comme les bois, les aciers, les plastiques, etc. en donnant en même temps un aspect décoratif pour la pluparts des cas.

Les vernis sont caractérisés par les paramètres suivants [62] :

- ✓ **La durée de séchage** : cette durée peut se diviser en trois dont :
 - La durée de séchage « hors poussière » : temps nécessaire pour que le film ne soit plus apte à retenir les poussières en suspension dans une atmosphère calme ;
 - La durée de séchage au toucher : temps nécessaire pour que le film ne colle plus au toucher d'un doigt sec.
 - La durée de séchage « apparent complet » : temps nécessaire pour que le film puisse supporter des conditions d'usage, de manutention, de stockage, etc.
- ✓ **La brillance** [63] : définit la propriété optique du film de vernis appliqué sur un support. C'est la perception visuelle qui survient lors de l'observation de ce dernier. Elle est déterminée selon l'ISO2813 et EN 1323-2.
- ✓ **L'adhérence** : définit la force d'attraction entre le support et le film de vernis. Elle est déterminée selon l'ISO 6272 et EN13523-12
- ✓ **La dureté** : définit l'aptitude du revêtement à résister à l'action mécanique. Elle caractérise la résistance à la rayure d'un revêtement et se mesure selon l'ISO 15184, ASTM D3363 et EN 1323-12.
- ✓ **Résistance à la fissuration par pliage** : détermine la résistance à la fissuration et le degré d'adhérence d'un revêtement organique appliqué sur un support métallique lorsqu'il est plié selon un angle de 135° à 180°. Elle est mesurée selon l'ISO 1519 et EN 13523-7.

- ✓ **Autres paramètres** : résistance à la corrosion, résistance à la chaleur, résistance à différentes substances, réaction au feu.

IV.1.2. Classification des vernis [64]

D'après la norme AFNOR de classification des peintures et vernis, ces derniers peuvent être classés selon la nature chimique des liants qui les constituent et leur mode de séchage que nous pouvons consulter dans l'annexe 4

IV.1.3. Les principaux constituants des vernis [66], [67]

Les vernis sont constitués essentiellement de deux constituants principaux et trois constituants facultatifs suivants :

- Les liants
 - Les solvants
 - Les pigments
 - Les charges
 - Les aditifs
- } constituantes facultatives

IV.1.3.1. Les liants :

Les liants sont des agents filmogènes contenus dans le vernis qui peuvent être aussi classés en deux groupes :

Les liants principaux : ils sont les premiers responsables du film de vernis et occupent la grande majorité de la teneur en liants.

Les liants complémentaires : ils sont en quantité faible dans le vernis et ont pour rôle de renforcer les propriétés filmogènes des liants principaux (exemple : en les rendant plus souple, augmente leur vitesse de durcissement, etc.).

IV.1.3.1.1. Les liants principaux

- ✓ Les résines vinyliques :

Ce sont des résines de la famille des poly acétates de vinyle, les copolymères de chlorure de vinyle et acéate ou propionate de vinyle, les copolymères de propionate de vinyle et des acrylates, les copolymères de chlorure de vinyle et d'un acrylate, les copolymères de vinyle toluène et d'un acrylate, les copolymères de chlorure de vinyle et d'un maléate,...

✓ Les polyacétals vinyliques :

Les plus utilisés sont les polybutyral vinyliques qui peuvent être associés aux résines phénol-formols généralement utilisés dans les domaines navales et automobiles.

✓ Les résines cellulosiques :

Ils regroupent les nitrocelluloses, les acétates de cellulose, les propionates de cellulose, les acétobutyrate de cellulose qui peuvent être combinés avec les résines alkydes, les amines les acryliques, les maléiques,...

✓ Les résines alkydes :

Ce sont les résultats d'estérification des polyalcools avec les diacides comme les anhydrides phtaliques, les acides iso phtaliques, les téraphthaliques maléiques modifiés par des polyacides aliphatiques insaturés (exemple : acide oléique) et peuvent être modifiées par les styrènes, les colophanes,...

✓ Les résines phénoliques :

Résines obtenues par réaction de polycondensation entre les phénols et les aldéhydes formiques que nous pouvons consulter dans la partie de l'étude bibliographique concernant les différents types de résine phénoliques.

✓ Les résines acryliques :

Ce sont les polyacrylates ou poly méthacrylates de méthyle ou éthyle. Dans le marché, on peut les trouver en solution dans un mélange de solvants (ester, cétone, hydrocarbure) ou sous forme de monomère accompagné d'un élément photo-initiateur.

✓ Les autres résines :

Les polyuréthanes (les alkydes-uréthanes, les polyuréthanes bicomposants, les polyuréthanes monocomposants,...), les résines aminées, les résines époxydiques, les résines de coumarone-indènes, les caoutchoucs chlorés, les polyoléfines halogénées, les silicones, les liants mixtes organiques, les résines fluorées,...

IV.1.3.1.2. Les liants complémentaires

Ce sont principalement les huiles siccatives (huiles formés à partir de la glycérine et d'acide gras : huile de lin, huile de ricin, huile d'aleurite, etc.) et les plastifiants (huile de paraffine, polyéthers vinyliques, ricinoléate, acrylate, etc.).

IV.1.3.2. Les solvants

En chimie, les solvants peuvent être classés selon leur polarité (solvant polaire ou apolaire) ou leur aptitude à protoner (solvant protique ou aprotique). Ces solvants servent à solubiliser les résines de base du vernis et à véhiculer les additifs supplémentaires.

Les solvants les plus utilisés en vernis et peintures sont les suivants :

- Les alcools : l'éthanol, l'alcool isopropylique, l'isobutanol, l'alcool isodécylique,...
- Les glycols : mono-éthylèneglycol, diéthylèneglycol,
- Les éthers de glycol : méthoxypropanol, éthoxypropanol, éther de propylèneglycol,...
- Les esters : acétate d'éthyle, acétate d'isopropyle, acétate d'amyle,...
- Les cétones : méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone, cyclohexanone,...
- Les hydrocarbures : hydrocarbures aromatiques (toluène, xylène), solvants pétroliers (white-spirit, solvant naphta, kérósène,), essences de térébenthines (essence de résine de pin : mélange d'hydrocarbure terpénique), hydrocarbures chlorés (1,2-dichlorobenzène, monochlorobenzène...), hydrocarbures nitrés (nitrométhane, 2-nitropropane,...), etc.

IV.1.3.3. Les pigments

Ce sont des agents opacifiants et colorants généralement utilisés en peinture mais rarement en vernis (utilisés pour des applications spécifiques comme le cas des vernis à ongle). Ils sont des solides très fines de dimension inférieure à 1µm et peuvent être de nature minérale ou organique.

IV.1.3.4. Les charges

Comme les pigments, ce sont aussi des particules solides de dimension très petite utilisés spécialement dans les peintures et encres pour augmenter certaines propriétés de ces derniers (généralement mécanique). Mais en générale, leur raison d'utilisation majeure est de diminuer le coût des produits.

IV.1.3.5. Les additifs :

Ce sont les agents rhéologiques (bentonite, montmorillonite, huile de ricin hydrogéné), les agents dispersants et les agents mouillants (lécithine de soja, polyacrylate, silicone), les agents anti-bulles (silicone, polyacrylate), plastifiants, catalyseurs et siccatisifs (naphténates, octoate de plomb, octoate de cobalt, octoate de manganèse), les agents fongicides (isothiazolinone, composés d'ammonium quaternaire, tolyfluanide), etc.

IV.1.4. Fabrication de vernis [65]

La fabrication de vernis et leur formulation sont semblables aux fabrications des encres de surimpression et des peintures. La différence est que dans les vernis, on n'ajoute pas en générale des pigments et des charges comme ce qu'on vient de dire plus haut.

Pour la fabrication, après des traitements préliminaires (broyage, triage, etc.), elle commence par la cuisson du liant (les résines) puis ajout de solvant pour diluer partiellement les résines. Ensuite on ajoute des additifs supplémentaires si nécessaire, comme les plastifiants, les durcisseurs, les stabilisants, etc. Ces opérations donnent à la sortie, des vernis concentré qui seront dilués pour une seconde fois afin de donner des aspects rhéologiques meilleurs pour de nombreuses applications.

