

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



*UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA DE BOUMERDES*  
*FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR*  
*DEPARTEMENT GENIE DES PROCEDES INDUSTRIELS*

**MEMOIRE DE MASTER**

**DOMAINE : Sciences et Techniques**  
**FILIÈRE: Génie des Procédés**  
**OPTION: Génie des Polymères**

**Thème**

**Etude des bio-peintures**

Réalisé par:

- MERABET Souad**
- Bettayeb zineb**

**Examiné par le juré composé de :**

- Mr **H.AKSAS** Chef de dpt Maître de conférences (UMBB) Président
- Mme **L. TIMHADJALT** Maître de conférences (UMBB) Examinatrice
- Mme **N. BELLOUL** Maître de conférences (UMBB) Promotrice

Année Universitaire : 2019/2020

## REMERCIEMENTS

*En préambule à ce mémoire nous remercions ALLAH qui nous a aidé et nous a donné la patience et le courage durant ces longues années d'étude.*

*A nos parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience.*

*Nous tenons à remercier sincèrement notre promotrice Madame, N.BELLOUL*

*qui a toujours été à notre écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour son aide et le temps qu'elle nous a consacré.*

*Nous remercions vivement Monsieur, H. AKSAS qui a accepté de nous faire l'honneur de présider notre jury, nous remercions également Madame, L.Timhadjalt pour avoir accepté de juger notre travail.*

*Ces remerciements vont tout d'abord au corps professoral et administratif de la Faculté des Sciences de l'ingénieur université M'hamed bougara de boumerdes, pour la richesse et la qualité de leur enseignement et qui déploient de grands efforts pour assurer à leurs étudiants une formation actualisée.*

*Nous souhaitons adresser nos remerciements les plus sincères aux personnes qui nous ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire.*

*Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours encouragés au cours de la réalisation de ce mémoire.*

*Merci à tous et à toutes.*

## DEDICACES

*Je dédie ce mémoire*

*A mes parents qui ont éclairé mon chemin et qui m'ont  
encouragé et soutenu tout au long de mes études*

*A mes frères et leurs femmes*

*A mes sœurs et leurs maris*

*A mes chères nièces et mes chers neveux*

*A notre promotrice N. BELLOUL A nos  
chers enseignants sans aucune exception Je  
dédie ce travail !*

*S.MERABET*

L'objectif de cette étude est la compréhension de la composition des peintures usuelles à base de solvants organiques et leurs impacts sur l'environnement et la santé publique. Puis, la recherche d'une alternative de remplacement de ces peintures par d'autres plus performante et moins polluantes.

## Abstract

The purpose of this study is understanding composition of the usual paintings based on organic solvents and their impact on the environment and public health than search for an alternative replacement of these paintings by others that are more efficient and less polluting.

## ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو فهم العناصر المكونة للدهانات التي تعتمد أساسا على مذيبيات عضوية وأثرها على البيئة والصحة العامة و كذا البحث بعدها عن وسائل و بدائل بحيث تكون بأكثر فاعلية بأقل ملوثات

# Table des matières

	v
Remerciements .....	ii
dédicace .....	iii
Résumé .....	iv
Table des matières .....	v
Listes des Figures et des tableaux.....	ix
Liste des abréviations .....	xii
Introduction .....	1
Chapitre I – généralité sur les peinture.....	3
1 Définition.....	3
2 Principaux constituants des peintures.....	3
2.1 Les liants.....	4
2.1.1 Définition .....	4
2.1.2 Rôle du liant.....	4
2.1.3 Types de liants utilisés en peinture .....	4
2.1.4 Importance du liant sur la résistance et la durabilité d'un film de peinture .....	5
2.2 Les pigments.....	5
2.2.1 Définition .....	5
2.2.2 Rôle des pigments .....	5
2.2.3 Pigments utilisées en peinture.....	6
2.3 Les charges .....	8
2.3.1 Définition .....	8
2.3.2 Rôle des charges .....	9
2.3.3 Charges utilisées en peinture .....	9
2.4 Les solvants .....	10
2.4.1 Définition .....	10
2.4.2 Rôle des solvants.....	10
2.4.3 Solvants utilisées en peinture .....	10
2.5 Les additifs .....	12
2.5.1 Définition .....	12
2.5.2 Additifs utilisés en peinture .....	12
2.6 Les siccatifs.....	12
2.7 Les durcisseurs.....	13
3 Fabrication des peintures .....	13
3.1 Formulation.....	13
3.2 Processus de fabrication des peinture.....	14
3.2.1 Empattage (mouillage).....	15
3.2.2 Broyage (dispersion).....	15
3.2.3 Dilution.....	15
3.2.4 Mise à la teinte.....	16
3.2.5 La filtration.....	16
3.2.6 Le conditionnement.....	16
3.2.7 Contrôles au laboratoire.....	16

4 Les différents types et propriétés des peintures.....	16
4.1 Peintures intérieures à l'eau.....	17
4.1.1 Peinture vinylique.....	17
4.1.2 Peinture acrylique.....	17
4.1.3 Peinture alkyde.....	18
4.2 Peintures intérieures à l'huile .....	18
4.2 .1 Peinture époxy.....	18
4.2 .2 Peinture polyuréthane.....	19
4.3 Peintures extérieure phase aqueuse.....	20
4.4 Peintures extérieures phase solvant.....	20
4.5 Peinture extérieure à la chaux .....	21
4.6 Des peintures fonctionnalisées.....	21
4.6.1 Assainir l'air pour réduire la pollution intérieure.....	21
4.6.2 Former une barrière aux ondes électromagnétiques .....	21
4.6.3 Isoler les murs intérieurs, les façades ou les toitures.....	22
4.6.4 Protéger de l'humidité et repousser la saleté.....	22
4.7 Produits alternatifs.....	22
4.7.1 Papier peint écologique .....	22
4.7.2 Papier peint anti Wi-Fi.....	22
4.7.3 Papier peint photovoltaïque.....	22
5 Impact des peintures sur la santé et l'environnement.....	23
5.1 Les solvants.....	23
5.1.1 Les principales familles de COV.....	23
5.1.2 Propriétés des solvants.....	23
5.1.3 Impact sur l'homme et l'environnement.....	24
Chapitre II – Biopeinture et peinture naturel.....	26
1. Les biopeinture.....	26
1.1 Historique.....	26
1.2 Problématique.....	27
1.3 La biomasse.....	27
1.4. Formulation.....	28
2 Les peintures naturelles.....	28
2.1 La résine.....	28
2.2 La charge.....	29
2.3 Additifs.....	29
2.4 Les pigments.....	29
2.5 Les avantages de la peinture naturelle.....	29
2.6 Les inconvénients de la peinture naturelle .....	30
3 Formulation d'une peinture traditionnel(la peinture suédoise) .....	30
3.1 Matériels utilisés .....	31
3.2 Ingrédients.....	31
3.3 Mode d'emploi .....	31
3.4 Des pigments naturels ou des oxydes pour la peinture suédoise.....	32
4. La peinture à base de nanocelluloses .....	32

4.1 Généralité.....	32
4.2 Problématiques objectifs et stratégie de recherche .....	34
4.3 La cellulose .....	34
4.3.1 Définition.....	34
4.3.2 Structure chimique de la cellulose .....	35
4.3.3 Polymorphisme de la cellulose .....	35
4.4 Nanofibres de cellulose .....	37
4.4.1. Description et propriétés .....	37
4.4.2 Procédé de fabrication de la nanocellulose.....	39
4.4.3. Applications .....	44
5. Propriétés filmogènes des peintures .....	45
6. Autres composantes des peintures .....	46
6.1 Additifs rhéologiques.....	46
6.2 Utilisation des nanocelluloses dans les peintures.....	47
6.3 Nanofibres de cellulose dans l'environnement.....	49
- Conclusion.....	50
-Références bibliographique .....	51

## **LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX**

ix

### **Listes des Figures**

Figure I1 : pourcentages approximatifs des composants de la peinture.....	3
Figure I2 : les pigments minéraux.....	6
Figure I3 : Les pigments organiques.....	8
Figure I4 : les étapes de production de la peinture .....	14
Figure II1 : Structure chimique de la cellulose.....	35
Figure II2 : Représentation schématique des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires de cellulose .....	36
Figure II3 : Structure d'une fibre de cellulose.....	36
Figure II4 : Schéma des composants du bois à différentes échelles.....	37
Figure II5: Image MEB des NFC et NCC .....	38
Figure II6 : Représentation des NFC et NCC.....	39
Figure II7 : Fabrication de MFC : principe de fonctionnement d'un fluidiseur.....	42
Figure II8 : Défibreur.....	43

### **Liste des tableaux**

Tableau I1 : les différents pigments minéraux.....	7
Tableau I2 : principaux polluants et leurs effets sur la santé.....	9-10
Tableau II1 : Caractéristiques des MFC et des NCC.....	38-39
Tableau II2 : Caractéristiques des nanocelluloses selon la méthode de fabrication et la source.....	41
Tableau II3 : Principales propriétés des MFC et NCC.....	43-44
Tableau II4 : Principales applications des MFC et NCC.....	44-45

## Liste des abréviations

xii

BC	La cellulose bactérienne
COV	Composés organiques volatils
DP	Degré de polymérisation
MCC	Microcrystalline Cellulose [Cellulose micro cristalline]
MEB	Microscopie électronique
MEK	Méthyléthylcétone
MFC	Microfibrillated Cellulose [Cellulose microfibrillée]
MIBK	Méthylisobutylcétone)
NCC	Nanocellulose cristalline
NFC	Microfibrillated Cellulose [Cellulose microfibrillée]
OLED	Diode électroluminescente organique- Organic Light-Emitting Diodes.
PLA	Polylactique acide
TEMPO	2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle
UV	Ultra-violet

# INTRODUCTION

## **Introduction Générale :**

Ces dernières décennies ont fait objet d'alertes aux pollutions parmi lesquelles on citera les pollutions dues aux peintures réalisées sur les murs d'occupation, Des études ont montré que ces dernières contiennent de grandes quantités de contaminants toxiques tels que les métaux lourds et autres dérivés du pétrole comme les solvants qui sont généralement chargés de substances ou de organiques volatils(COV). Non seulement, ces substances sont en inadéquation avec le souci accordé à l'environnement puisqu'elles contribuent à la formation d'ozone troposphérique (phénomène de smog) estival mais elles peuvent aussi être dangereuses pour la santé. L'utilisation de solvants organiques dans la formulation des peintures à l'huile (renfermant plus de 50%), constitue la source la plus importante du COV.

Aujourd'hui, les peintures en phase aqueuse débutent progressivement à remplacer les peintures à base de solvants. La législation européenne contraint les fabricants à réduire la quantité de solvants contenus dans ces peintures, résultant ainsi un double avantage : environnemental et économique.

Du point de vue environnement, les peintures à l'eau sont beaucoup moins nocives (temps de séchage rapide et moins d'odeur) et moins toxiques pour la santé conduisant à un allègement des mesures de prévention collective (cabines de peintures...). Du point de vue économique, ces peintures utilisent moins de solvants et diluants, réduisent les risques d'incendies (et donc des primes d'assurances), simplifient le stockage.et l'étiquetage des produits en plus de l'allègement de la valise législative. Néanmoins, Les peintures à eau présentant un certain nombre d'inconvénients tels que la nécessité d'un stockage et d'une utilisation à température contrôlée, le risque de rouille instantanée sur support ferreux, la difficulté d'usage à des températures inférieures à 0°C, la sensibilité à l'humidité et la mauvaise brillance.

De ce constat, il est évident que c'est l'un des domaine pour lequel il est important de faire valoir le principe de précaution et de tenter de minimiser au maximum les sources potentiels de pollutions, et ce afin de réduire les risques pour la santé et l'environnement. Il existe heureusement une alternative pour respecter et préserver l'écologie, tout comme la santé des personnes : la peinture écologique!

Avec ce genre de peintures l'enjeu est plus grand car les chercheurs visent à obtenir des peintures avec plus de performances décoratives et moins d'émission de COV et cela, tout en réduisant le coût de fabrication avec l'utilisation de sources renouvelable et moins de solvants organiques tout en restant dans le contexte de la protection de l'environnement et la santé humaine.

De notre part, nous cherchons à développer cette idée de peintures écologiques à travers une étude détaillée sur les peintures usuelles et la compréhension de leur impact socio-économique ou encore socioculturel et à partir de là remonter aux anciennes peintures et à des peintures bio-sourcées utilisant de la nanotechnologie.

A ce stade, notre étude se limitera à un manuscrit théorique englobant les informations nécessaires pour comprendre le monde des peintures et surtout, prévoir par la suite, de développer une étude expérimentale spécialisée dans les bio-peintures.

# CHAPITRE I

## Généralité

## I. généralités sur les peintures :

### 1 Définition :

La peinture sert à protéger et à décorer, Une peinture, « paint » en anglais, est une préparation fluide qui peut s'étaler en couches minces sur différents supports et forment par l'évaporation d'un solvant un feuil adhérent, résistant, opaque, blanc ou colore. Elle sert à protéger et à décorer, sa fonction protectrice est principale à l'extérieur (contre la corrosion) tandis qu'à l'intérieur, son application se base sur l'aspect décoratif. Selon les produits qui entrent dans sa composition le feuil de peinture peut être brillant, semi brillant, satine ou mat. Avec un fort pourcentage d'huile, la peinture est brillante, au-dessous de 20%, elle est semi brillante ou satinée et la peinture à eau est mate [1].