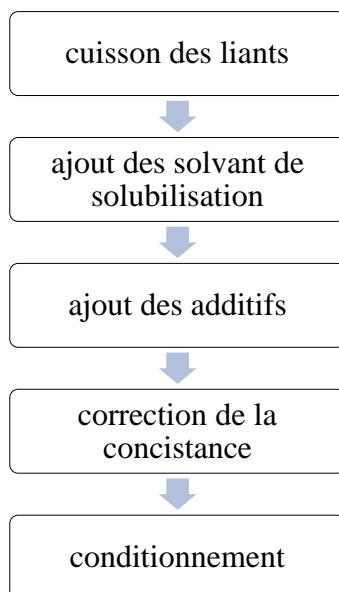


Figure 16 : Schéma de fabrication de vernis

Source : <http://www.cdc.gov/niosh/docs/84-115/84-115.pdf>

IV.1.5. Les différentes modes de séchage des vernis [33]

- ✓ Séchage physique : les composants du vernis s'infiltrent dans les interstices ou les pores des matériaux imprégnés.
- ✓ Séchage chimique : il est caractérisé par des réactions d'oxydation par l'oxygène de l'air des doubles liaisons contenu dans les macromolécules de la résine et les huiles siccatives, ou une poursuite de la réaction de polymérisation provoquée par les énergies apportées par la lumière.
- ✓ le séchage thermique : il combine le séchage par infiltration et le séchage par évaporation. Ce qui fait qu'une partie des solvants sera évaporée et d'autre s'infiltre dans les pores du matériau. L'opération se fait par passage au four contenant des flux d'air chaux de 60 à 200°C.
- ✓ séchage par rayonnement UV : le principe est semblable au séchage chimique, mais ce qui fait la différence, c'est que la poursuite de la réaction de polymérisation est amorcée par des rayons UV. Généralement, il est conçu pour les réactions de polymérisation radicalaire.

IV.1.6. Les phénomènes d'adhésion [33]

- Pénétration : c'est un phénomène de diffusion physique rencontré sur les supports poreux, l'adhérence se fait par infiltration d'une partie des résines filmogènes dans les matrices poreuses, provoquant ainsi, une dépression qui attire le film vers le support.
- Adsorption physique : elle s'agit des forces intermoléculaires appelées « forces de Van der Waal » qui se produisent entre les molécules du support et celles des vernis dans une distance très faible (ordre de micromètre). Ces forces peuvent être :
 - ✓ des forces de dispersion : interaction entre les électrons de la résine du vernis et ceux du support qui a lieu dans le cas des résine apolaire et les supports métalliques.
 - ✓ Des forces d'inductions : forces créées entre un dipôle permanent des polymères du vernis et un dipôle induit dans les supports
 - ✓ Des forces électrostatiques : présents dans les dipôles permanents très puissantes.

- Liaisons chimiques :

- ✓ Liaison hydrogène : liaison formée par l'interaction d'un atome d'hydrogène électropositif avec un autre atome électronégatif comme l'oxygène, le chlore, le bore, etc... dont l'un appartient au vernis et l'autre au support.
- ✓ Liaison chimique véritable : c'est une liaison résultant de la réaction chimique entre les constituants du vernis et ceux du support. Comme c'est le cas des polyuréthanes qui possèdent un groupement $-NCO$ capable de réagir avec les supports possédant un groupement $-OH$.

En plus de ces trois modes d'adhésion, nous pouvons trouver dans les livres et publications d'autres types comme l'adhésion par complexassions métallique qui fait intervenir les formes ionique des métaux de transition (Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , etc.) et le groupement $-OH$ (mode de prise des peinture à mordant).

Tableau 27: Les énergies de liaison propre à chaque mode d'adhésion

Mode d'adhésion	Energie correspondant
Pénétration	-
Adsorption physique	Force de dispersion : 8KJ.mol-1 Force d'induction : 2KJ.mol-1 Liaison électrostatique : 10-40KJ.mol-1
Liaison chimique véritable	40KJ.mol-1

Source : <http://www.techniques-ingénieur.fr/adhésifs>

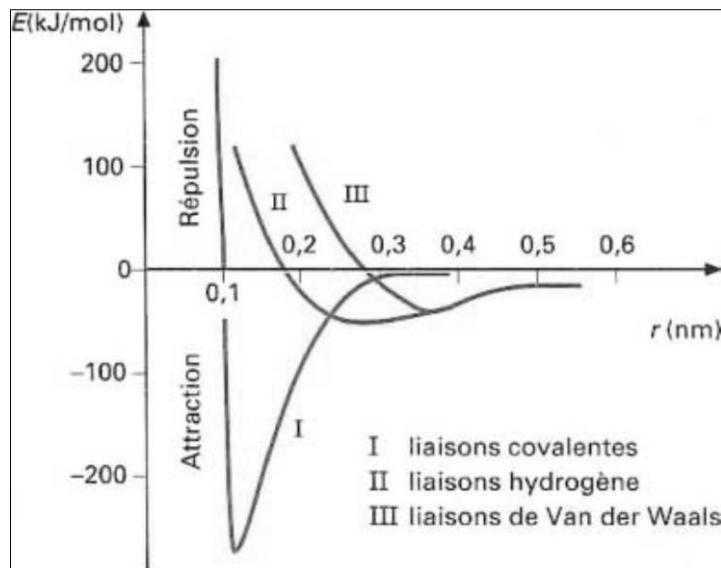


Figure 17 : Energie de liaison chimique en fonction de l'écartement des molécules ou atomes du support et ceux du vernis

Source : <http://www.techniques-ingénieur.fr/adhésifs>

IV.1.7. Quelques paramètres essentiels de prise du vernis [33]

- Degré d'absorption des supports (fonction de la porosité)
- Aspects de la surface du support (lisse, hétérogène, homogène,...)
- Température et humidité relative du support
- Composantes moléculaires ou atomiques du support (les groupes fonctionnels abondants)
- Réactivité entre les macromolécules du vernis et ceux du support.
- Epaisseur de la couche à appliquer
- Teneur en solvant
- Taux d'évaporation du solvant (fonction de la pression de vapeur saturante)
- Aération et température de l'aire de séchage.
- Durée de l'application.

IV.1.8. Exemple d'étape à suivre pour appliquer les vernis sur un support (cas du bois) [66]

- Préparation de la surface du bois à vernir : élimination de toutes sortes de saleté et humidité, polissage de la surface avec des matériels adéquats pour avoir une surface lisse et homogène.
- Préparation de la solution de vernis : bien mélanger pour avoir une homogénéité parfaite et diminuer la viscosité et dilution avec des solvants si nécessaire.
- Application du vernis sur la surface du bois : application avec du pinceau ou pistolet, généralement en deux couche mais cela dépend du choix du vernisseur. Laisser se sécher à chaque couche appliquée
- Polissage des couches appliquées avec du papier abrasif.

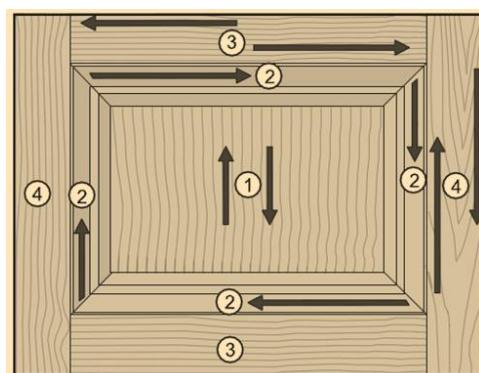


Figure 18: Application de vernis pour le cas des bois assemblés

Source: <http://www.homebase.co.uk/use varnish, wood stains and dyes>

Les chiffres 1, 2, 3, 4 indiquent l'ordre utilisé pour l'application

IV.2. Formulation du vernis à partir de la résine synthétisée

La formulation est la mise en solution de la résine dans un solvant à des proportions bien déterminées dans le but d'avoir une consistance applicable aux supports ciblés.

Pour notre cas, nous avons formulé deux sortes de vernis :

- Le vernis par séchage à l'air
- Le vernis au four à 110°C

Dans les deux cas, la résine constitue l'élément filmogène du vernis et le solvant utilisé est le white spirit (coupe pétrolière formée en majorité par des chaînes linéaires ou cycliques en C₇ à C₁₂). Mais la différence est que pour le vernis au four, la résine utilisée ne doit pas être neutralisée et lavée à la fin de sa synthèse.

Tableau 28 : Caractéristiques physico-chimique du white-spirit

Composition chimique	Aromatique hydrocarbure en C ₇ à C ₁₂ : 25% maximum Benzène : 0.1% maximum Hydrocarbure linéaire C ₇ à C ₁₂ : > 65%
Densité	0.79
Miscibilité à l'eau	Non miscible
Température d'ébullition	65°C

Source : <http://fr.wikipedia.org/wiki/hydrocarbure>

Le white spirit peut être incolore ou coloré en rouge selon l'évolution des normes imposées pour leur vente aux marchés des produits pétroliers.