### 2. Principaux constituants des peintures

Une peinture, est constituée dans le cas général de diverses catégories de mates premières que nous étudierons sommairement dans l'ordre suivant (figure I1) : liants, pigments, charges, solvant, additifs et siccatifs.



Figure I1 : pourcentages approximatifs des composants de la peinture.

## 2.1 Les liants :

### 2.1.1. Définition

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

### 2.1.2. Rôle du liant

Les liants confèrent certaines caractéristiques spécifiques aux peintures comme :

- a. l'adhérence au support ;
- b. la cohésion entre tous les constituants de la peinture ;
- c. la résistance aux agressions du milieu ;
- d. la durabilité du film.

### 2.1.3. Types de liants utilisés en peinture:

Les peintures diffèrent entre elles généralement par la nature chimique des liants utilisés, on trouve différents types de liants:

**a. Alkydes (glycérophtalique):** Les résines utilisées glycéro-alkydes proviennent de l'estérification de la glycérine. Les glycérophtaliques sont modifiées par les huiles avec une réaction de polycondensation de l'alcool-acide.

**b. Les liants naturels:** Sont les huiles siccatives naturelles adaptées à une pratique artistique ou comme additifs, elles forment un film par oxydation au contact de l'air, par exemple: l'huile de lin, soja, coprah, etc. [2].

**c. Polyuréthanes:** Ils sont obtenus par addition entre un partenaire réactionnel portant des fonctions isocyanates et un autre contenant des fonctions réactives. La réaction se faisant à température ambiante.

**d. Les dérivés cellulosiques:** Ils sont obtenus par modification chimique de la cellulose naturelle en milieu CO supercritique (éther cellulose, ester cellulose, acétate de cellulose).

**e. Les dérivés caoutchouc:** Obtenus par modification chimique du caoutchouc naturel (chloration ou traitement thermique), c'est un produit offrant une excellente résistance à l'eau et en milieu corrosif ou marin.

**f. Résine acrylique:** Elle est fabriquée par dispersion de polymère (acrylate de polyvinyle) dans de l'eau. Diverses substances sont ajoutées pour stabiliser la peinture et assurer sa conservation.

**g. Epoxydes:** Les résines comportant des fonctions époxydiques réagissant par addition avec divers groupes chimiques. Liant durcissant à température ambiante ou à chaud selon la nature des partenaires réactionnels.

#### **2.1.4. Importance du liant sur la résistance et la durabilité d'un film de peinture :**

La nature chimique du liant détermine très largement la résistance de la peinture à un agent de dégradation (le rayonnement solaire, l'eau, les produits chimiques, la température). L'épaisseur d'un système de peinture conditionne aussi, dans une large mesure, sa résistance et sa durabilité. Les épaisseurs peuvent varier très largement en fonction des conditions opératoires ou de service ainsi que la nature du milieu.

## **2.2. Les pigments**

### **2.2.1. Définition**

Ce sont des particules solides très fines et insolubles mises en suspension dans un milieu. La diversité de leurs couleurs provient des matières qui les composent. Il existe une énorme quantité de pigments, certains étant comestibles, d'autres toxiques. Ils peuvent être naturels, d'origine minérale ou organique, ou synthétique. Les pigments issus de la pétrochimie offrent la plus grande diversité de couleurs. Certains peuvent être dangereux pour la santé. En outre, leur fabrication génère une pollution importante.

### **2.2.2. Rôle des pigments**

Les pigments déterminent la couleur d'une peinture (pouvoir colorant et aspect décorative) et son aptitude à opacifier un support (pouvoir couvrant ou propriété optique). Ils améliorent certaines propriétés physiques du film telles que la dureté, l'imperméabilité ou la résistance à la corrosion (propriété protectrice). En absorbant ou réfléchissant les rayons

UV, les pigments protègent les liants contre la dégradation photo lytique et contribuent ainsi à la durabilité du film de peinture.

### 2.2.3. Pigments utilisés en peinture :

#### a. Les pigments minéraux :

Ils sont regroupés par la couleur (Figure I2) [3], les pigments minéraux sont classés par importance d'utilisation décroissante dans le tableau I1 [4]. Ces pigments sont utilisés tous les types de peintures [1].



Figure I2 : les pigments minéraux.

**Tableau I1** : les différents pigments minéraux

Nom	Formule
BLANC	
Oxyde de titane	TiO <sub>2</sub>
Oxyde de zinc	ZnO
BLEU	
Bleu de cobalt	(CoO) <sub>m</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>
Bleu outremer	Silicate de Al et polysulfure du Na
VERT	
Oxyde de Chrome	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Oxyde de Chrome hydraté	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .n H <sub>2</sub> O
Vert de Chrome	Jaune de Chrome + ferrocyanure ferrique
JAUNE	
Oxyde de Fer	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Chromate de Plomb	PbCrO <sub>4</sub>
Jaune de Zinc	4 ZnO, 4CrO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O, 3H <sub>2</sub> O
ORANGE	
Orange de Chrome	xPb CrO <sub>4</sub> , yPbO
ROUGE	
Rouge de Cadmium	Cd S, Cd Se
Oxyde de Fer	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
BRUN	
Oxyde ferrique et ferreux	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO
NOIR	
Oxyde de Fer	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

**b. Les pigments organiques :**

Il existe plusieurs centaines de formules chimiques, ils sont généralement d'origine naturelle; extraits des plantes, de coquillages, etc.

Les composées les plus utilisées en peintures sont:

- Les dérivés de phthalocyanine: bleu et vert.
- Les dérivés azoïques (dérivés de benzidine, toluidine, dinitraniline), leurs couleurs varient du jaune au rouge.
- Les pigments de quinacridone: violet, rouge.
- Les pigments de dioxazine: violet, rouge.
- Le noir de carbone [5].



**Figure I3** : Les pigments organiques [5].

### **c. Les pigments fonctionnels :**

Ces pigments apportent au film des caractéristiques différentes d'opacité et de couleur telle que l'anticorrosion, la conductivité ...

## **2.3. Les charges**

### **2.3.1. Définition**

Ce sont des substances minérales, en poudre, pratiquement insolubles dans les milieux de suspension utilisés (les liants et les solvants), généralement des matières solides – silice, alumine, craie... – qui n'interviennent pas sur la couleur. En simplifiant, les charges apportent de la matière à la couleur. Elles se distinguent des pigments par leur pouvoir opacifiant et colorant faibles. C'est souhaitable par exemple quand les pigments seuls sont

trop chers. Elles peuvent parfois dépasser 95% de la composition totale des peintures. Elles n'apportent pas de propriétés mais permettent de diminuer les coûts.

### 2.3.2. Rôle des charges

Elles sont utilisées pour des raisons : économiques (diminuer le prix de revient de peintures), et techniques (consistance, imperméabilité, résistance) [1].

### 2.3.3. Charges utilisées en peinture

Les principaux types de charges utilisées dans les peintures sont :

- e. Les sulfates : barytes, blanc fixe
- f. Carbonates : carbonate de calcium,
- g. Oxydes: silice, quartz, silice amorphe
- h. Silicates: kaolin, talc, mica, silicates de calcium

Les principales charges utilisées dans les peintures sont portées dans le (Tableau I2) [7].

**Tableau I2.** Les différents types de charges et leurs formules chimiques

Type de composé	Nom	Formule
Sulfates	Barytine	BaSO <sub>4</sub> naturel
	Blanc fixe	BaSO <sub>4</sub> blanc fixe
Carbonates	Carbonates de calcium	CaCO <sub>3</sub>
	Dolomite	(CaCO <sub>3</sub> , Mg CO <sub>3</sub> )
Oxydes	Silices	SiO <sub>2</sub>
Silicates	Talc	(3MgO, 4SiO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O)

	Mica	(K <sub>2</sub> O , 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,6SiO <sub>2</sub> ,2H <sub>2</sub> O)
	Silicate de calcium	CaO ,SiO <sub>2</sub>

## 2.4. Les Solvants

### 2.4.1. Définition

Les solvants sont des produits organiques liquides, simples ou mixtes, généralement transparents, volatils. Les solvants sont des véhicules de la peinture, qui permet sa fabrication et son utilisation est d'obtenir la viscosité adéquate pour une application correcte et aisée, sondes composés qui servent à solubiliser le liant polymère pour s'étaler sur le support. Pour cela, ces solvants doivent être compatibles avec les chaînes polymères. Ils sont éliminés du film de peinture par évaporation pendant le séchage. Ils sont choisis de manière à ce que l'évaporation soit progressive afin que le réseau de la peinture puisse s'organiser. Ils sont également choisis selon des critères économiques, d'hygiène et de sécurité. Dans l'industrie des peintures, les solvants sont presque exclusivement utilisés sous forme de mélange.

A l'exception de l'eau, les solvants sont aussi appelés composés organiques volatil (COV)

### 2.4.2. Rôle des solvants

Lors du séchage de film de la peinture, les solvants servent au transfert des constituants fixes du film vers le support. Leur rôle est de rendre la peinture ou tout filmogène (résine), assez fluide pour faciliter son application puis, après élimination par évaporation, de retrouver une phase solide.

Dans les installations d'application des peintures, les solvants sont utilisés exclusivement sous forme de mélange (diluant) pour obtenir la viscosité adéquate d'application.

### 2.4.3. Solvants utilisés en peinture :

Les principaux solvants organiques utilisés en peinture sont:

**a. Hydrocarbures aromatiques:** Les hydrocarbures aromatiques sont des produits pétroliers spécifiques composés d'atome de carbone et d'hydrogène.

Les composés utilisés comme solvants comportent généralement un seul cycle benzénique avec une ou plusieurs chaînes latérales exemples: xylène, toluène, éthylbenzène....

Les hydrocarbures aromatiques sont des liquides volatiles incolores, d'odeur agréable. Ils sont peu solubles dans l'eau mais miscibles à la plupart des solvants organiques et aux huiles minérales, végétales ou animales.

**b. Les solvants pétroliers:** Les solvants pétroliers les plus utilisés sont: les kérosènes, essences spéciales de pétrole, les white spirites, les solvants naphtas.

Ces mélanges sont souvent additionnés de divers additifs afin de réduire leur plage de température d'ébullition et ils peuvent aussi contenir quelques composés aromatiques en faible proportion de type xylène ou toluène.

**c. Les alcools:** Les alcools sont utilisés comme diluants des encres d'imprimeries, des résines, des vernis, des peintures et des colles à moquette, exemple: méthanol, éthanol, isopropanol, etc.

**d. Les cétones:** Les cétones sont largement utilisées; car elles sont peu toxiques en général. Elles sont principalement utilisées comme solvants de peinture, laques, vernis, colles. Les cétones les plus couramment rencontrées sont:

- L'acétone : très répandue autant au laboratoire que dans l'industrie.
- MEK (méthyléthylcétone) : souvent utilisé dans l'encre d'imprimerie, les peintures, les colles.
- MIBK (méthylisobutylcétone) : souvent mélangé à d'autres solvants dans les peintures et les laques.

**e. Les esters:** Les esters sont une famille de solvants oxygénés qu'on peut les classer, pour leur utilisation autant que solvants en trois catégories:

- Les acétates: ils sont souvent mélangés à un autre solvant comme dans la peinture et la laque pour l'industrie de bois, dans les encres d'imprimerie ou dans les produits anticorrosifs.
- Les esters d'acide dicarboxyliques: sont utilisés en formulation de peinture ou dans des préparations décapantes ou de nettoyage.

- Les agro-solvants: regroupent les esters acides gras, le lactate d'éthyle, l'ester d'huile végétale, leurs utilisations comme solvants se développent en particulier pour le nettoyage métallique et en décapage des peintures sèches.

**f. Les éthers:** Sont des substances oxygénées, on distingue plusieurs catégories selon leur structure et leur utilisation:

- Les éthers aliphatiques saturés.
- Les éthers cycliques.
- Les éthers de glycol [8].

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

## **2.5. Les Additifs**

### **2.5.1. Définition**

Également appelés adjuvants, les additifs confèrent diverses propriétés à la peinture liquide et au film. Ils sont introduits en faibles quantités : moins de 1% du poids total de la peinture.

Les additifs sont des produits ajoutés en quantités relativement faibles afin d'apporter ou modifier un certain nombre de propriétés. Leur action intervient à toutes les étapes de la fabrication et l'emploi de la peinture.

### **2.5.2. Rôle des additifs**

Lors de la fabrication des peintures, le respect du pourcentage qu'il faut l'introduire dans chaque étape est très important. Le rôle des additifs est de diminuer le temps de fabrication, de faciliter l'étalement de la peinture sur le substrat, d'améliorer la stabilité des peintures au stockage.

### **2.5.3. Additifs utilisés en peinture**

Les principaux types d'additifs utilisés dans la peinture sont :

- a. les agents mouillants et dispersants
- b. les agents d'étalement
- c. les agents anti-mousses

- d. les agents de rhéologie
- e. les agents anti-flottation
- f. les agents de séchage
- g. les agents de coalescence
- h. les agents anti-bactéries
- i. les agents des éclaircissantes optiques
- j. les agents anti-déposant
- k. les agents anti-nuançage
- l. les agents anti-UV

## **2.6. Les siccatifs :**

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

Un siccatif est une substance qui joue un rôle de catalyseur en accélérant le séchage ou durcissement (siccation) de la peinture à base d'huile.