D'après des essais successifs sur une proportion en masse solvant-résine différente, nous avons constaté que la consistance du vernis est meilleure pour un rapport massique résine-solvant égale à 40/60 pour le vernis par séchage à l'air et 50/50 pour celui au four.

Pour le vernis par séchage à l'air quand la valeur du rapport se trouve en dessous de la valeur citée précédemment, le vernis obtenu est très fluide et après son application sur un support incliné, il se coule vers la partie plus basse du support.

Au-dessus de la valeur de ce rapport, le vernis obtenu est très visqueux, son application sur un support nécessite un surplus de force que le précédent. Le dépôt de film sur le support n'est pas homogène, on voit même les traces des fibres du pinceau d'application après séchage.

Mais pour celle du vernis par cuisson au four, sa viscosité un peu plus élevée est très utile lors de l'opération de cuisson afin que les molécules s'arrangent lors de la cuisson et offre un film un peu plus gras.

IV.3. Caractérisation du vernis obtenu et discussions

Tableau 29 : Caractéristiques du vernis appliqué à un support

	Vernis appliqué sans cuisson	Vernis appliqué avec cuisson à 110°C
Temps de séchage au toucher sous une atmosphère ensoleillée	6heures	5 heures
Adhérences	Faible au début mais forte après 4 semaines	Faible au début mais forte après cuisson 24 heures à 110°C
Résistance à la rayure de la consistance finale	3B	>6B
résistance à l'activité microbiologique	meilleur	meilleur
Résistance au pliage :	180°	120°

Source : Auteur

➤ Photos illustrant certaines caractéristiques citées dans le tableau ci-dessus :

- Résistance aux activités microbiologiques :

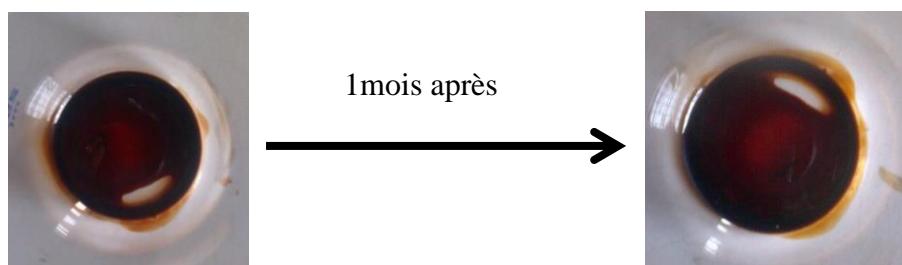


Figure 19 : Photos de l'évolution du vernis vis-à-vis des activités microbiologiques et atmosphériques.

Source : Auteur

- **Résistance au pliage :**



Figure 20 : Photos de la caractérisation par pilage sur une tôle

Source : Auteur

D'après les résultats illustrés dans le tableau précédent, nous constatons que le vernis appliqué au four à 110°C représente une meilleure appréciation du point de vu caractéristique, mais le problème est qu'on ne peut pas la réaliser avec un support en bois car ce dernier contient trop d'humidité et des composés volatiles dans sa matrice et lorsqu'on le cuit, ces composés font apparaître des taches de passage de gaz sur la surface couvert du film de vernis.

Chapitre V : PROPOSITION DE DIAGRAMME SCHEMATIQUE DE PRODUCTION DE VERNIS A BASE DE CARDANOL

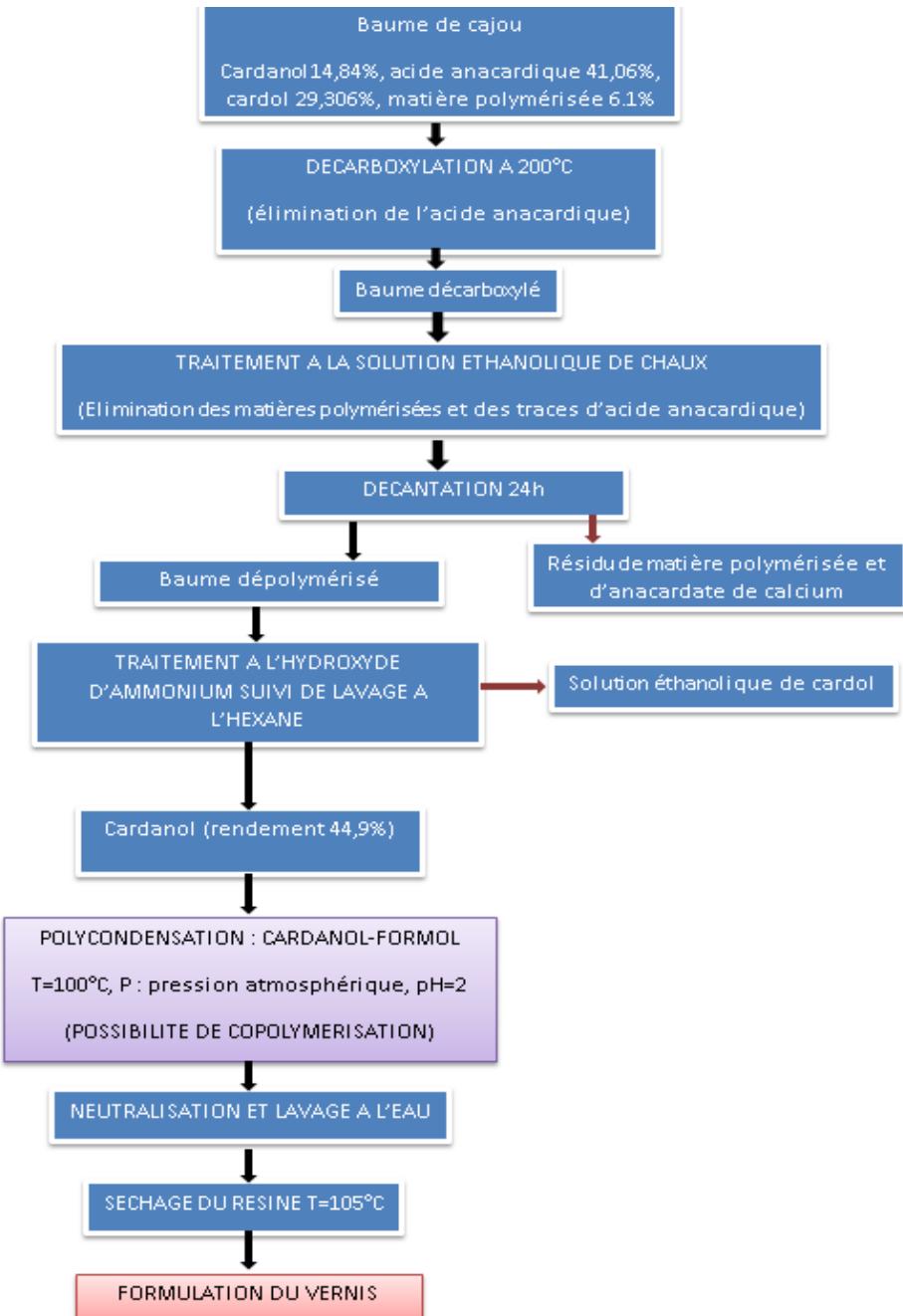


Figure21 : Schéma du procédé de synthèse de vernis

Source : Auteur

Partie 3 : ETUDE ECONOMIQUE

SOMMAIRE ET APPROCHE

ENVIRONNEMENTALE ASSOCIEE AU

PROCEDE DE SYNTHESE

Chapitre 1 : Etude économique sommaire

Chapitre 2 : Approche environnementale associée au procédé de synthèse.

Chapitre I : ETUDE ECONOMIQUE SOMMAIRE

I.1. Inventaire des opérations, ressources et matières premières

utilisées pour la synthèse

Tableau 30: Ressources et matières premières utilisées pour la synthèse.