## **2.7. Les durcisseurs**

Le durcisseur est un composé chimique qui provoque la formation d'un film et règle le degré de réticulation du liant. Il réagit avec le liant et lui confère des propriétés qui relèvent de la dureté, la résistance aux intempéries, à l'exemple de : poly-isocyanates, 1,6 di-isocyanate d'hexaméthylène, polyamines. [9].

## **3.Fabrication des peintures**

### **3.1. Formulation**

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

Une peinture est formulée en fonction de l'usage auquel elle est destinée. La formulation consiste à choisir les matériaux et à les doser avec précision avant de les mélanger. La difficulté est de trouver la formulation qui donne les propriétés escomptées et qui respecte les contraintes physico-chimiques. Que la peinture soit biosourcée ou non, la concentration pigmentaire volumique est considérée comme la grandeur fondamentale dans le domaine de l'optimisation de la formulation des peintures. En outre, il convient de connaître aussi bien les limites des simples mesures de viscosité que l'étude du comportement rhéologique des produits prêts à l'emploi afin d'éviter des défauts tels que les coulures.

### 3.2 Processus de fabrication des peintures:

La fabrication d'une peinture consiste à mettre en suspension dans un liquide (densité inférieure à 1), un solide finement divisé (densité 1,5 à 9). Le processus de la fabrication des peintures comprend trois phases complémentaires dérivées de la teinte (produits finies).

Le processus de fabrication d'une peinture passe par plusieurs étapes après sa formulation (Figure I4).

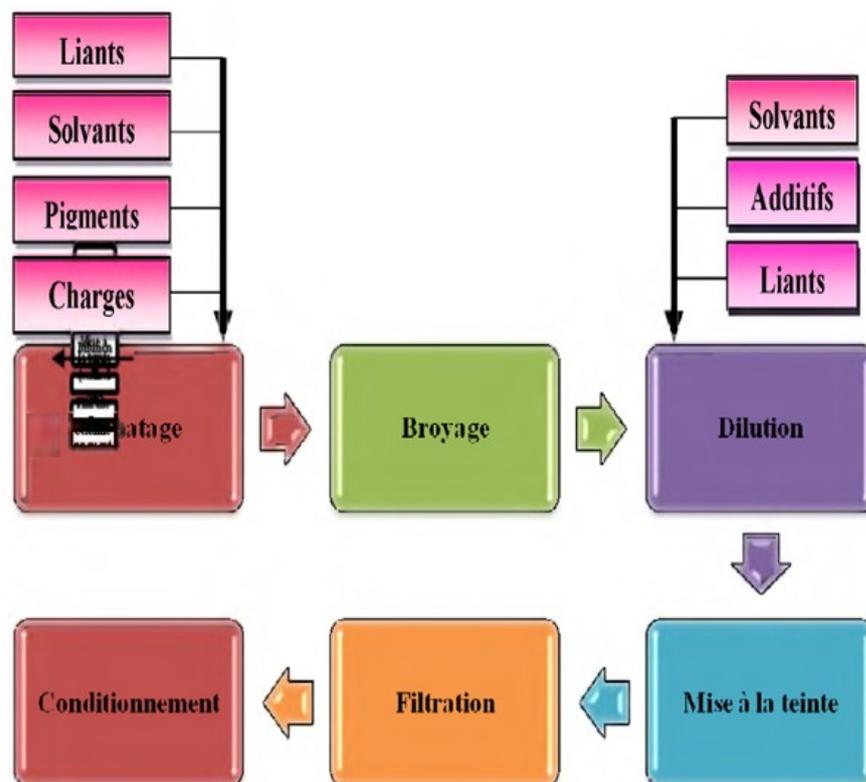


Figure I4 : les étapes de production de la peinture

Le processus de fabrication des peintures est précédé par une étape de formulation: c'est-à-dire le choix des constituants et la détermination de leurs quantités pour résoudre un problème technique au moindre coût [10]. Ce processus comprend quatre phases essentielles:

### **3.2.1. Empattage (mouillage)**

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

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

### **3.2.2. Broyage (dispersion)**

Il consiste à broyer le mélange pour le rendre plus homogène et avec une certaine finesse. Cette opération est réalisée par les forces de cisaillement transmises par les microbilles du broyeur ou tri-cylindré. Un broyage correct signifie des propriétés optimales pour la peinture: pouvoir couvant, teinte, brillance, propriétés mécaniques, stabilité, etc....

### **3.2.3. Dilution**

Cette étape consiste en l'addition sous agitation du complément de la formule (résines, solvants, additifs) pour stabiliser la dispersion et développer certaines propriétés particulières (étalement, séchage, résistivité, etc....). Elle permet aussi d'obtenir la viscosité désirée de la peinture.

Après dilution, les paramètres communs et spécifiques a chaque peinture sont contrôlés pour conformité ou correction de qualité. Les paramètres contrôlés sont généralement : la viscosité, la finesse, la densité, l'adhérence, le rendement et l'épaisseur du film sec.

### **3.2.4. Mise à la teinte**

En fonction des étalons de teinte à réaliser, le coloriste intervient après la phase de dilution pour contrôler la teinte et la corriger éventuellement à l'aide d'un appareil colorimètre relié avec un logiciel qui peut modifier les pourcentages des pigments suivant la couleur désirée.

Les teintes sont réalisées soit:

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

**b.** Par mélange de teintes de bases rayées séparément (Ex: bases polyuréthanes bleu, noir, oxyde jaune etc.).

### **3.2.5. La filtration**

Après l'opération de dilution, les produits finis ont généralement besoin d'être filtrés afin d'éliminer les impuretés éventuelles (peau, grumeaux etc.). On utilise, pour cette opération des tamis, des filtres à cartouches ou des poches.

### **3.2.6. Le conditionnement**

Les produits contrôlés conformes aux normes sont conditionnés soit en manuel, soit sur des conditionneuses pondérales ou volumétriques ou divers emballages tel que: futs, bidons, boîtes, ...etc. Les produits sont ensuite palettisés et stockés dans le magasin produit finis en vue de leur expédition vers divers clients. [1].

### **3.2.7. Contrôles au laboratoire**

Après dilution, les paramètres communs et spécifiques à chaque peinture sont contrôlés pour conformité ou correction éventuelle de qualité. Les paramètres à contrôler sont généralement : la viscosité, la finesse, la densité, l'adhérence, le rendement et l'épaisseur du film sec et humide.

## **4. Les différents types et propriétés des peintures**

Dans les peintures décoratives, sont distinguées les peintures intérieures et les peintures extérieures.

## **4.1. Peintures intérieures à l'eau**

Le solvant de ces peintures est principalement l'eau (phase aqueuse), contrairement aux peintures à l'huile (phase solvant).

Elles sont réputées moins toxiques que ces dernières car elles sèchent par évaporation de l'eau qu'elles contiennent et seraient dépourvues de composés organiques volatils (COV). Il existe trois grandes familles de peintures intérieures à l'eau : vinyliques, acryliques et alkydes.

### **4.1.1 Peinture vinylique**

Elle est employée principalement en mélange pour fabriquer des peintures à effets ou bien en sous-couche sur des supports tels que : plâtre, plaque de plâtre, enduit de finition et, plus généralement, les fonds absorbants uniformes. Sa souplesse et son adhérence lui permettent d'être une excellente base de peinture pour les fonds poreux à condition que ces derniers soient secs à cœur. Elle est composée principalement d'acétate/vinyle, un mélange de résine élastique qui se marie très bien aux pigments.

- Avantages : pas ou peu d'odeur, séchage rapide, nettoyage des outils à l'eau, faible coût (sauf peinture haut de gamme), idéale en sous couche.
- Inconvénient : léger jaunissement dans le temps pour les fonds clairs.

Applicable en bicouche, cette peinture pourrait être améliorée en lui donnant par exemple des propriétés épaississantes.

### **4.1.2 Peinture acrylique**

Son liant est une résine acrylique. C'est une polymérisation en émulsion/dispersion de divers composants acryliques.

- Avantages : pas ou peu d'odeur, séchage rapide, nettoyage des outils à l'eau, pas d'émission de COV ou émission inférieure à la moyenne recommandée par les normes et labels (NF environnement, Ecolabel).

- Inconvénient : peut contenir des éthers de glycol ayant un impact sur la fertilité, d'où certaines précautions d'usage à respecter (ventilation des locaux, protection des mains).

#### **4.1.3 Peinture alkyde**

Elle est composée de résines alkydes en solution dans l'eau. Cette peinture mixte combine les avantages d'une peinture à l'eau et d'une peinture à l'huile.

- Avantages : résistante, peu ou pas d'odeur, applicable sur tout support intérieur et extérieur, nettoyage des outils à l'eau, entretien facile (lessivable), séchage rapide, pas ou peu d'émission de COV.

- Inconvénient : plusieurs semaines nécessaires pour le séchage à cœur, jaunissement des tons blancs.

Bon choix pour l'environnement et la santé tout en ayant des performances élevées, nombre de ces peintures sont labellisées et répondent aux normes environnementales. L'enjeu pour cette peinture se situe dans l'amélioration de la tenue de la couleur, particulièrement des tons clairs.

## **4.2 Peintures intérieures à l'huile**

Leurs solvants sont de type organique comme l'essence, le white spirit, les cétones aromatiques... Les résines les composants peuvent aussi entrer dans la composition des peintures mixtes (à l'eau), par exemple les alkydes. Les plus résistantes des peintures à huile sont la peinture époxy et la peinture polyuréthane (employées généralement pour les sols).

### **4.2.1 Peinture époxy**

Elle est applicable sur tout support y compris le carrelage, le béton, la pierre... particulièrement en extérieur pour les revêtements de sol de type industriel. La réglementation et la demande poussent les fabricants à la proposer de plus en plus comme peinture mixte au même titre que l'alkyde. Plus résistante que la peinture glycéro, elle est également préférée à la peinture polyuréthane pour les sols extérieurs à fort trafic.

Elle est constituée d'une base contenant un liant polymère époxy qui réagit au contact avec un durcisseur. Son application se fait au rouleau, au pinceau ou au pistolet sur un support sain, propre, sec et poreux en deux couches. Le temps d'application est compté : s'il est dépassé, la peinture n'est plus utilisable. Le séchage se fait par évaporation du solvant. Cette peinture étant toxique, il convient d'assurer une bonne ventilation durant l'application et le séchage.

- Avantages : grande résistance (acides, chocs, rayures, produits détergents), nettoyage aisé, bon pouvoir couvrant, imperméable, séchage rapide en surface, bel aspect lisse et homogène.

- Inconvénient : mélange de deux composants, application difficile, respect du délai entre deux couches, forte odeur durant la pose, odeur résiduelle pendant et après le séchage, long séchage en profondeur,

#### **4.2.2 Peinture polyuréthane**

Résistante, elle trouve sa place en intérieur sur les sols en béton ou carrelage mais aussi sur tous types de support en extérieur. Elle entre dans la composition des peintures mixtes. Elle est, par exemple, combinée avec les peintures alkyde ou acrylique mais pas avec la vinylique.

Pour son application généralement bicouche, sur les sols, il est préférable d'appliquer un primaire d'adhérence pour renforcer la tenue.

- Sur une surface très poreuse, une troisième couche peut être appliquée.
- Le support doit être propre, sain, sec, non gras et suffisamment poreux (test de la goutte d'eau).
- Application au rouleau poils longs 8/12 mm.

Composée de résine polyuréthane dans un solvant, la base réagit au contact du durcisseur et sèche par évaporation du solvant. Elle est toxique. En phase aqueuse, de grandes enseignes la proposent notamment sous l'appellation "aquaréthane".

- Avantages : grande résistance en particulier à l'eau et à l'abrasion, nettoyage aisé, bon pouvoir couvrant, superbe brillance, effet laque, peu chère.

- Inconvénient : légère tendance à jaunir pour les peintures blanches, toxique, séchage assez long en profondeur, odeur.

Certaines peintures décrites pour un usage intérieur sont aussi applicables en extérieur (époxy). Les peintures extérieures possèdent des caractéristiques spécifiques pour résister aux contraintes climatiques. Il existe des peintures extérieures en phase aqueuse ou en phase solvant. Une troisième possibilité est la peinture minérale à chaux.

#### **4.3. Peintures extérieure phase aqueuse**

Elles sont acryliques, siloxanes, latex ou encore hydroplirolites. Leurs caractéristiques sont :

- Microporosité : laisse respirer la surface, l'humidité s'échappe.
- Résistance aux intempéries et aux UV.
- Résistance aux déformations des matériaux : pas de craquelures ni de fissures.
- Peu odorantes.
- Séchage rapide.

#### **4.4. Peintures extérieures phase solvant**

Elles sont essentiellement plirolites avec les caractéristiques suivantes :

- Microporosité : laisse respirer la surface, l'humidité s'échappe.
- Résistance aux intempéries et aux UV.
- Résistance à la mousse.
- Pas d'écaillage.
- Effet perlant empêchant l'absorption d'eau par le support.

Elles sont plus chères que les peintures en phase aqueuse et peu écologiques.

#### **4.5 Peinture extérieure à la chaux**

Cette peinture extérieure minérale a plusieurs avantages.

- Microporosité : laisse respirer la surface, l'humidité s'échappe.
- Naturelle et 100 % écologique
- Résistance aux moisissures.
- Bonne protection contre les insectes.

#### **4.6 Des peintures fonctionnalisées**

La vocation traditionnelle d'une peinture est de protéger et d'embellir son support, avec de multiples possibilités de finition : aspect mat, satiné, brillant voire à effets (ciré, sablé, laqué, béton, bois, cuir...). Désormais, d'autres fonctionnalités plus spécifiques sont proposées par les fabricants de peintures [11].

##### **4.6.1 Assainir l'air pour réduire la pollution intérieure**

C'est le cas par exemple de Label'Onip Clean'R. Intégrant une résine acrylique, le principe actif de cette gamme de peintures permet la captation du formaldéhyde présent dans l'air intérieur et sa transformation en une quantité d'eau très infime (inférieure à celle produite par le corps humain).

##### **4.6.2 Former une barrière aux ondes électromagnétiques**

C'est ce que propose par exemple la gamme de peintures acryliques DX Electro de Duralex, l'une "dont les composants captent les ondes basses fréquences (50 Hz) émises dans le cadre de l'alimentation électriques de nos cadres de vie" et l'autre "de protection qui réduit les rayonnements électromagnétiques sur une gamme d'hyperfréquences étendues (de 400 MHz à 7,5 GHz) émises par les antennes relais, les téléphones DECT, les portables, les Wi-Max...".

### **4.6.3 Isoler les murs intérieurs, les façades ou les toitures**

La peinture isolante est une peinture acrylique à base d'eau. Elle est composée de quatre éléments céramiques liés par différentes résines pour lui confère un pouvoir isolant et réflecteur et permettant d'améliorer l'isolation thermique de la surface peinte.

### **4.6.4 Protéger de l'humidité et repousser la saleté**

La peinture hydrofuge est une peinture imperméable à l'eau et autonettoyante. En glissant sur la surface de la peinture, l'eau entraîne en même temps les saletés qui s'y trouvent.

## **4.7 Produits alternatifs**

La peinture n'est pas le seul matériel décoratif. En effet, le papier peint est un secteur de matériel de décoration qui cherche à répondre aux mêmes enjeux.

### **4.7.1 Papier peint écologique**

Il contient une forte proportion de papier recyclé (le pourcentage varie en fonction des marques) et ne contient pas de chlore ni de métaux lourds. De même, les encres imprimées ne contiennent pas de solvants. Ses avantages : il est lavable, recyclable et permet aux murs d'absorber la vapeur d'eau. Cependant, sa commercialisation est aujourd'hui limitée. De plus, le papier peint écologique doit être posé comme du papier peint classique : avec de la colle. Pour une démarche 100% écologique, il faut donc également utiliser de la colle naturelle d'origine végétale.

### **4.7.2 Papier peint anti Wi-Fi**

Développé par le Centre Technique du Papier, les laboratoires IMEP-LAHC et LCIS de Grenoble INP et l'industriel Ahlstrom, Métapapier est une application en électronique imprimée qui se présente sous forme d'un papier à enduire. Utilisé comme revêtement mural, il permet de protéger un espace public (salle de réunion, de spectacle, hôpital, restaurant) ou privé des ondes Wi-Fi ou GSM.

### **4.7.3 Papier peint photovoltaïque**

Dai Nippon Printing a mis au point un prototype de papier peint solaire qui produit de l'électricité avec un rendement de conversion de 7,1 %.

## 1.5 Impact des peintures sur la santé et l'environnement

Une peinture classique est composée de résines, solvants, pigments, charges et additifs. La toxicité spécifique des peintures en phase solvant est surtout liée à la présence d'une forte quantité de solvants organiques et des métaux lourds tels que le plomb.

### 5.1. Les solvants

Comme le solvant se répand généralement dans l'atmosphère pendant le séchage, il est bien naturel qu'il ne doit pas de provoquer de désagréments et de risques du personnel. A par l'eau, tous les solvants sont désagréables à respirer, incommodants ou souvent dangereux. Il faut les éliminer au plus vite par aspersion et les rejeter au dehors, aussi loin et aussi haut que possible. A ce sujet, il n'est pas inutile de rappeler que, sauf l'eau qui à l'état de vapeur est un peu moins dense que l'air et a tendance élevée, tous les solvants ont une masse volumique bien supérieure à celle de l'air, environ 2, 3 fois.

On définit comme COV toute substance organique, à l'exclusion du méthane, contenant du carbone et de l'hydrogène, ce dernier étant parfois substitué par un atome de chlore (Cl), de fluor (F), de soufre (S) ou de phosphore (P). Les COV sont à l'état de gaz ou de vapeur dans des conditions normales de pression et de température : ils sont donc volatils.

#### 5.1.1. Les principales familles de COV

- Composés aliphatiques (heptane, hexane, essences minérales...);
- Hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène, xylène...);
- Cétones (acetones,...),
- Alcools (éthanol, méthanol ...);
- Esters (acétates de butyle, acétate d'éthyle...);
- Composés chlorés : (dichloromethane, trichloréthylène...);
- Composés azotés (amines, nitriles,...);
- Composés soufrés (mercaptans,...).

#### 5.1.2. Propriétés des solvants

a. **Odeurs** : l'odeur dépend de la nature chimique du solvant et surtout de ses impuretés. La mesure de l'odeur est très difficile, et son appréciation est délicate. En

général, les gens habitués à une odeur, même désagréable, se plaignent plutôt d'un changement dans l'odeur que de son incommodité.

**b. Toxicité :** suivant la nature du solvant, la dose respirée, cela peut aller d'une gêne passagère, un effet irritant, jusqu'à une action physiologique profonde. L'intoxication grave nécessite, et souvent insupportables. Les quantités varieront suivant la température et le point d'ébullition du solvant.

A ce titre, les solvants lourds sont beaucoup moins dangereux que les solvants légers. L'effet toxique peut être cumulatif. C'est le cas des hydrocarbures benzéniques, qui ont une action dissolvants sur la moelle osseuse, pour certains, comme le benzène, les conséquences peuvent être mortelles.

L'envoi de vapeurs de solvants dans l'air présente aussi des inconvénients ; mais leur inhalation cause des troubles : suffocations, vertige, ivresse. A doses importantes, leur emploi nécessite des précautions semblables à celles exigées par les solvants dont l'utilisation est réglementée.

**c. Action sur la peau :** A part l'eau, presque tous les solvants ont une action irritante sur peau, surtout par ce qu'ils ont tendance à dissoudre les sécrétions naturelles qui protègent l'épiderme. Il se produit des irritations des rougeurs, et un début d'une infection microbienne. L'emploi de crèmes dermatologiques, surtout à base de silicones est recommandé.

**d. Inflammabilité (risque d'explosion):** A part les solvants chlorés déjà bien assez dangereux au point de vue physiologique, tous les solvants présentent un risque sérieux d'incendie. Ce risque est d'autant plus grand que le point éclair donné dans les spécifications de chaque solvant est plus bas: (C'est la température au-dessus de laquelle une coupe ouverte ou fermée, s'enflamme en présence d'une petite flamme). Ne pas confondre avec la température d'auto inflammation, beaucoup plus élevée.

### **5.1.3. Impact sur l'homme et l'environnement**

Les émissions de COV génèrent deux types d'impact : un impact direct sur la santé de l'homme et un impact indirect sur l'environnement.

#### **\*Effets directs**

Les émissions de COV ont un impact direct sur la santé humaine. Les effets sur la santé (Tableau I2) sont très différents selon le polluant envisagé, allant de la simple éruption cutanée (ou irritation) à la génération de cancers, pour les COV les plus nocifs tels que le benzène.

**Tableau I2 : principaux polluants et leurs effets sur la santé**

<b>Famille</b>	<b>Composé</b>	<b>Effet sur la santé</b>
Hydrocarbure aromatique	Toluène	Irritation cutanées trouble du système nerveux
	Benzène	Diminution de l'immunité cellulaire atteinte de système nerveux
Aldéhyde	Formaldéhyde	Gêne olfactive
Cétones	Acétone	Trouble neurologique et digestifs irritations cutanées et olfactives
Hydrocarbure aliphatique	Hexane	Irritation des voies respiratoires Irritation cutanées

# CHAPITRE II

Bio-peinture

et peinture

naturel

## 1- Les biopeintures

### 1.1. Historique

Dès la Préhistoire, des couleurs sont fabriquées avec des matériaux végétaux ou minéraux trouvés sur place. Les procédés sont transmis oralement de manière approximative. Des manuscrits du Moyen Âge, des manuscrits font état de recettes pour la préparation et l'application des couleurs et des vernis. Les travaux de peinture les plus fréquents consistent à badigeonner à la chaux pour blanchir et aseptiser les locaux souvent partagés avec des animaux domestiques. Les artistes ont des connaissances empiriques des matières colorantes et des huiles siccatives.

La fabrication des peintures et vernis conserve un caractère artisanal et confidentiel jusqu'au début des années 20. À cette époque, le peintre badigeonne les plafonds à la caséine. Durant la Seconde Guerre mondiale, l'isolement de l'Allemagne provoque un virage dans la circulation des matières premières et accélère le processus d'innovation. Privés du caoutchouc naturel importé d'Extrême-Orient, les Allemands inventent le caoutchouc de synthèse, suivis par les Américains. De ces études de circonstance naissent les progrès éminents de la chimie des peintures : meilleure connaissance des émulsions, création des vinyles et des acryliques, perfectionnement des glycérophtaliques connus depuis 1930, des polyuréthanes, création des silicones et des époxydes.

Pour les peintures, il y a cinq secteurs d'activités :

- Décoration : peinture utilisée par les particuliers pour les revêtements intérieurs et extérieurs, murs, plafonds et sols. 25.6% du marché.
- Bâtiment : peinture appliquée par des professionnels sur des subjectiles fixes, dans la construction ou la rénovation de bâtiments. 32.9% du marché.
- Industrie : peinture destinée aux industriels pour protéger, isoler et/ou habiller tous les produits qui sortent de leurs unités de production. 33.4% du marché.
- Automobile : peinture destinée à être appliquée sur la chaîne de production des constructeurs ou dans des ateliers réparation.

- Anticorrosion / Marine : destinée à protéger les ouvrages (entrepôt, usine, plateforme pétrolière, viaduc...) exposés aux intempéries, à l'humidité, à l'eau de mer... tout en les mettant en valeur par la couleur. 4.3% du marché.

## 1.2. Problématique

Rappelons que chaque individu passe en moyenne 80% de son temps en espace clos ou semi-clos (logement, lieu de travail, école, espace de loisirs, commerces, transports, etc.). Or, divers polluants plus ou moins toxiques ayant des effets sur le confort et la santé, depuis la simple gêne (odeurs, irritation des yeux et de la peau) jusqu'à l'aggravation ou le développement de pathologies comme les allergies respiratoires.

Il est important de souligner que l'inhalation de COV (composés organiques volatils) est très toxique. Ces COV peuvent facilement causer des nausées, des vertiges, des irritations, des lésions cardiaques, des lésions pulmonaires et des lésions rénales. Si les restes de peinture ne sont pas éliminés correctement, elles peuvent contaminer les eaux souterraines. Cette toxicité et cette pollution s'expliquent par la présence d'ammoniac, de pigments, d'acétone et d'agents masquant les odeurs. Dans la plupart des cas, des fongicides toxiques sont ajoutés pour éliminer les risques de moisissures. Enfin, on apprend également que les peintures classiques se composent souvent de biocide, c'est ce qui leur permet d'être conservées pendant longtemps.

La question de la qualité de l'air intérieur est une préoccupation majeure de santé publique. La lutte contre la pollution intérieure est désormais prise en compte dans les préoccupations de performance des projets de construction. Outre la qualité de la peinture et sa compétitivité sur le marché, les consommateurs se sentent de plus en plus concernés par l'utilisation de produits sains et "eco-friendly". D'où l'apparition de peintures contenant des matériaux issus de ressources végétales afin de rivaliser avec les peintures classiques à base de matériaux issus de la pétrochimie. La question majeure est donc « **Comment fabrique une bio-peinture écologique ?** ».

## 1.3. La biomasse

La biomasse est l'ensemble de la matière vivante c'est-à-dire d'origine biologique, A l'exception des matières géologiques ou fossiles, ce qui s'applique à une large variété de produits organiques. Elle est essentiellement composée de carbone (50%), d'oxygène

(40%), d'hydrogène (6%), d'une faible part d'azote (0.4 à 1.2 %) et de matières minérales (calcium, silicium, potassium) [12].

Les polymères issus de la biomasse peuvent être regroupés en deux familles, les polymères issus directement d'organismes vivants (les polymères glucidiques, les polymères non glucidiques et les protéines) et les polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables comprennent des polymères formés à partir de la polymérisation de monomères d'origine naturelle, comme l'acide polylactique (PLA).

La mise en œuvre des matériaux biodégradables à base de la biomasse forestière est une avenue intéressante pour les industriels d'un point de vue performance, environnemental et économique. De plus, l'utilisation au quotidien de matériaux à forte teneur en polymères synthétiques non dégradables ou qui nécessitent des années pour disparaître, envahissent de plus en plus notre environnement. Il devient donc primordial de trouver des solutions pour réduire nos quantités de déchets et la pollution qui résulte de ces matériaux [13].

#### **1.4. Formulation**

Une peinture est formulée en fonction de l'usage auquel elle est destinée. La formulation consiste à choisir les matériaux et à les doser avec précision avant de les mélanger. La difficulté est de trouver la formulation qui donne les propriétés escomptées et qui respecte les contraintes physico-chimiques. Que la peinture soit biosourcée ou non, la concentration pigmentaire volumique est considérée comme la grandeur fondamentale dans le domaine de l'optimisation de la formulation des peintures. En outre, il convient de connaître aussi bien les limites des simples mesures de viscosité que l'étude du comportement rhéologique des produits prêts à l'emploi afin d'éviter des défauts tels que les coulures.