Décarboxylation	<ul style="list-style-type: none">• Electricité
Dépolymérisation	<ul style="list-style-type: none">• Fleur de chaux• éthanol 90° (*)
Séparation à l'hydroxyde d'ammonium	<ul style="list-style-type: none">• hydroxyde d'ammonium,• éthanol 90°• hexane (*)
Polycondensation	<ul style="list-style-type: none">• Cardanol• formol 40%• acide chlorhydrique
Neutralisation	<ul style="list-style-type: none">• Eau• Soude caustique
Formulation du vernis	<ul style="list-style-type: none">• Résine• white spirit

Source : Auteur

(*) : Ressource recyclable

I.2. Prix des ressources et matières premières

Tableau 31 : Prix des ressources et matières premières

Baume de cajou	6 000 Ar/litre
Formol 40%	4 608 Ar/kilo
Ethanol 90°	6 700 Ar/litre
Hexane	14 357 Ar/kilo
Fleur de chaux	2 500 Ar/5kilos
Hydroxyde d'ammonium	3 312 Ar/kilo
Acide chlorhydrique	2 500 Ar/kilo
White spirit	2 500 Ar/litre
Electricité	450 Ar/kWh
Eau	-

Source : Auteur

I.3. Estimation du prix d'1 litre du vernis

- Rendement en cardanol suite aux opérations de purification : 44,9%
- Pourcentage massique de formol intervenant dans la synthèse de la résine : 15,96%
- Perte de la synthèse : 14,28%
- Pourcentage en masse de la White spirit utilisé pour la formulation :
 - ✓ Vernis par séchage à l'air : 60%
 - ✓ Vernis par séchage au four : 50%
- Densité : sensiblement la même pour les deux types de vernis : 0,85

Tableau 32: Quantité des matières premières utilisées pour 1litre de vernis

	Vernis par séchage à l'air(g)	Séchage par cuisson(g)
White spirit	552,5 (699,36ml)	425 (537,97ml)
Formol	96,22	100,14
Cardanol	456,28	556,97
Baume de cajou	1016,14 (1056,27ml)	1240,31 (1288,63ml)

Source : Auteur

Tableau 33: Prix des matières premières pour 1litre de vernis

	Vernis par séchage à l'air (Ar)	Séchage par cuisson (Ar)
White spirit	1748,4	1342,5
Formol	443,38	461,44
Baume de cajou	6096,84	7441,86
Totale	8 288,62	9 245,8

Source : Auteur

Le coût d'électricité, l'alimentation en eau et les mains d'œuvres sont estimés à Ar 5000 d'où **1litre** de vernis coûte :

- ✓ **Séché à l'air : Ar 14 000**
- ✓ **Séché par cuisson : Ar 15 000**

Chapitre II : APPROCHE ENVIRONNEMENTALE ASSOCIE AU PROCEDE DE SYNTHESE EN VUE D'UNE ETUDE D'IMPACT ENVIRONNEMENTALE

II.1. Généralités [67]

L'étude d'impact environnemental ou EIE a vu le jour vers les années 1970 suite à des lois obligeant les propriétaires de grands projets à réduire les nuisances et pollutions que leurs projets et installations peuvent engendrer sur l'environnement. Elle est devenu obligatoire plus tard jusqu'à nos jours et imposée par des diverses loi et décrets.

II.2. Quelques définitions importantes en EIE [67], [68], [69]

- EIE : selon la loi cadre n°96/12 du 5 Août 1996 relative à la gestion de l'environnement, l'EIE est un examen systématique qui a pour but d'évaluer si un projet provoque ou pas une incidence défavorable sur l'environnement. C'est un instrument de planification qui : prend en compte l'ensemble des facteurs environnementaux relatifs aux différentes activités d'un projet tout en se concentrant sur les éléments significatifs et considère les intérêts et les attentes des parties prenantes en vue d'éclairer leur choix et prise de décisions.
- Environnement : on peut attribuer à l'environnement plusieurs définitions qui sont tous complémentaires.
 - ✓ Ensemble de composants naturels comme l'air, l'eau, l'atmosphère, les roches, les végétaux, les animaux accompagnés de phénomènes et interactions qui y peuvent avoir lieu.
 - ✓ Ensemble des éléments (biotique ou abiotique) qui entourent un individu ou une espèce.
 - ✓ Ensemble de conditions naturelles (physiques, chimiques, biologiques) et culturelles (sociologiques) susceptibles d'agir sur les organismes vivants et les activités humaines.
- Ecosystème : Il désigne l'ensemble formé par une association ou communauté d'êtres vivants (biocénose) et son environnement biologique, géologique, édaphique, hydrologique, climatique, (le biotope).
- Biocénose : ensemble des êtres vivants (espèce animales : zoocénose et espèce végétales : phytocénose) coexistant dans un espace défini.

- Biotope : ensemble d'éléments caractérisant un milieu physico-chimique déterminé et uniforme qui héberge une flore, faune, populations de bactéries et autres microbes spécifiques.

II.3. Structure d'une étude d'impact environnementale

La structure d'une EIE peut être faite de façon sommaire ou détaillée.

II.3.1. Structure sommaire

- Page titre faisant ressortir le nom du promoteur du projet, le titre du document, le nom du bureau d'études ayant réalisé l'étude, la date d'édition, le volume ou la version du rapport ;
- Résumé non technique de l'étude en langue simple (en français et en anglais) ;
- Introduction ;
- Description du projet ;
- Description de l'environnement du site du projet et de la région ;
- Rapport de la descente sur le terrain ;
- Inventaire et description des impacts du projet sur l'environnement et les mesures d'atténuation de compensation et d'optimisation envisagées.

II.3.2. Structure détaillée

- Page titre faisant ressortir le nom du promoteur du projet, le titre du document, le nom du bureau d'étude ayant élaboré le rapport, la date d'édition, le volume ou la version du rapport ;
- Résumé en langage simple des informations spécifiques requises ;
- Introduction ;
- Description et analyse de l'état initial du site et de son environnement physique, biologique, socio-économique et humain ;
- Description et analyse de tous les éléments et ressources naturels, socioculturels susceptibles d'être affectés par le projet, ainsi que les raisons du choix du site ;
- Description du projet ;
- Présentation et analyse des alternatives ;
- Raisons du choix du projet parmi les autres solutions de rechange ;

- Identification et évaluation des effets possibles de la mise en œuvre du projet sur l'environnement naturel et humain ;
- Indication des mesures prévues pour éviter, réduire ou éliminer les effets dommageables du projet sur l'environnement ;
- Programme de sensibilisation et d'information ainsi que les procès-verbaux des réunions tenues avec les populations, les organisations non gouvernementales, les syndicats, les leaders d'opinions et autres groupes organisés, concernés par le projet ;
- Plan de Gestion Environnementale comportant les mécanismes de surveillance du projet et de son suivi environnemental, le cas échéant et le plan de compensation.

II.4. Etude d'impact environnementale du procédé de synthèse de la résine jusqu'à la formulation du vernis

Pour le contenu de cette étude nous ne pouvons pas présenter tous les éléments à suivre cités plus haut, mais expliciter tout simplement ceux dont les données sont à notre disposition. C'est-à-dire, ceux qui a un lien direct sur l'aspect technique de notre travail.

Ainsi, les 6 premiers points de la structure de l'EIE sommaire (nom du promoteur du projet, résumé en langage simple des informations spécifiques requises, analyse environnementale du lieu d'instauration du projet,...) ne seront pas détaillés dans cette étude. Ce qui nous renvoie à étudier tout simplement le dernier point de cette structure.

II.4.1. Inventaires et rôles des produits et des ressources utilisées pour la synthèse

Tableau 34 : Les divers produits et ressources utilisés pour le procédé allant de la fabrication du résine jusqu'à la formulation du vernis.

Produits utilisés	Ressources utilisées
<ul style="list-style-type: none">• Baume de cajou (source de cardanol) : monomère de la réaction• Formol (solution aqueuse à 40% de méthanal) : monomère de la réaction• Chaux hydraté : réactif pour l'opération de décarboxylation du baume de cajou• Hydroxylammonium (hydroxyde d'ammonium) : réactif pour la décardolation du baume de cajou• Acide (acide chlorhydrique) : catalyseur de la réaction• Soude (NaOH)• Ethanol, méthanol : solvant• Hexane : solvant• White spirit : solvant de formulation du vernis.	<ul style="list-style-type: none">• Eau : pour lavage et dilution• Electricité : source de chaleur et courant• Air atmosphérique : agent de refroidissement.

Source : Auteur

I.4.2. Fiche toxicologique et risques engendrés par les produits et ressources utilisés.

Tableau 35 : Fiche toxicologique et risques engendrés par les produits et ressources utilisés

Produits et ressources	Toxicités et risques
Baume de cajou	Corrode la peau en cas de contact prolongé ou précoce
Formol (méthanal)	au-dessus d'une concentration de 0.1mg/Kg dans l'atmosphère, il provoque le cancer du nasopharynx, cancer du nez, la leucémie, irritant pour les yeux et les muqueuses causant des conjonctivites et des maux de tête
Chaux hydraté ou chaud éteint ou fleur de chaud	Provoque des brûlures de la peau en cas de contact.
Hydroxyde d'ammonium (ammoniaque en solution aqueuse)	<ul style="list-style-type: none"> Provoque : des brûlures de la peau en cas de contact, des empoisonnements des milieux aquatiques. très toxique par ingestion,
Acide (acide chlorhydrique)	En cas de solution très concentrée (allant de 33%) cet acide dégage des vapeurs très corrosives qui corrodent les tissus humains (yeux, peau, intestin,...), diminue les pH des milieux affectés
Soude (soude caustique)	Provoque des irritations et des corrosions en cas de contact avec la peau et les yeux, sa réaction avec l'eau peut provoquer des éclaboussures dangereuses, augmente le pH des milieux affectés.
éthanol	Facilement inflammable (peut provoquer des incendies), pas de risque grave sur la santé
méthanol	Peut provoquer la mort en cas d'ingestion, inhalation, absorption cutanée pour des doses de 100 à 125ml, peut aussi faire disparaître la vision des sujets affectés par une même dose.
hexane	Facilement inflammable, provoque l'irritation en cas de contact avec les yeux, peut altérer la fertilité, peut provoquer des somnolences, vertige, cancer du poumon.
White spirit (teneur en benzène \geq 15%)	Facilement inflammable, irritant pour les yeux.
électricité	<ul style="list-style-type: none"> Source de courant : surtension, choc électrique. Source de chaleur : brûlure physique
Eau	-
Air	-

Source du tableau entier : http://fr.wikipedia.org/wiki/Formol,_hydroxyde_de_calcium,_hydroxyde_d'_ammonium,_acide_chlorhydrique,_soude_caustique,_éthanol,_méthanol,_hexane,_white_spirit.

NB : Il faut à noter que pour l'évaluation des risques et des dangers cités dans le tableau ci-dessous, nous avons pris en considération tout simplement les effets majeurs qui peuvent se produire lors de la manipulation des produits

II.4.3. Les mesures à considérer et suivre pour empêcher et minimiser les risques et dangers

La première étape essentielle pour minimiser et empêcher les risques et dangers dans les industries et les laboratoires quel que soit son genre est de former les personnels ou les travailleurs. Leur faire connaître les dangers et les risques qui peuvent se survenir dans son lieu de travail et son entourage ensuite viennent les consignes techniques et humanitaires.

Pour notre travail, nous pouvons suivre les consignes techniques et humanitaires suivantes :

- ne jamais travailler seul lors de la manipulation des produits dangereux (causant la perte de conscience, etc.)
- Bien aérer le lieu de travail pour empêcher l'accumulation des vapeurs (vapeurs d'acide, de méthanol, de formol, etc.) et des gaz dangereux (ammoniac échapper de la solution d'hydroxyde d'ammonium, etc.)
- Porter des gants de protection lors de la manipulation du baume de cajou, formol, méthanol, acide concentré, soude, etc.
- Mettre des lunettes de protection lors de la manipulation des produits pouvant produire des projectiles liquides ou solides (concassage de soude, contrôle visuel d'opération de mélange ou agitation).
- Porter des combinaisons pour se protéger aussi des projectiles liquides ou solides et de la salissure (manipulation du baume de cajou)
- Mettre dans les lieux de travail des notices et des pictogrammes indiquant les risques, les dangers et les mesures à prendre lors de la manipulation ou en cas d'incidence ou accident.
- Ainsi que d'autres consignes mineures comme ne jamais manger dans le laboratoire, ne fumer pas dans le laboratoire, etc.
- Dans le cas de productions industrielles ou artisanales, il faut penser à traiter les déchets rejetés quel que soient leurs natures et penser à recycler les produits et ressources recyclables.

CONCLUSION GENERALE

La réalisation de ce travail nous a permis d'ouvrir une porte sur la valorisation du baume de cajou en résine de type novolaque ici à Madagascar. Ce baume contient au départ 14,83% de cardanol, 41,04% d'acide anacardique, 29,29% de cardol et 6,14% de matière polymérisée. Pour être utile à la réaction de polycondensation, le baume doit être traité pour avoir du cardanol pur. Ainsi nous avons réalisé diverses opérations dont la décarboxylation, la dépolymérisation et l'élimination du cardol avec l'hydroxyde d'ammonium.

Le cardanol obtenu est condensé avec du formol 40 % en milieu acide avec un rapport molaire cardanol-formol égale à 1,3 qui a donné une résine avec une perte de masse de 14,28%.

A l'issu de la polycondensation, nous avons obtenu une résine d'aspect très brillant et de résistance mécanique moyenne. Cette résine est appliquée à formuler deux types de vernis, un vernis par séchage à l'air et celle par cuisson au four dont la formulation se diffère sur la quantité de solvant de dilution. Le vernis par séchage à l'air est appliqué sur du support en bois et celui au four est limité au support en acier, verre et céramique car son application sur un support en bois est très difficile à réaliser à cause de l'instabilité que ce dernier présente lors de la cuisson.

Comme point fort du sujet, le vernis au four que nous avons formulé ne nécessite pas l'utilisation d'agent réticulant. La matrice des macromolécules qui la constitue se réorganise toute seule lors de la cuisson, ce qui n'est pas le cas pour les résines phénol-formols proprement dite. De plus le film obtenu pour les deux types de vernis est très brillant et présente un aspect décoratif meilleur.

Mais notre travail présente aussi pas moins de désavantages que ce soit technique, environnementale ou économique qui nécessitera des études en perspective.

Nous proposons ainsi :

- ✓ une réaction de copolymérisation pour remédier à la faible résistance mécanique du vernis par séchage à l'air
- ✓ de diminuer le prix du produit,
- ✓ la formation des personnels pour minimiser les risques professionnels liés à la fabrication,
- ✓ le traitement des déchets et le recyclage des ressources recyclable du procédé.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: Tejas Gandhi, Mayank Patel, Bharat kumarDholakiya, Studies on effect of various solvents on extraction of cashew nut shell liquid (CNSL) and isolation of major phenolic constituents from extracted CNSL;
- [2]: Michel arbonier, Arbre, arbustes et lianes des zones sèches d'Afrique de l'Ouest, Edition Quae, P.136 ;
- [4] : Guy Modeste Gnahoua, Anacardier, Décembre 2003 ;
- [5] : BESILY Donald Christian, Contribution à l'Amélioration de l'Exploitation de Mahabibo, Mémoire de Fin d'Etudes pour l'Obtention du Diplôme de Technicien Supérieur en Gestion, Université d'Antsiranana, Année 2009 ;
- [7] : QA International collectif Québec Amérique, La mini-encyclopédie des aliments, P.237 ;
- [9] : Burkina Faso, Analyse du secteur de l'anacarde, Situation actuelle et perspective de développement, Juillet 2002 ;
- [10] : Isabelle Claverie, Mireille Panet, Biochimie, 2ème Edition, P.87 ;
- [11] : Michel Vaubourdolle, Toxicologie, sciences mathématiques, physiques et Chimiques, Tome1, P.654 ;
- [13] : Zeki Berk, Technologie de production de farines alimentaires et de produit protéiques issus de soja, FAO 1993, P.27 ;
- [14] : Raphaël Badoud, Jürg Lölliger, Alain Tournaud, Science et technologie des aliments : Principe de chimie des constituants et de technologie des procédés ;
- [15] : Joël Blin, Philippe Girard, Guide technique pour une utilisation énergétique des huiles végétales, P.108 ;
- [16] : NikornSornprom, Thesis Approval Graduate School, Krassetart University, Extraction and purification of Anacardic Acid from Cashew Nut Shell;
- [17]: Ch.N.V. Subbarao, The Pharma Research Journal, year 2011, volume 06, Page21-41;
- [18]: Michel Lagière, physique industrielle des fluides : notion fondamentale et application, édition OPHRYS, p.135 ;
- [19] : A.Guillermic, le chauffage par les combustibles liquides, édition TECHNIP, p. 65 ;
- [20] : Jean Ayel, Maurice Born, lubrifiant et fluide pour l'automobile, Edition TECHNIP, p.80 ;
- [21] : Marlène Frénot, Elisabeth Vierling, Biochimie des aliments 2éme Edition, P. 96
- [22] : R.Perrier, T.auffret van der Kemp, F.Zonszain, Expérience faciles et témoins faciles en sciences biologiques, P.102 ;