### **2- Les peintures naturelles**

Les peintures naturelles se composent de plusieurs matières premières naturelles, comme :

#### **2.1. La résine**

Cette matière, également appelée le liant, permet de définir la texture de la peinture. Ces résines qui permettent la liaison des différents composants de la peinture ainsi que son adhérence sur les supports, sont les premières concernées. Elle détermine si une peinture

est mate, satinée ou brillante. Dans les peintures naturelles, les résines naturelles les plus retrouvées sont la bière, les huiles végétales, la farine de blé, le jaune d'œuf et la chaux.

## **2.2. La charge**

Celle-ci apporte l'épaisseur à la peinture. Il s'agit généralement de craie, d'argile, de talc, de poudre de quartz ou de poudre de silice. Ces matières premières permettent de réduire les coûts des pigments.

## **2.3. Additifs**

La grande diversité des produits existants complique la situation : additifs pour préparer la peinture, la stabiliser, la rendre plus ou moins réactive, etc. Les propriétés de la peinture recherchées étant variables, il existe des agents dispersants et mouillants, des agents épaississants pour régler la viscosité de la peinture durant son stockage et son application, des agents siccatifs, des anti-peaux, anti-UV, anti-mousses, durcisseurs... Enfin, il peut y avoir encore d'autres additifs spécifiques au type d'application.

## **2.4. Les pigments**

La composition des peintures naturelles inclut les pigments naturels comme les pigments à base de terre, les pigments à base de minéraux, les colorants d'origine végétale et les colorants d'origine animale. Par exemple, l'argile, le carbonate de calcium et le santal.

La recherche progresse et apparaissent des plateformes de production d'acide succinique biosourcé, un précurseur très utilisé en chimie de spécialité notamment dans la synthèse de pigments organiques.

## **2.5. Les avantages de la peinture naturelle**

Les avantages de la peinture naturelle pour la santé sont énormes. Premièrement, elles ne dégagent pas de COV (composés organiques volatils) ni de gaz, contrairement aux peintures classiques. Ces dernières sont connues pour dégager des toxines pendant 3 à 5 ans après l'application. D'où l'importance de se tourner vers les peintures naturelles qui ont un taux de COV nettement inférieur. Certaines peintures sont, par ailleurs, 100% naturelles. L'autre avantage de ces peintures est qu'elles ne dégagent que peu d'odeur ou pas du tout. Aucune chance qu'elles provoquent des maux de tête. Qui plus est, les

peintures vertes ont un bon pouvoir couvrant et sont lessivables. Elles résistent très bien au temps et aux UV, et on y trouve une belle palette de couleurs. Enfin, rappelons que les pots peuvent être jetés avec les déchets ménagers.

## **2.6. Les inconvénients de la peinture naturelle**

Le principal inconvénient de la peinture naturelle est son temps de séchage. Celui-ci peut être relativement long. En effet, ce type de peinture met plus de temps à sécher que les autres types. Aussi, il est assez difficile de garantir un produit 100% naturel. Soulignons également que les peintures bios sont plus chères que les peintures classiques. En raison du prix élevé, nombreux sont ceux qui optent pour les peintures classiques.

## **3- Formulation d'une peinture traditionnelle (la peinture suédoise)**

Une peinture traditionnelle dite « Suédoise, à l'ocre, au blé ou à la farine » elle porte différents noms selon les régions. La peinture suédoise est l'une des peintures les plus utilisées [14].

Une recette maison simple et bon marché pour fabriquer sa peinture écologique en deux temps et trois mouvements : résines, solvants, additifs. Les peintures classiques ont des effets délétères sur la santé comme sur l'environnement. On leur impute notamment une action neurotoxique et allergisante. Pour les travaux d'intérieur comme pour le jardin, mieux vaut donc se tourner vers les produits naturels ou le fait-maison.

Écologique et ultra-économique, la peinture suédoise, ou peinture à la farine, est une formidable alternative pour l'environnement (et le portefeuille). Elle couvre parfaitement le bois sans s'écailler et convient à une utilisation intérieure comme extérieure. Pour les travaux d'intérieur comme pour le jardin, mieux vaut donc se tourner vers les produits naturels.

Elle protège le bois durablement (jusqu'à 10 ans !) et de façon naturelle. Elle est par ailleurs non filmogène, ce qui veut dire que l'on n'aura pas besoin de la poncer pour repeindre et la rafraîchir... Cette finition est résistante, anti-UV, mate et profonde, elle décorera et prolongera parfaitement la vie de tous les bois et bardages extérieurs : maisons, portails, volets, portes, bancs, cabanes, jardinières, auvents et même ruches [15]

### **3.1. Matériels utilisés**

Une grande marmite (la peinture nécessite d'être cuite) Un malaxeur à peinture (un fouet peut aussi faire l'affaire pour des quantités de peinture réduites)

### **3.2. Ingrédients (pour un litre de peinture)**

La recette est disponible sur internet [15] et elle est valable pour faire environ 1 litre de peinture. Pour cela il faudrait : 1 litre d'eau, 100g de farine de blé, 200g de pigments colorés naturels, 10cl d'huile de lin, 20g de sulfate de fer (si la peinture est destinée à l'extérieur) et 2cl de savon noir liquide

### **3.3. Mode d'emploi**

Dans la marmite, délayez la farine dans 20 cl d'eau.

Chauffer cette préparation à feu doux en la remuant pendant 15 minutes.

Portez le mélange à ébullition sans arrêter de remuer.

Ajoutez progressivement le reste de l'eau et continuez de remuer.une fois le mélange homogène va se transformer en colle de farine.

Ajoutez les pigments et le sulfate de fer (uniquement pour les peintures extérieures).

Incorporez l'huile de lin au mélange qui donnera du mordant et de la résistance et faites cuire encore un quart d'heure. Ajoutez enfin le savon noir liquide cela favorisera l'émulsion de la peinture pour finir de lier la préparation.

Laissez refroidir. Ainsi la peinture écologique est prête. Si la peinture vous paraît trop épaisse, ajoutez un peu d'eau.

Versez la peinture dans un récipient hermétique.

Le rendement de la peinture suédoise = 3,2 m<sup>2</sup>/litre

### **3.4. Des pigments naturels ou des oxydes pour la peinture suédoise**

Pour un résultat optimal, il est préférable de réaliser cette recette avec des pigments naturels. Les ocres et les terres colorantes contiennent en effet naturellement de l'oxyde de fer et sont plus résistants aux UV et stables dans le temps (et moins chers !).

Ces pigments naturels offrent un choix assez varié de couleurs (jaune, brun, rose, rouge, marron, noir, vert... voir le nuancier de pigments naturels)). Les plus connus sont l'ocre jaune, l'ocre rouge, les terres de Sienne et les terres d'Ombre [16].

Appliquer la peinture avec une brosse ou un pinceau large. Cette peinture naturelle tiendra jusqu'à 10 ans sans problème, même dans un climat difficile, et se patinera joliment dans le temps. Rafraîchir la peinture régulièrement garantira une protection optimale du bois. Elle peut s'appliquer sur les bois de bardage, les volets, les bacs et jardinières, les portiques, les portails, les ruches, les cabanes à oiseaux. Attention aux bois tanniques, comme le chêne ou le châtaignier, qui noircissent la peinture au passage de la première couche. A la troisième couche, la peinture retrouve sa couleur d'origine.

Le sulfate de fer rééquilibre l'acidité des pelouses (en bidon dans les jardinerie).

Pour ce qui est de la peinture suédoise pour les murs et les meubles, On peut utiliser la recette citée ci-haut ; il n'est alors pas nécessaire d'incorporer du sulfate de fer. [17]

## **4- La peinture à base de nanocelluloses**

### **4.1. Généralité**

Ces vingt dernières années, la recherche et le développement portent principalement sur le caractère durable et la qualité des produits, la facilité et la rapidité de leur mise en œuvre et leur niveau de performance. Les facteurs influents de l'innovation sont avant tout les impératifs d'hygiène, de sécurité et d'environnement, la pression économique mais aussi la problématique des matières premières : en effet, leur abondance ou inversement, leur pénurie ainsi que la variation des prix orientent les laboratoires vers la recherche de substituts.

- Amélioration de la productivité.
- Amélioration des conditions de mise en œuvre vers plus de confort et de rapidité (application, séchage).
- Réduction des quantités de produit utilisées.
- Recherche de matières premières plus performantes et économiques dans un contexte très tendu (pénuries, prix instables...).
- Meilleur rapport qualité/compétitivité.
- Eco-conception.
- Substitution des substances préoccupantes dans la formulation des produits.
- Limitation de l'utilisation des primaires et solvants organiques.
- Prise en compte de l'impact santé et environnement sur toute la durée de vie des produits.
- Contribution à l'évolution de la réglementation environnementale.

Suite aux exigences environnementales actuelles, les scientifiques et les industriels cherchent à développer de nouvelles stratégies capables de remplacer les matériaux toxiques ou non-biodégradables issus de la pétrochimie par des nouveaux matériaux biosourcés comme les biopolymères, en particulier les polysaccharides qui présentent une source d'innovation à fort potentiel. La cellulose est l'un de ces biopolymères de type polysaccharide le plus abondant sur terre, produite par la photosynthèse à un taux compris entre  $10^{11}$  et  $10^{12}$  tonnes par an [18] et qui existe dans toutes les espèces végétales des fibres textiles du type lin, chanvre, jute et ramie. La cellulose est le constituant majoritaire du bois et celui presque unique du coton. Depuis la découverte de ce biopolymère en 1838 par Anselme Payen, la cellulose a fait l'objet de nombreuses études en raison de ses multiples aspects physiques et chimiques et de son applicabilité étendue [19]. En 1980, Turbak et al. ont préparé un nanomatériau nommé nanocellulose de ce polymère renouvelable et biodégradable. En fonction de son traitement préalable, deux types de nanocellulose extraites du bois et d'autres sources végétales sont disponibles, à savoir les nano /microfibrilles de cellulose (NFC/MFC), qui sont produit principalement par la

désintégration mécanique de fibres cellulosiques prétraitées ; nanocristaux de cellulose (NCC), qui sont produits par l'hydrolyse acide et la cellulose bactérienne (BC), qui est sécrétée à partir des bactéries [19].

Compte tenu de leur grande fonctionnalité, de leurs surfaces spécifiques élevées, de leurs excellentes propriétés mécaniques, et de leur caractère non toxique, les nanocellulose ouvrent la porte à de nombreuses applications industrielles dans le domaine des matériaux: De telles fibres naturelles présentent l'avantage de posséder de très nombreux sites réactifs (hydroxyle et carboxyle) grâce notamment à la méthode d'oxydation TEMPO, qui permet la formation de groupements carboxyles sur la chaîne de cellulose en position C6 [20]. De plus, ce type de modification permet à la cellulose de conserver sa structure amorphe et cristalline (amorphe pour la réactivité chimique; cristalline pour la rigidité) contrairement à la nanocellulose cristalline.

L'emploi de matériau à base de cellulose pour remplacer ces polymères synthétiques en totalité ou partiellement s'avère une des solutions pour faire face aux problèmes environnementaux mais aussi industriels qui en découlent.

## **4.2. Problématiques objectifs et stratégie de recherche**

Il existe dans la littérature une étude très intéressante [11] qui a pour objectif de développer des produits haute performance à base de cellulose dans des divers domaine donc nous inspirons à l'intégration de la chimie verte bio-polymères, bio-sources notamment des nanocelluloses, dans les peintures. Dans ce qui suit, nous allons exposer l'essentiel de cette étude afin de mieux comprendre cet axe de la synthèse des bio-peintures.

## **4.3. La cellulose**

### **4.3.1 Définition :**

La cellulose est l'un des premiers polymères naturels connus. C'était découvert au milieu du 19ème siècle et a été traité pour la première fois au début du 20ème siècle. Cette macromolécule renouvelable, biodégradable et non toxique produite essentiellement par le processus biochimique de photosynthèse. La première description de la cellulose remonte à 1838, par ANSELME PAYEN qui suggère que les cellules des plantes sont presque toutes composées d'une même substance fibreuse. Le terme « cellulose » a été utilisé pour la première fois en 1839 dans un rapport de l'académie française sur les travaux de PAYEN

[21]. La macromolécule de la cellulose est présente dans toutes les espèces végétales sous la forme de fibrilles avec des proportions très variables. Le bois (résineux ou feuillus) contient entre 40 et 50 % en masse sèche de cellulose alors que les fibres de coton entre 85 et 95 % [22].

#### 4.3.2. Structure chimique de la cellulose :

La formule brute exacte de la cellulose ( $C_6H_{10}O_5$ ) a été déterminée par WILLTATTER et ZECHMEISTER (1913) [23,24]. La cellulose est un homopolymère constitué d'unités D-anhydroglucopyranose liées entre elles par des liaisons glycosidiques  $\beta$ -(1→4) (Lam and Luong 2014). Les deux extrémités des chaînes de cellulose ne sont pas équivalentes chimiquement. Une extrémité est constituée d'un D-glucopyranose dont le carbone anomère est engagé dans une liaison glycosidique et qui possède une fonction alcool secondaire libre sur le C4. L'autre extrémité est une unité D-glucopyranose dont le carbone anomère est libre (Figure III) [24,25].

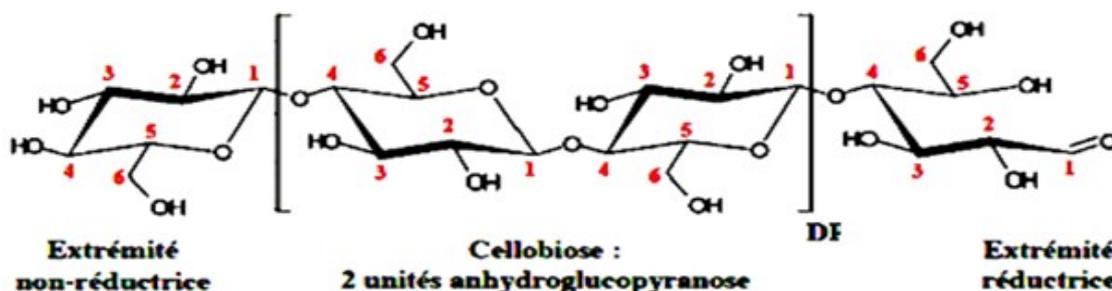
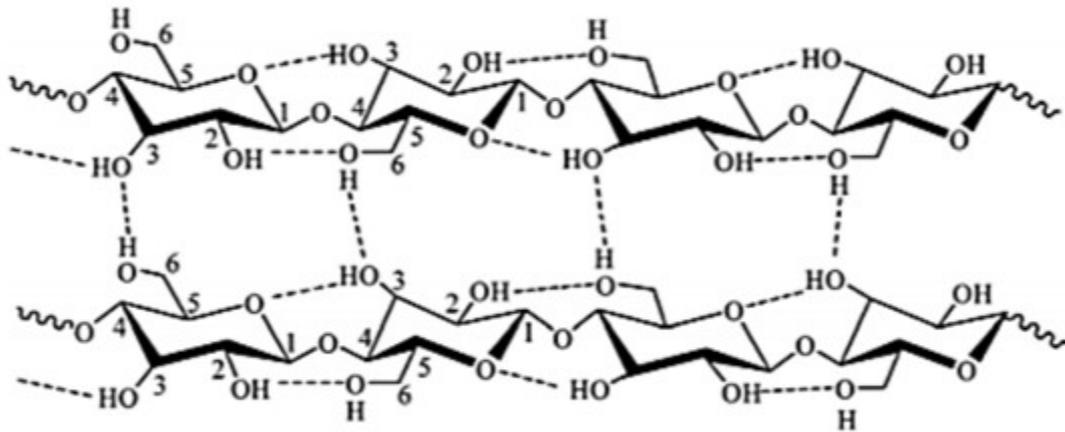


Figure III : Structure chimique de la cellulose [26]

#### 4.3.3. Polymorphisme de la cellulose :

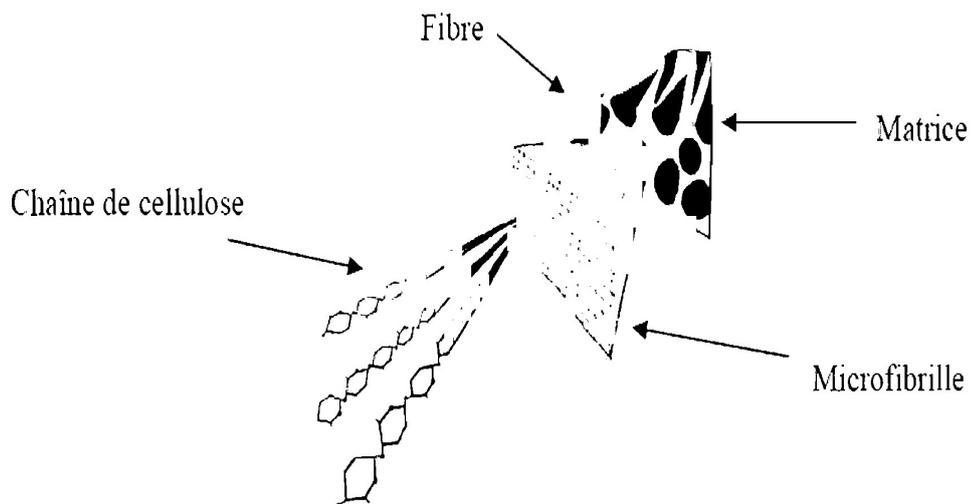
La présence de nombreux groupes hydroxyles, le long de la chaîne est à l'origine d'un réseau de liaisons hydrogène intra et intermoléculaires. De plus, un réseau de liaisons van der Waals est établi entre les feuillets de chaînes (FRENCH et al, 1993). Ces deux réseaux de liaisons permettent l'établissement d'édifices cristallins ordonnés. Les liaisons hydrogène intramoléculaires se font principalement entre l'hydrogène porté par le groupement OH du carbone C3 d'un cycle et l'oxygène du carbone 5 du cycle adjacent. Il peut également y avoir une interaction entre l'oxygène porté par le groupement OH primaire du carbone C6 et l'hydrogène de l'hydroxyle du carbone 2 du cycle adjacent. Les

liaisons intermoléculaires se font entre l'hydrogène de l'hydroxyle primaire OH du carbone 6 et l'oxygène du carbone 3 d'un cycle d'une unité voisine [23]. (Figure II2)

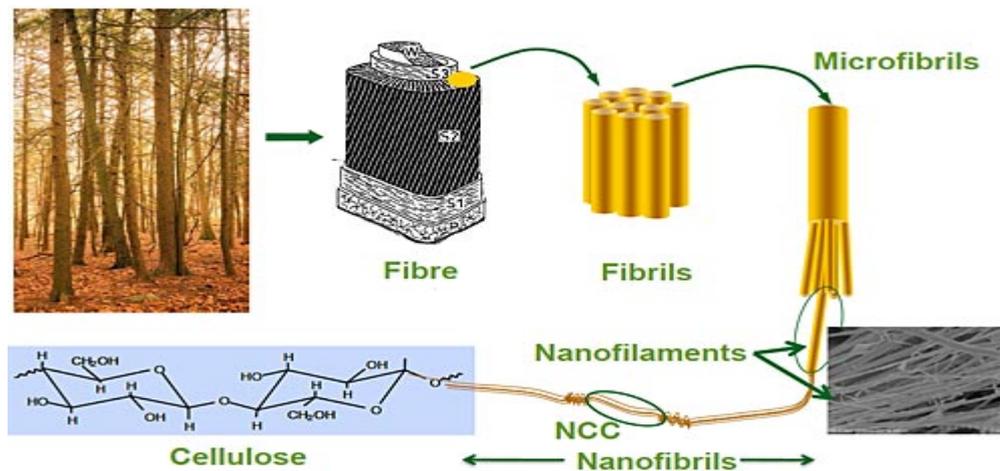


**Figure II2 :** Représentation schématique des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires de cellulose [23]

Les cellobioses forment les microfibrilles qui sont reliées entre elles principalement par des ponts hydrogène [27] dû à la présence de nombreux groupements hydroxyles le long des chaînes. La polarité des chaînes de cellulose permet un arrangement parallèle ou antiparallèle des chaînes à l'intérieur du cristal de cellulose (la cristallite). La structure de la fibre de cellulose est présentée dans la Figure II3 et II4 [27]



**Figure II3 :** Structure d'une fibre de cellulose [27]



**Figure II4 :** Schéma des composants du bois à différentes échelles [28].

#### 4.4. Nanofibres de cellulose

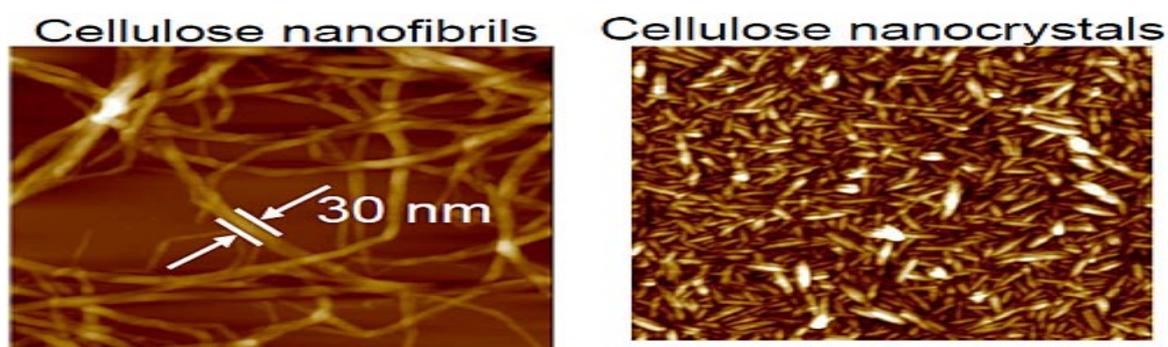
On définit la nanotechnologie comme étant le domaine multidisciplinaire qui concerne la conception et la fabrication, à l'échelle des atomes et des molécules, de structures moléculaires qui comportent une dimension située entre 1 et 100 nanomètres [29]. À cette échelle, les structures moléculaires possèdent des propriétés physicochimiques uniques qui peuvent être exploitables dans beaucoup de domaines. En pâtes et papiers, la nanotechnologie est associée à deux technologies: les systèmes de rétention et tout récemment les nanocelluloses et les nanofibres de cellulose. La nanocellulose est considérée comme une des voies de renouveau pour l'industrie papetière qui a été fortement touchée par la crise économique [31,30]. Les nouvelles technologies découlant de ces nouvelles nanofibres permettent d'envisager le développement de nouveaux dérivés de la fibre, de la pâte, des papiers ainsi que des produits composites à base de bois [31,32]. L'avantage de ces technologies est certainement la grande disponibilité de la matière première, la cellulose, dont la production annuelle est évaluée à 1 000 milliards de tonnes [33]. Il devient donc possible de fabriquer un produit à valeur ajoutée à partir d'une ressource renouvelable qui est grandement disponible et biodégradable.

##### 4.4.1. Description et propriétés :

La cellulose est la molécule organique la plus abondante sur terre. Comme son nom l'indique, la nanocellulose correspond à de la cellulose à l'échelle de l'infiniment petit. En effet, il est impossible de l'observer à l'œil nu car elle possède des dimensions situées entre 1 et 100 nm [30]. Cet homopolysaccharide linéaire, composé exclusivement d'un

enchaînement d'unités D-anhydroglucopyranose liées entre elles par des liaisons glycosidiques  $\sim(1 \rightarrow 4)$ , possède deux groupements hydroxyles secondaires en C2 et C3 et un groupement hydroxyle primaire en C6. L'unité de répétition est le cellobiose, constituée de deux motifs de glucose disposés à 180° l'un par rapport à l'autre, conférant à la molécule son caractère linéaire (Figure II5).

Ainsi, le terme "nanocellulose" désigne deux éléments différents : les microfibrilles de cellulose (MFC) [ou nanofibrilles de celluloses (NFC)] et les nanocristaux de cellulose (NCC) [ou nanocelluloses cristallines]. Les NCC correspondent uniquement à la partie cristalline des nanofibrilles alors que les MFC correspondent à l'intégralité c'est-à-dire aux parties amorphes et cristallines (Figure II5).



**Figure II5 : Image MEB( MFC ou NFC et NCC) [18]**

MFC et NCC ont des structures différentes : une forme de spaghetti pour les MFC et de grain de riz pour les NCC. Ce facteur de forme est un élément important pour comprendre les propriétés des matériaux (Tableau 1).

**Tableau III : Caractéristiques des MFC et des NCC [35]**

Caractéristiques	MFC	NCC
Diamètre (nm)	50-100	5-10
Longueur (nm)	1000-2000	100-500

Module de Young (GPa)	150	130-250
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	10-100	500

Cependant, la longueur et la largeur des nanocelluloses et des nanofibres de cellulose peuvent varier énormément selon la méthode de préparation utilisée, tout comme le type obtenu. Tel qu'il est présenté dans le tableau II2 , on distingue trois types (NCC, Nanosphère et NFC) dont la taille peut varier selon la source et le procédé de fabrication [36,30,37].

#### 4.4.2. Procédé de fabrication de la nanocellulose

Pour produire des nanocelluloses, différentes sources de cellulose peuvent être utilisées comme le bois ou les résidus de l'agriculture (paille de blé, bagasse...). Il faut généralement partir d'une suspension de fibres cellulosiques obtenue par un procédé kraft ou au bisulfite.

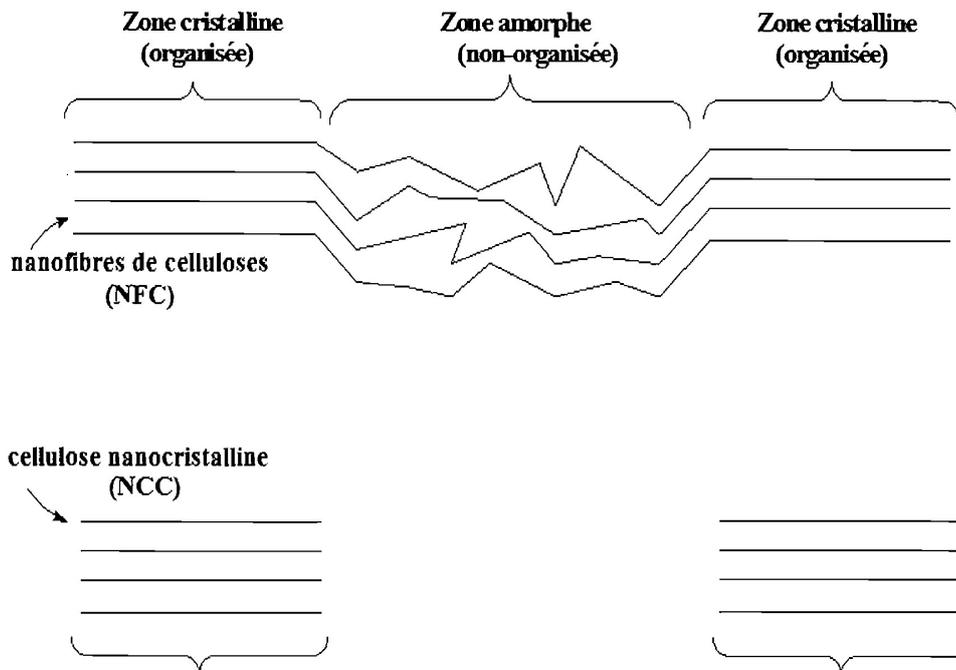


Figure II6 : Représentation des NFC et NCC

La première étape consiste en un prétraitement pour obtenir une cellulose plus pure afin de réduire la consommation énergétique dans les procédés en aval. Prétraitement alcalin : il permet de désordonner la structure de la lignine, donc de faciliter sa séparation de la cellulose. Il faut veiller à ne pas dégrader la cellulose et s'assurer que l'hydrolyse ne s'effectue qu'à la surface des fibres.