- [23] : Jacques Kaloustian, Francis Hadji-Minaglou, La connaissance des huiles essentielles : qualitologie et aromathérapie, P.35 ;
- [24] : Marlène Frénot, Elisabeth Vierling, Biochimie des aliments 2éme Edition, P. 97
- [25] : Jaques Denis, Jean Briant, Jean-claudeHipeaux, Physique chimie des lubrifiants, Edition OPHRYS, P.73 ;
- [26] : J. Briant, J. Denis, G. Parc, Propriété Rhéologique des lubrifiants, Edition TECHNIP, P.77 ;
- [27] : Combette, Patrick, Ernoult, Isabelle, Physique des polymères, Tome 1, P.45
- [28]: P. Phani Kumar, R. Paramashivappa, P.J.Vithayathil, P.V. Subba Rao, Process for Isolation of Cardanol From Technical cashew nut shell liquid;
- [30]: Risfaheri, TunTedjaIrawadi, M.AnwarNur, Indonesia Journal of Agriculture, 2009;
- [31]: Dr.Kathir.Viswalingam, Dr.F.Emerson Solomon, A Process for Selective Extraction of Cardanol from Cashew Nut Shell Liquid and its Useful applications;
- [34]: Anil Kumar, Rakesh K.Gupta, P.103;
- [35]: Jean-Paul, Jean-Marie Dorlot, Des matériaux, P.512 ;
- [37] : Jean-Paul, Jean-Marie Dorlot, Des matériaux, P.557 ;
- [38] : Jean-Pierre Mercier,Pierre Godard, Chimie organique : une initiation, P.238 ;
- [41] : Steven S.Zumdahl, chimie des solutions, P.132 ;
- [42] : Ben-Aïm Roger I.,ChristopheChassanieux,Hervé Lefebvre,Sagrario Pascual, L'indispensable en polymère, Edition Bréal, P.51 ;
- [43] : Dr Boubakar JAOUACHI, matériaux composites, Productique textile ;
- [45] : Jean-Marie Michel, contribution à l'histoire industrielle des polymères en France, P.3 ;
- [48]: Auguste Nicolas Eugène Millon,Jules Reiset,François Joseph Jérôme Nicklès, Annuaire de chimie, P.354 ;
- [55] : Pierre Infelta,Michael Graetzel, Thermodynamique, P.156 ;
- [56] : José Osvaldo B. CARIOCA1, Galça Freire Costa de vasconcelos, Rosa Ferreira de Araújo ABREU and Carlos Thiago Fernandesmonteiro, process of purification of cashew nut shell liquid for isolation;
- [58] : Claude Friedi, chimie générale pour ingénieur.

REFERENCES WEBOGRAPHIES

- [3] : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Anacardier>;
- [6] : http://fr.wikipedia.org/wiki/Noix_de_cajou;
- [8] : <http://qualicoq.e-monsite.com>;
- [12] : http://fr.wikipedia.org/wiki/Extracteur_de_Soxhlet;
- [29] : <http://www.scholarsresearchlibrary.com>;
- [32] : <http://www.ijer.org>;
- [33] : <http://www.techniques-ingenieur.fr>;
- [36] : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Monomere>;
- [39] : <http://spiral.univ-lyon1.fr>;
- [40] : http://fr.wikipedia.org/wiki/Degre_de_polymerisation;
- [44] : <http://www.echoumac.com/ebook/ingenieur>;
- [46] : <http://plenco.com/phenolic-novolac-resol-resins.htm>;
- [47] : <http://en.wikipedia.org/wiki/Cardanol>;
- [49] : <http://en.wikipedia.org/wiki/Urushiol>;
- [50] : <http://www.universalis.fr>;
- [51] : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Methanal>;
- [52] : http://www.knockhardy.org.uk/sci_htm_files/phenol.pdf;
- [53] : <http://fr.scribd.com/doc/25058877/Chapitre-5-Phenols>;
- [54] : [http://fr.wikipedia.org/wiki/Phenol_\(molecule\)](http://fr.wikipedia.org/wiki/Phenol_(molecule));
- [57] : http://fr.wikipedia.org/wiki/Loi_de_Hess;
- [59] : <http://www.cnrtl.fr/definition/vernis/substantif>;
- [60] : <http://www.linternaute.com/dictionnaire/fr/definition/vernis>;
- [61] : <http://www.inrs.fr/default/dms/inrs/CataloguePapier/ED/TL-ED>;
- [62] : http://fce.arcelormittal.com/repository/fce/Brochures/Organiccoated_controltests_FR.pdf;
- [63] : http://www.byk.com/fileadmin/byk/support/instruments/theory/appearance/fr/Intro_Brilliance.pdf;
- [64] : http://bouvierdom.free.fr/TdS/Poly_Peintures1.pdf;
- [65] : <http://www.cdc.gov/niosh/docs/84-115/84-115.pdf>;
- [66] : <http://homebase.co.uk/use varnish, woodstains and dyes>;
- [67] : http://fr.wikipedia.org/etude_impact_environnementale ;
- [68] : <http://www.toupie.org/Dictionnaire/Environnement.htm>;
- [69] : <http://lebiogeographie.centerblog.net/1-definition-de-environnement>.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Détermination d'indice d'acide

- Réactifs :

Base de normalité adéquate ($\text{NaOH } 10^{-2}\text{N}$), indicateur coloré (phénolphtaléine), solvant de mise en solution (éthanol 95°, méthanol, eau)

- Appareils et verreries utilisés :

- ✓ Burette pour le dosage,
- ✓ Éprouvette pour les mesures volumétriques,
- ✓ Bécher ainsi que d'autre verrerie de laboratoire.

- Mode opératoire :

- ✓ Peser 1g de l'échantillon à analyser
- ✓ Préparer une solution alcoolique de 20% en éthanol 95° et 80% d'eau
- ✓ Mélanger le tout en ajoutant quelques gouttes de phénolphtaléine (10 gouttes pour 20ml de solution alcoolique)
- ✓ Doser avec une solution de soude de normalité N préparée préalablement
- ✓ Dans le cas où l'échantillon n'est pas soluble totalement dans la solution éthanolique, ajouter un volume connu de méthanol, ou toluène jusqu'à une solubilisation totale.

ANNEXE 2 : Dosage du méthanal

Utilisé pour connaitre la teneur en formaldéhyde, en vue d'une étude cinétique d'une réaction ou d'un contrôle de la teneur de ce dernier. Pour le dosage, on peut utiliser le chlorure d'hydroxylammonium.

- Réactifs utilisés :

- ✓ Acide chlorhydrique de concentration $C=0.5\text{mol.l}^{-1}$
- ✓ Hydroxyde de potassium dans l'éthanol 95° de concentration $C'=0.5\text{mol.l}^{-1}$
- ✓ Solution éthanolique de bleu de bromophénol
- ✓ Solution éthanolique de chlorure d'hydroxylammonium

- Appareil et verrerie utilisés :

Balance analytique de précision, éprouvette graduée, autres verreries de laboratoire.

- Mode opératoire :

- ✓ Peser à 1mg près une masse m (généralement 1g) de l'échantillon à analyser.
- ✓ Introduire au moyen d'une éprouvette 25ml de la solution de chlorure d'hydroxylammonium dans le récipient contenant la prise d'essai avec quelques gouttes de bleu de bromophénol.
- ✓ Titrer la solution précédente avec de l'hydroxyde de potassium, poursuivre l'addition jusqu'à une apparition de coloration bleu persistante.

- Expression des résultats :

$$\text{teneur en méthanal}(\%) = \frac{M*CV}{m} * 100$$

M : Masse molaire du méthanal

C : Concentration de l'hydroxyde de potassium

V : Volume d'hydroxyde de potassium versé au point de virage

m : Masse de la prise de l'échantillon à analyser (prise d'essai)

ANNEXE 3 : Méthode de détermination de la teneur en eau libre et des COV

Elle peut être aussi utilisée pour traiter des substances contenant de l'eau libre et des COV.

- Appareils et verreries utilisés :
 - ✓ Balance analytique de précision,
 - ✓ étuve pour la réalisation du séchage,
 - ✓ Bécher ainsi que d'autres verreries de laboratoire.
- Mode opératoire :
 - ✓ Peser une masse m de l'échantillon à analyser
 - ✓ Mettre dans une étuve (pendant 1h pour 1g d'échantillon) et porter la température de l'enceinte à 105°C
- Expression des résultats :