□ Prétraitement enzymatique : il permet une réduction significative de la consommation d'énergie. Deux types d'enzymes sont utilisés : les cellobiohydrolases et les endoglucanases. Même à faible concentration, les enzymes sont très efficaces, sans diminuer pour autant la masse molaire ni la longueur.

□ Prétraitement d'oxydation (Tempo) : technique d'oxydation au TEMPO en milieu acide de cellulose régénérée afin d'obtenir directement des nanocelluloses solubles [38]. L'oxydation permet une modification de la surface de la cellulose native dans laquelle des groupements carboxylates et aldéhydes peuvent être introduits (sous conditions douce et aqueuse). Dans de telles conditions, la nature des produits obtenus est intimement liée à celle des produits d'origine. En revanche, dans des conditions plus agressives, l'oxydation reste superficielle et les microfibrilles deviennent chargées négativement. Cela a pour effet de repousser les nanofibres après une simple fibrillation. Le traitement se fait afin d'éviter les réactions indésirables en condition alcaline (décoloration, dépolymérisation). Ici, le DP originel est maintenu, ainsi qu'une distribution uniforme des nanofibres.

L'étape suivante du procédé de fabrication diffère selon ce que l'on veut obtenir :

Les nanofibres de cellulose (NFC) peuvent être obtenues à partir de traitements chimiques de la surface des fibres, par procédé mécanique, par synthèse microbienne ou par traitement enzymatique. Elles sont beaucoup plus longues que les celluloses nanocristallines (NCC) et conserveront des parties amorphes (Figure II5) [39]. Les nanofibres mesurent en général 3-4 nm de largeur et de 200 nm jusqu'à quelques micromètres en longueur [40,41].

Les nanofibres sont individuelles ou agglomérées selon la source de la cellulose et le procédé [36,40]. Le tableau II2 résume les caractéristiques des nanocelluloses selon la méthode de fabrication et la source.

**Tableau II2** : Caractéristiques des nanocelluloses selon la méthode de fabrication et la source.

<b>Méthode de fabrication</b>	<b>Type</b>	<b>Source</b>	<b>Longueur (nm)</b>	<b>Largeur (nm)</b>
<b>Réaction chimique</b>	NCC Nanosphère	Végétaux	100-300 80 (diamètre)	10-20 80 (diamètre)
<b>Chimique + mécanique</b>	NFC	Végétaux Coton Tuniciers Bactéries	200 à microns 200 à microns 200 à microns 200 à microns	3-5 5-10 10-20 10-20
<b>Procédé Mécanique</b>	NFC NCC	Végétaux	200 à microns 100-300	5-40 5-40
<b>Bioprocédés</b>	NFC	Bactéries	100 nm à plusieurs microns	10-50
<b>Traitement enzymatique</b>	NFC NCC	Végétaux	200-4000 100-300	10-50

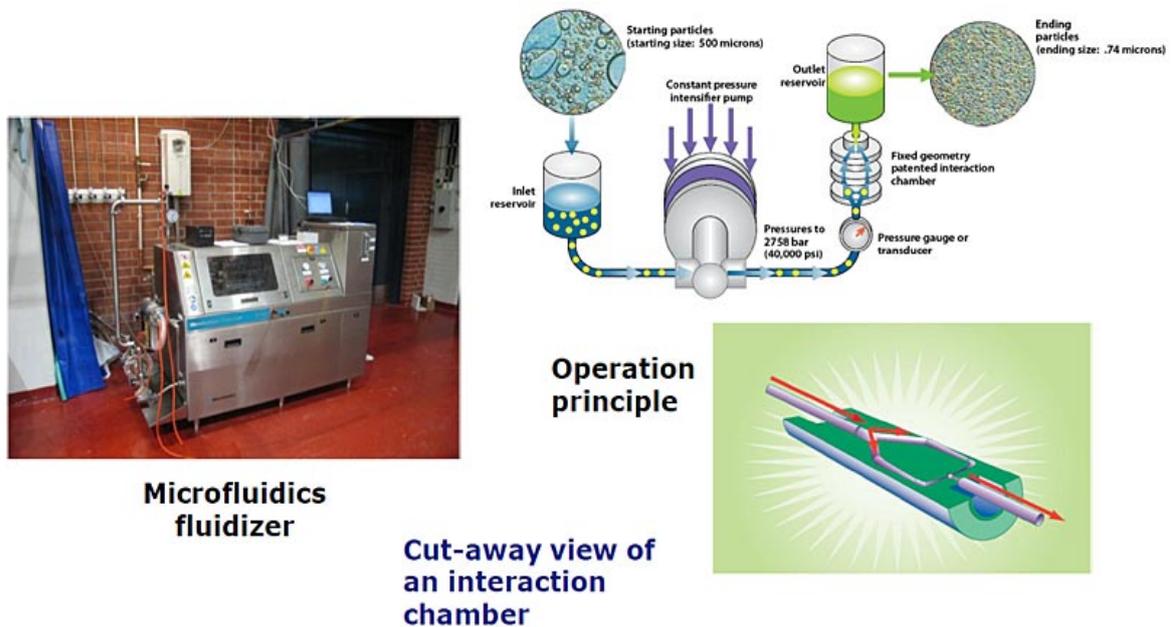
Pour les NCC, une hydrolyse acide permet de couper les chaînes de celluloses entre les parties amorphes et les parties cristallines. Ensuite, une dialyse permet de séparer les constituants afin de ne garder que le NCC.

Pour les MFC, différents traitements mécaniques existent.

- Homogénéisation haute pression (ou microfluidizer) (Figure II7) : elle permet, par le passage à travers une valve, de contraindre les fibres à une rapide succession de forces (impacts et haute pression). Les MFC sont ainsi formées. L'opération d'homogénéisation est généralement répétée plusieurs fois afin d'augmenter le degré de fibrillation. Cette augmentation de la fibrillation implique en revanche une demande plus importante d'énergie (jusqu'à 30 000 kWh/t).

Il est possible d'obtenir des nanofibres plus minces en utilisant l'homogénéisation sous haute pression combinée à d'autres procédés [29]. Cependant, ces techniques

permettent rarement d'obtenir une aussi grande efficacité que les méthodes chimiques de fabrication de nanocelluloses.



**Figure II7** : Fabrication de MFC : principe de fonctionnement d'un fluidiseur [11]

- Cryocrushing : cette méthode alternative glace les fibres cellulosesques avec du nitrogène liquide et les soumet ensuite à des forces de cisaillement. Lorsque de forts impacts sont imposés aux fibres glacées, les cristaux de glace exercent une pression sur les parois cellulaires et les cassent, libérant ainsi les microfibrilles. Les fibres sont ensuite dispersées de façon uniforme avec un désintégrateur dans une suspension aqueuse avant de subir une défibrillation à haute pression. [42]. Le « cryocrushing » consiste à broyer une suspension de pâte qui a été préalablement congelée avec de l'azote liquide [43]. Dans leurs cas, des nanofibres individuelles et attachées aux fibres ont été fabriquées. Cependant, tout comme dans le cas précédent, cette technique demande beaucoup d'énergie pour le raffinage ainsi que pour le «cryocrushing ».

- Broyage : il est réalisé dans un défibreux (Figure II8). Les fibres passent entre deux pierres de meulage, l'une statique et l'autre fixe. Les forces de cisaillement déchirent les parois cellulaires et les fibres nanométriques sont ensuite extraites de la suspension. L'action de cisaillement du meulage risque néanmoins de dégrader les fibres ce qui a des conséquences directes sur la capacité de renforcement des NFC. Cela peut ainsi affecter les propriétés physiques des composites à base de MFC. Cette méthode

permet d'obtenir des MFC avec une large distribution de taille. Ce désagrément est vite contourné par un traitement mécanique supplémentaire.



**Figure II8 : Défibreur [33]**

**Tableau II3 : Principales propriétés des MFC et NCC**

MFC	NCC
Thixotrope	Forme suspension stable
Absorption d'humidité	Bonne propriété optique
Stabilité dimensionnelle	Peut s'orienter dans un champ électrique ou magnétique
Résistance	Résistance et rigidité

Stabilité thermique	Auto-assemblage en film lors du séchage
---------------------	---

#### 4.4.3. Applications

Les applications de la nanocellulose et des nanofibres peuvent être: Application de ses propriétés optiques (transparence) Matériel conducteur Applications médicales. Elles ont comme propriété optique d'être transparentes [45,46,44]. La nanocellulose a permis de mettre au point un système de visionnement organique (OLED) fabriqué à partir de nanocellulose [50,47]. Le principal intérêt est d'obtenir des matériaux nanocomposites qui sont à la fois résistants et transparents. Bien que les nanocelluloses ne puissent conduire directement le courant, certaines études ont démontré qu'il était possible d'obtenir un matériau conducteur à partir de nanocelluloses [48]. Ceci est particulièrement intéressant dans la fabrication de papiers électroniques [40]. Il a également été démontré que les nanocelluloses pourraient être utilisées dans le milieu médical. Dong et Roman ont démontré en 2007 la possibilité d'utiliser des agents fluorescents sur de la cellulose nanocristalline [49]. Cette application permettrait d'attacher des nanocelluloses fluorescentes sur des cellules cibles dans l'organisme afin de les identifier [49]. La croissance de tissus serait également possible en utilisant des nanocelluloses comme points d'ancrage [30].

Plusieurs laboratoires dans le monde étudient les nanocelluloses et leurs nombreuses applications potentielles (tableau II4).

**Tableau II4** : Principales applications des MFC et NCC

MFC	NCC
Additifs pour matrices de polymères renouvelables et biodégradables	Matériaux composites ; Polymères renforcés
Nanocomposites transparents (écrans	Films protecteurs et iridescents

flexibles, panneaux solaires...)	
Amélioration de la résistance des papiers cartons	Produits de papier, d'emballage et de construction améliorés
Matériaux poreux pour isolation et packaging	Additifs pour aliments et cosmétiques
Agents flocculant et de rétention	Textiles très résistants
Modificateurs rhéologiques (cosmétiques, aliments, émulsions...)	Produits pharmaceutiques

## 5. Propriétés filmogènes des peintures

Une peinture doit posséder de bonnes caractéristiques filmogènes pour être applicable sur de grandes surfaces, de manière homogène sans fissures ni craquelures. La matière colorée doit sécher et durcir pour former un film pictural solide et durable. Parmi les substances filmogènes couramment utilisées : caséine, silicates, résines naturelles, cires naturelles, huiles... La solidification (ou siccation dans le cas de l'huile) peut être permanente (acrylique, aquarelle) ou réversible (gouache, cire).

Liants et adhésifs ne fonctionnent correctement que s'ils mouillent bien les particules à lier (pigments) ou les surfaces à peindre. Les liquides à forte tension superficielle comme l'eau ne sont pas des bons mouillants. L'huile ayant une tension superficielle faible, mouille mieux les surfaces. Il est possible d'améliorer le mouillage grâce à un tensioactif (ex. fiel de bœuf). L'emploi d'un tensioactif peut parfois être indispensable lors du broyage de pigments : le bleu de Prusse et le bleu de phtalocyanine sont des pigments dont les grains portent à leur surface des molécules d'eau. Il est donc difficile de les broyer dans l'huile, car huile et eau ne sont pas miscibles.

Ensuite, si le film est bien liquide et mouille convenablement les surfaces à coller, il pénètre dans les interstices par capillarité, ou bien il est forcé à l'intérieur des anfractuosités par la pression appliquée sur le pinceau qui pose la colle, et il y reste ancré après séchage ce qui est le point clef. Pourquoi utiliser des nanocelluloses dans les peintures ?

Les microfibrilles extraites de la cellulose ont un très bon comportement filmogène : ajoutées aux peintures en tant que liant organique et végétal, elles permettent un bon mouillage de la peinture sur le support et forme un solide réseau nanoporeux enchevêtré qui emprisonne correctement les pigments et reste solide une fois la peinture séchée.

En outre, la cellulose est un polymère naturel et renouvelable disponible en abondance sur la planète : sa production est de 200 milliards de tonnes par an. Les fibres celluliques ont une densité faible (densité de la cellulose = 1,55), sont biodégradables, flexibles, non abrasives et non toxiques (pas d'émission de COV). En termes de coûts (prix de la cellulose = entre 0,5 et 1€/kg), elles sont compétitives. Concernant les nanocelluloses, les prix de vente ne sont pas connus, mais leur fabrication nécessitant des opérations supplémentaires énergivores, cela laisse supposer qu'elles sont plus chères que la cellulose, en restant néanmoins à un niveau raisonnable puisque la matière première n'est pas chère.