$$teneur en eau libre (\%) = \frac{m - m'}{m} * 100$$

m : Masse de la prise d'essai

m' : Masse de la prise d'essai après déshydratation

ANNEXE 4 : Les différentes classes de vernis et peintures selon la norme AFNOR

Classification des peintures selon la nature chimique des liants

Norme AFNOR NF T 36-005

DESIGNATION DE LA FAMILLE	CLASSE	SUBDIVISION DANS LA CLASSE	COMMENTAIRES
FAMILLE I Peintures et vernis	1	Peintures à l'eau a) badigeons et peintures à la colle b) peintures silicatées	sont exclues de cette classe, les émulsions, dispersions, et peintures hydrosolubles reprises dans d'autres classes. a - y compris les badigeons et peintures contenant des produits cellulaires solubles dans l'eau, ainsi que les peintures à la caséine et aux caséinates. b - peintures silicatées destinées à la maçonnerie ; les peintures contenant des pigments métalliques sont dans la classe 10.
	2	Peintures aux huiles et aux vernis gras a) huiles b) huiles modifiées c) vernis gras contenant des résines naturelles, artificielles ou synthétiques	b - cette classe comprend les huiles styrénées, uréthanées, etc...
	3	Semi-produits broyés pour peintures	cette classe comprend les blancs broyés et les colorants concentrés en poudre, en paillettes, en copeaux, ou en pâte. ne comprend pas les produits contenant des pigments métalliques
	4	Alkydes a) séchage à l'air b) séchage au four b1 alkydes moyennes ou courtes en huile b2 alkydes hydro-solubles	y compris les solutions, les émulsions et dispersions aqueuses aux résines alkydes. Cette classe comprend les glycérophthaliques, les alkydes modifiées telles que alkydes uréthanées, alkydes styrénées, alkydes acryliques, etc b - produits qui exigent un passage à l'étuve à $T > 120^\circ\text{C}$ b2 - exemple : alkydes carboxyliques neutralisées par des amines
	5	Cellulosiques a) nitrocellulose b) autres dérivés en phase solvant	
	6	Polyesters et polyéthers a) polyuréthanes b) époxydiques c) polyesters saturés d) polyesters insaturés	a-b dans la classe 10 lorsqu'ils contiennent des brais b - les esthers époxydiques dans la classe 10 c - improprement dénommés "alkydes sans huile" d - y compris polyesters à séchage par rayonnement

Classification des peintures selon la nature chimique des liants

Norme AFNOR NF T 36-005

DESIGNATION DE LA FAMILLE	CLASSE	SUBDIVISION DANS LA CLASSE	COMMENTAIRES
FAMILLE I Peintures et vernis	7	Vinyliques, acryliques et copolymères <ul style="list-style-type: none"> a) vinyliques <ul style="list-style-type: none"> a1- en phase solvant a2- en phase aqueuse b) acryliques et copolymères <ul style="list-style-type: none"> b1- en phase solvant b2- en phase aqueuse c) peintures primaires réactives d) copolymères acryliques 	<p>a - comprend tous les produits à base d'acétate, de chlorure ou d'acétochlorure de vinyle ainsi que les butyrals, à l'exception des peintures primaires réactives</p> <p>c- essentiellement des primaires à base de butyral de polyvinyle.</p> <p>d- produits à séchage par rayonnement.</p>
	8	Elastomères <ul style="list-style-type: none"> a) caoutchoucs chlorés b) caoutchoucs cyclisés c) polybutadiènes, polyéthylènes chlorés et autres élastomères 	
	9	Résineux à base de produits bitumineux <ul style="list-style-type: none"> a) à base de bitume naturel b) à base de brai de houille c) à base de bitume de pétrole d) à base de brai modifié aux résines synthétiques 	<p>d- exemple : peintures et vernis à base de brai époxydique, brai polyuréthane, brai vinyle pour anticorrosion</p>
	10	Autres liants <ul style="list-style-type: none"> a) résines naturelles ou synthétiques solubles dans l'alcool ou les huiles b) silicates <ul style="list-style-type: none"> b1- minéraux (alcalins) b2- organiques (d'éthyle) c) résines de silicium d) aminoplastes e) phénoplastes f) résines fluorées g) esters époxydiques h) résines de coumarone-indène et résines de pétrole i) divers autres 	<p>a- gomme laque dure ou tendre, résine copal, colophane</p> <p>b- essentiellement peintures avec pigments métalliques</p> <p>h- s'ils contiennent du brai, à classer dans la classe 9</p> <p>i- exemple : polyimides, polyvinylidène-chlorure,...</p>

ANNEXE 5 : Caractérisations de vernis

caractéristiques	Normes de caractérisations	Principe et mode opératoires
Epaisseur du revêtement	EN 13523-1	Pour déterminer l'épaisseur du revêtement, une sonde électrique est placée sur le revêtement et développe un champ électromagnétique dans le métal de base. La variation de potentiel de ce champ est mesurée pour déterminer l'épaisseur du film.
Brillance	ISO 2813 EN 13523-2	Mesure de la réflexion spéculaire du matériau pré laqué, généralement à un angle de 60°. Pour des produits spécifiques dont la brillance est inférieure à 30 UB, il est possible d'utiliser d'autres angles.
Dureté au crayon	ASTM D3363 EN 13523-4 ISO 15184	Evaluation de la dureté superficielle de la peinture à l'aide de crayons de dureté croissante : 6B, 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H. Le crayon est appliqué sous charge constante à la surface de la peinture avec un angle de 45°. La mesure est donnée par la dureté du dernier crayon qui ne raye pas la surface de la peinture.
Résistance aux chocs	ISO 6272 EN 13523-5	Détermination de la résistance de la peinture à la fissuration et/ou l'arrachement, après déformation rapide de l'acier pré laqué. Un percuteur de 2 kg est lâché sur la face inférieure de l'échantillon pré laqué. La hauteur de chute peut varier de 1 cm à 150 cm de manière à obtenir l'énergie d'impact approprié. L'adhérence du revêtement sur la face supérieure est testée à l'aide d'un ruban adhésif.
Résistance à la fissuration par pliage	ISO 1519 EN 13523-7	Détermination de la résistance à la fissuration et du degré d'adhérence d'un revêtement organique appliqué sur un support métallique lorsqu'il est plié selon un angle de 135° à 180°. La résistance à la fissuration par pliage (flexibilité du revêtement) est déterminée par le rayon de courbure minimal qu'il est possible d'appliquer à l'éprouvette sans apparition de fissure sur le revêtement organique, sous un grossissement de 10. L'adhésion du revêtement est donnée par le rayon de courbure minimal qu'il est possible d'appliquer sans signe de décollement du revêtement en utilisant un ruban adhésif.

ANNEXE 6 : Situation mondiale de la production de noix de cajou

<i>Année</i>	Gambie	Sénégal	Guinée Bissau	Afrique	Monde
2002	250	12000	91000	520000	1018000
2003	500	12700	84800	475000	1011000
2004	1000	13000	97900	510000	1200000
2005	1500	15000	115000	580000	1320000
2006	1750	21000	126500	605000	1564000
2007	2000	27500	96117	635000	1638000
2008	3000	31000	100000	765000	1845000
2009	6500	35000	124000	800000	2000000
2010	8000	37500	135000	925000	2220000

TABLES DES MATIERES

SOMMAIRE.....	i
GLOSSAIRES	ii
ACRONYMES ET ABREVIATIONS.....	iv
LISTE DES TABLEAUX	vii
LISTES DES FIGURES	ix
INTRODUCTION	1
Partie I : ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES	2
Chapitre I : GENERALITES SUR LE BAUME DE CAJOU [1]	2
I.1. L'anacardier [2]	2
I.1.1. Classification botanique classique de l'anacardier [3]	3
I.1.2. Ecologie	3
I.1.3. Morphologie [4].....	3
I.1.4. Situation de l'anacardier à Madagascar [5]	4
I.2. Situation du baume de cajou chez l'anacardier [6].....	5
I.3. Principales utilisations des différentes parties de l'anacardier [7], [8], [9]	6
I.3.1. Pomme de cajou.....	6
I.3.2. Amande.....	6
I.3.3. Ecorce	7
I.3.4. Bois	7
I.3.5. Feuilles.....	7
Chapitre II : LES DIFFERENTES METHODES D'EXTRACTION DU BAUME DE CAJOU.....	8
II.1. Extraction à froid.....	8
II.1.1 Extraction par solvant [10], [11], [12].....	8
II.1.1.1. Appareillage	8
II.1.1.2. Principe.....	9
II.1.2. Extraction par pressage [13], [14], [15]	9

II.1.2.1. Appareillages.....	9
II.1.2.2. Principes	9
II.2. Extraction à chaud [16], [17].....	10
II.2.1. Torréfaction.....	10
II.2.1.1. Appareillage	10
II.2.1.2. Principe.....	11
II.2.2. Bain d'huile	11
Chapitre III : PARAMETRES CARACTERISANT LES LIQUIDES RESINEUX, LES HUILES ET LES GRAISSES	12
III.1. Composition :.....	12
III.2. Densité [18], [19]	12
III.3. Indice d'acide, indice d'ester et indice de saponification	13
III.4. Indice d'iode [25].....	14
III.5. Viscosité [26], [27]	14
III.6. Teneur en matière polymérisée	16
III.7. Cas du baume de cajou [28], [29], [30]	16
Chapitre V : LE CARDANOL ET LES RESINES PHENOL-FORMOLS	21
V.1. Généralités sur la réaction de polymérisation par polycondensation.....	21
V.1.1.Quelques définitions	21
V.1.1.1. Réaction de polymérisation par polycondensation [33], [34]	21
V.1.1.2. Les monomères [35], [36], [37]	22
V.1.1.3. Le degré de polymérisation « n » [38], [39], [40], [41]	23
V.1.1.4. Les catalyseurs [42]	23
V.1.1.5. Les impuretés	24
V.1.2. Les étapes de la polycondensation [43]	24
V.1.3. Arrêt de la croissance de chaîne [33]	24
V.1.3.1. Terminaison physique	24

V.1.3.2. Terminaison chimique.....	25
V.2. Les résines phénol-formols	25
V.2.1. Généralités [44], [45]	25
V.2.2. Les différents types de résines phénol-formols [46], [47], [48].....	26
V.2.2.1. Le novolaque.....	26
V.2.2.2. Le résol, résitol et résite :	27
V.2.3. Caractéristiques physico-chimiques des monomères pouvant être utilisés pour la synthèse des résines phénol-formols	27
V.2.3.1. Cardanol [47], [48].....	27
V.2.3.1.1. Propriétés physiques	28
V.2.3.1.2. Propriétés chimiques	28
V.2.3.2. Cardol [49]	29
V.2.3.3. Formol [50], [51].....	29
V.2.3.3.1. Propriétés physiques du méthanal	30
V.2.3.3.2. Propriétés chimiques du méthanal	30
V.2.3.4. Le phénol [54], [55]	31
Partie 2 : ETUDES EXPERIMENTALES ET ESSAI DE FORMULATION DE VERNIS ..	33
Chapitre I : CARACTERISATION DU BAUME DE CAJOU	33
I.1. Compositions	33
I.1.1. Matériels et appareils utilisés :	33
I.1.2. Réactifs	34
I.1.3. Manipulations	34
I.1.3.1. Phase de saponification	34
I.1.3.2. Phase de méthylation :.....	35
I.1.3.3. Injection dans le chromatographe.....	35
I.1.4. Résultats et discussions	36
I.1.4.1 Chromatogramme du résultat d'analyse sur CPG	36
I.1.4.2. Teneurs en chaque constituant.....	37

I.2. Densité	38
I.3. Teneur en matière polymérisé	39
I.3.1. Principe	39
I.3.2 Appareils et verreries :	39
I.3.3. Modes opératoires et manipulations :	39
I.3.4. Résultats et discussions	40
I.4. Résumés des résultats de caractérisation du baume	40
Chapitre II : PREPARATION DES MATIERES PREMIERES	41
II.1. Elimination de l'acide anacardique par décarboxylation	42
II.1.1. Principes :	42
II.1.2. Modes opératoires	42
II.1.3. Appareils et verreries utilisés :	42
II.1.4. Résultats de la manipulation	43
II.2. Dépolymérisation	43
II.2.1. Principe :	43
II.2.2. Appareils et verreries	43
II.2.3. Mode opératoire	43
II.2.4. Résultats et discussions	44
II.3. Elimination du cardol par traitement à l'hydroxylamine	44
II.3.1. Principe [56]	44
II.3.2. Modes opératoires	45
II.3.3. Appareils et verreries	45
II.3.4. Résultats et discussions	46
II.4. Rendement en cardanol à l'issu du traitement du baume	46
Chapitre III : SYNTHESE DE LA RESINE.....	47
III.1. Aspects théoriques de la synthèse.....	47

III.1.1. Les matières premières utilisées et leurs caractéristiques physico-chimiques :	47
III.1.2. Réaction et mécanisme	47
III.1.3. Aspect thermodynamique de la réaction de condensation	49
III.1.4. Expression cinétique de la réaction de condensation.....	52
III.2. Synthèse de la résine	55
III.2.1. Réactifs utilisés	55
III.2.2. Appareils et verreries	55
III.2.3. Modes opératoires	56
III.2.4. Manipulations	56
III.2.4.1. Manipulation préliminaire	56
III.2.4.1.1. Réaction au hasard	56
III.2.4.1.2. Effet du pH du milieu réactionnel.....	57
III.2.4.1.3. Cinétique de la réaction	57
III.2.4.2. Synthèse de la résine à caractériser.....	58
III.3. Caractérisations de la résine obtenu.....	59
Chapitre IV : ESSAI DE FORMULATION DE VERNIS A PARTIR DE LA RESINE ...	60
IV.1. Généralités sur les vernis	60
IV.1.1. Définitions [59], [60], [61]	60
IV.1.2. Classification des vernis [64].....	61
IV.1.3. Les principaux constituants des vernis [66], [67]	61
IV.1.3.1. Les liants :.....	61
IV.1.3.1.1. Les liants principaux	61
IV.1.3.1.2. Les liants complémentaires.....	62
IV.1.3.2. Les solvants	63
IV.1.3.3. Les pigments	63
IV.1.3.4. Les charges	63

IV.1.3.5. Les additifs :	64
IV.1.4. Fabrication de vernis [65]	64
IV.1.5. Les différentes modes de séchage des vernis [33]	65
IV.1.6. Les phénomènes d'adhésion [33]	65
IV.1.7. Quelques paramètres essentiels de prise du vernis [33]	67
IV.1.8. Exemple d'étape à suivre pour appliquer les vernis sur un support (cas du bois) [66]	68
IV.2. Formulation du vernis à partir de la résine synthétisée	68
IV.3. Caractérisation du vernis obtenu et discussions	70
Chapitre V : PROPOSITION DE DIAGRAMME SCHEMATIQUE DE PRODUCTION DE VERNIS A BASE DE CARDANOL	72
Partie 3 : ETUDE ECONOMIQUE SOMMAIRE ET APPROCHE ENVIRONNEMENTALE ASSOCIEE AU PROCEDE DE SYNTHESE.....	73
Chapitre I : ETUDE ECONOMIQUE SOMMAIRE.....	73
I.1. Inventaire des opérations, ressources et matières premières utilisées pour la synthèse	73
I.2. Prix des ressources et matières premières	74
I.3. Estimation du prix d'1 litre du vernis.....	74
Chapitre II : APPROCHE ENVIRONNEMENTALE ASSOCIE AU PROCEDE DE SYNTHESE EN VUE D'UNE ETUDE D'IMPACT ENVIRONNEMENTALE	76
II.1. Généralités [67]	76
II.2. Quelques définitions importantes en EIE [67], [68], [69]	76
II.3. Structure d'une étude d'impact environnementale.....	77
II.3.1. Structure sommaire	77
II.3.2. Structure détaillée.....	77
II.4. Etude d'impact environnementale du procédé de synthèse de la résine jusqu'à la formulation du vernis.....	78
II.4.1. Inventaires et rôles des produits et des ressources utilisées pour la synthèse	79

I.4.2. Fiche toxicologique et risques engendrés par les produits et ressources utilisés.....	80
II.4.3. Les mesures à considérer et suivre pour empêcher et minimiser les risques et dangers	81
CONCLUSION GENERALE	82
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	83
REFERENCES WEBOGRAPHIES	85
ANNEXES.....	86

Auteur : ANDRIANALOMANANA José Andrisoa

Adresse : Lot II E 2 LRA Ambatokaranana Antananarivo 101

Email : joseandriso@yahoo.fr

Tel : 0331347729

Titre du mémoire : « CONTRIBUTION A LA VALORISATION DU BAUME DE CAJOU PROVENANT D'UNE USINE DE NOIX DE CAJOU SISE A MAJUNGA EN RESINE DE TYPE NOVOLAQUE ET ESSAI DE FORMULATION DE VERNIS A PARTIR DE LA RESINE »

Nombre de pages : 85

Nombre de tableaux : 35

Nombre de figures : 21

RESUME

La valorisation du baume de cajou extrait à chaud en résine de type novolaque consiste à traiter ce liquide par de divers opérations physiques et chimiques afin d'avoir du cardanol le plus pure possible.

Ce cardanol est ensuite ramener à une réaction de polycondensation avec du formol 40%. A la fin de l'opération, une résine de haute brillance est obtenu qui servira par la suite à formuler deux sortes de vernis dont l'une par séchage à l'air et l'autre au four.

Mots-clés : baume de cajou, cardanol, polycondensation, résine de type novolaque, vernis.

ABSTRACT

The valorization of the cashew nut shell liquid extracts by hot process to make a novolac resin consists to treat this liquid by various physical and chemical operations to give the purest available cardanol.

The cardanol is then reduced to a polycondensation reaction with 40% formalin. At the end of the operation, a resin of high gloss is obtained, will result in the formulation of two kinds of varnish including the varnish-drying by air and the varnish drying by oven.

Keys words: Cashew nut shell liquid, cardanol, polycondensation, novolac resin, varnish

Encadreur : Monsieur RAJOELINIRINA Vezulah

Tel : 0341264119