## **6. Autres composantes des peintures**

### **6.1. Additifs rhéologiques**

Ce sont des ingrédients clés de la peinture, car sans eux, elle serait impossible à appliquer : elle giclerait dans toutes les directions, ne serait pas suffisamment opaque pour recouvrir le support et aurait une durée de vie plus courte. Les additifs rhéologiques permettent d'ajuster le comportement à l'écoulement de la peinture en améliorant la viscosité et les caractéristiques d'application.

- Principaux objectifs
- Obtenir une consistance optimale de la peinture.
- Réduire les coulures et les éclaboussures lors de l'application.

- Augmenter rapidement la viscosité une fois la peinture appliquée de sorte à éviter l'affaissement.
- Prévenir la sédimentation des différents composants lors du transport et du stockage.

Sur le plan industriel, les suspensions sont mises au point de manière à assurer une bonne maniabilité tout au long du procédé (fabrication, pompage, transport) ainsi qu'à permettre une bonne application lors de l'utilisation finale par le client. Les enjeux sont importants car les suspensions sont sollicitées à des taux de cisaillement différents lors de la production, du stockage ou de l'application.

Il existe des additifs rhéologiques inorganiques, généralement des argiles ou des silices, et organiques, comme des xanthanes ou des polyacrylates. La plupart des additifs inorganiques sont vendus sous forme de poudre. Ils sont dispersés dans la suspension afin d'agir comme des agents gélifiants. Les additifs organiques peuvent être sous forme de poudre, de pâte ou de liquide.

## **6.2. Utilisation des nanocelluloses dans les peintures**

Elles sont dotées de la propriété physique de thixotropie – phénomène par lequel certains mélanges passent de l'état de gel à celui de liquide par une légère agitation. Ainsi, la peinture contenant cet additif thixotrope peut être transportée plus facilement à l'état de gel et appliquée aisément à l'état liquide. Une fois appliquée, elle se solidifie à nouveau. Disponibles en grandes quantités, d'une faible densité, les MFC ont les propriétés adéquates pour remplacer les additifs rhéologiques actuellement utilisés. De plus, peu sensibles aux variations de température, elles permettent de conserver la qualité de la peinture. Par ailleurs, les MFC ont une distribution homogène dans la suspension et empêchent la sédimentation des autres composants. Enfin, ce sont des matériaux biosourcés en adéquation avec la tendance actuelle à fournir des peintures plus respectueuses de l'environnement.

Fabriquer des peintures biosourcées représente un défi au niveau de la production des matières premières. En effet, cela implique d'utiliser moins de pétrole, d'avoir accès à la biomasse et de recourir à la bioraffinerie afin d'extraire des constituants de la biomasse afin de les transformer en sous-produits (liants, additifs ...).

En accord avec cette chaîne de valeur, le système permettant un état des lieux comprend :

- La fabrication des additifs, pigments, liants...
- La fabrication de la peinture décorative classique.
- La commercialisation et la distribution au grand public.
- Les propriétés d'application et le rendu de la peinture appliquée.
- L'impact toxicologique.
- La législation.
- La recherche concernant l'ajout des composants biosourcés.

## **Hypothèses**

Malgré les efforts des centres de recherche et des fournisseurs, les propriétés conférées aux peintures décoratives par les nanocelluloses et autres additifs biosourcés ne sont pas aussi performantes que celles permises par les additifs traditionnels. Leur prix est trop élevé et les fonctionnalités spécifiques (anti-wifi, photovoltaïque...) ne sont pas possibles avec des matériaux biosourcés (Crédibilité : 60%).

Les consommateurs sont davantage intéressés par les fonctionnalités spécifiques des peintures que par un contenu biosourcé respectant la santé et l'environnement (Crédibilité : 80%).

Développement durable, économie d'énergie, réduction de la consommation : prise de conscience ou effet de mode ? Indéniablement, les campagnes de prévention, le tapage médiatique et les conséquences visibles de la pollution notamment industrielle sensibilisent les citoyens et leur donnent envie d'utiliser des produits plus sains et plus naturels, dont ils connaissent la provenance et qui ne participent pas à la pénurie des ressources fossiles.

Cependant, une autre tendance se développe également depuis les années 2000 : l'attraction pour le high tech et l'hyperfonctionnalisation des produits qui doivent offrir à une clientèle exigeante une large gamme d'applications possibles. La peinture décorative

n'échappe pas à cette tendance à la gadgétisation. Couvrir et embellir les murs ne suffit plus, elle doit aussi protéger des ondes, être hydrofuge ou encore photovoltaïque.

En dépit des recherches menées sur les nanocelluloses, ces dernières, si elles permettent de fabriquer des peintures performantes en termes de couleur, de texture et de maintien, ne suffisent pas pour ajouter des fonctionnalités spécifiques. Des fournisseurs qui proposent des peintures fonctionnelles entrent en concurrence directe avec le marché des peintures biosourcées et ce, à des prix compétitifs. Il est vrai que les matériaux biosourcés ont un coût non négligeable qui peut être un frein à l'investissement dans des produits plus respectueux de l'environnement.

### **6.3. Nanofibres de cellulose dans l'environnement**

Quel est l'impact réel des nanocelluloses ou des nanofibres de cellulose sur l'environnement? Peu d'études indiquent clairement la biodégradabilité de celles-ci, mais il est connu que la cellulose est biodégradable [22]. Cette caractéristique est un atout fort avantageux par rapport à certains polymères qui sont des dérivés du pétrole. Dans le cas de la matière première, celle-ci peut provenir des végétaux ou des microorganismes [23]. Si le bois est utilisé pour fabriquer des nanocelluloses et des nanofibres de cellulose à grande échelle, il sera d'autant plus nécessaire de respecter les normes environnementales associées à l'approvisionnement en bois. Si les applications de la nanocellulose et des nanofibres de cellulose deviennent nombreuses, il y aura une incidence sur l'approvisionnement en bois. Bien que des normes soient en vigueur actuellement au Canada pour l'approvisionnement en bois, ce n'est pas le cas partout dans le monde. Ainsi, l'application de nouvelles législations pourrait être nécessaire. Par contre, si la hausse de l'utilisation du bois entraîne une baisse de l'utilisation de produits pétroliers, ce type de fibres deviendra un avantage pour l'environnement. Tout comme les nanotechnologies, il y a beaucoup d'études sur la production et les applications, mais peu de détails sur les effets sur la santé humaine et l'environnement [31].

# CONCLUSION

## CONCLUSION

Aujourd'hui, la fabrication des peintures fait appel principalement à des solvants dérivés du pétrole. Toutefois, leur emploi commence à être limité par les politiques menées en faveur de la réduction des émissions de composés organiques volatils (COV). Les peintures sans solvant, en phase aqueuse ou en poudre, se développent.

Le secteur de la peinture décorative évolue en intégrant des matériaux biosourcés afin de satisfaire les exigences environnementales et sanitaires, poussé par le développement des normes et réglementations plus rigoureuses. De même, les mentalités changent. Les consommateurs demandent des produits de qualité, plus respectueux de l'environnement, d'où l'intérêt stratégique des industriels à développer ces peintures biosourcées.

L'innovation se situe dans l'utilisation des nanocelluloses, ressource végétale disponible en grande quantité, aisément accessible et dont les propriétés mécaniques, filmogènes et rhéologiques conviennent à la formulation des peintures. Les recherches scientifiques sont prometteuses quant aux diverses applications de ce matériau issu de la biomasse.

Cependant, la concurrence de matériels de décoration (peinture ou papier peint) offrant des fonctionnalités techniques attractives est aujourd'hui une menace pour les peintures décoratives biosourcées. En effet, bien que les consommateurs soient sensibles aux problématiques environnementales, ils n'en restent pas moins friands de produits high-tech. L'offre de peintures biosourcées doit être améliorée afin de rivaliser avec des produits aux multiples fonctionnalités.

## Références bibliographique

- [1] P. GRANDOU, P.PASTOR. Les peintures et les vernis, les constituants : liants, solvants, plastifiants, pigments, colorants, charges, adjuvants. Ed. Herrmann, Paris, France, 1966, pp 5, 666. (Document interne de l'ENAP)
- [2] R. Jean, Technique de la peinture, 7ème édition, page 55, 1974
- [3] Encyclopédie Encarta Dorling Kindersley
- [4] R. LEBRETON, M. ECUYER, T. PORTAZ. Peintures en solvants : composition, risques toxicologiques, mesure de prévention, INRS, Ed 971, Paris, France, 2005, pp 2,5, 6.
- [5] N. Boudhar, L. Debbaghi. Synthèse et caractérisation d'une résine alkyde à base de l'huile de coprah et application dans la fabrication d'une peinture glyfour ht blanc, mémoire de fin d'études Master, UMB Boumerdes, 2013.
- [6] [http://www.acgrenoble.fr/loubet.valence/userfiles/file/Disciplines/Sciences/SPC/2d/MPS/Arts%20et%20Sciences/co/COULEUR\\_15.html](http://www.acgrenoble.fr/loubet.valence/userfiles/file/Disciplines/Sciences/SPC/2d/MPS/Arts%20et%20Sciences/co/COULEUR_15.html)
- [7] M. CHARRETON, M. FALCY, J. TRIOLET, R. LEBRETON. Peinture en phase aqueuse (ou peinture à l'eau) : composition, risques toxicologiques, mesures de prévention, INRS, Ed 955, Paris, France, 2005, p 4.
- [8] [www.inrs.fr/accueil/risque/chimiques/focus-agents/solvant](http://www.inrs.fr/accueil/risque/chimiques/focus-agents/solvant)
- [9] C. CORBEL. Rejets à l'atmosphère des cabines de peinture : éléments en vue d'une évaluation des risques sanitaires, Ecole Nationale de la Sante Publique, France, 2002, p 12.
- [10] M. Kessoumi, F. Z. Kenane. Développement et application d'une peinture époxydique monocouche anticorrosion à faible teneur en COV, mémoire de fin d'études, Université A.M. Oulhadj Bouira, 2016
- [11] <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/memoire/2015/peinture-decoration-nanocellulose.htm>.
- [12] Zimmermann, T., Bordeanu, N., Strub, E., "Properties of Nanofibrillated Cellulose from Different Raw Materials and Its Reinforcement Potential", Carbohydrate Polymers, 79, (2010), 1086-1093.
- [13] Adbon, N., 2008. « Quelle est la pollution que les matières plastiques engendrent? » [En ligne]. Adresse URL: <http://www.explic.com/13557-pollution.htm> (vu le25/07/20 II).
- [14] <https://www.consommerdurable.com/2013/05/recette-de-la-peinture-suedoise>
- [15] <https://www.consommerdurable.com/2013/05/recette-de-la-peinture-suedoise>
- [16] <https://www.espritchabane.com/decoration/faire-peinture/peinture-suedoise>

- [17] <https://www.espriticabane.com/decoration/faire-peinture/peinture-suedoise>
- [18] Rol, F., Belgacem, M. N., Gandini, A., & Bras, J., "Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils", *Progress in Polymer Science*, (2018).
- [19] Ferreira, F. V., Pinheiro, I. F., Gouveia, R. F., Thim, G. P., Lona, L. M. F. "Functionalized cellulose nanocrystals as reinforcement in biodegradable polymer nanocomposites", *Polymer Composites*, 39, E9–E29, (2017).
- [20] Kitaoka, T., Isogai A. et Onabe F., 1999. "Chemical modification of pulp fibers by TEMPO-mediated oxidation". *Nordic Pulp Paper Res. J.* Vol. 15, no. 3, p.177-182.
- [21] Haddadou Imane., "Etude des propriétés des membranes cellulosiques issues de différentes espèces de bois algériens", université de BOUMERDES, (2014-2015).
- [22] Peciulyte, A., Karlström, K., Larsson, P. T., Olsson, L., "Impact of the supramolecular structure of cellulose on the efficiency of enzymatic hydrolysis", *Biotechnology for Biofuels*, 8(1), (2015).
- [23] Berlioz., Sophie., "Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant : Application aux matériaux nano composites", (Avril 2008).
- [24] Florent., Fischer., "Synthèse et étude de matériaux nanostructurés à base d'acétate de cellulose pour applications énergétiques", (Mai 2007).
- [25] Privas Edwige., "Matériaux ligno-cellulosiques : Elaboration et caractérisation", (Jan 2014)
- [26] Chen, H., "Chemical Composition and Structure of Natural Lignocellulose" *Biotechnology of Lignocellulose*, Springer, Dordrecht, (2014), 25-71.
- [27] Roumani, M., 2004. « Modification chimique de surface de cristaux de cellulose: Oxydation au TEMPO et couplage des amines ». Thèse de doctorat en Chimie Physique moléculaire et structurale. Université Joseph Fournier à Grenoble.
- [28] CROTOGINO R. The economic impact of nanocellulose. International Symposium on Assessing the Economic Impact of Nanotechnology, March 27-28, 2012 [https://www.nano.gov/sites/default/files/materials\\_-\\_crotofino.pdf](https://www.nano.gov/sites/default/files/materials_-_crotofino.pdf)
- [29] L'office québécois de la langue française. 2008. « Nanotechnologie. Le grand dictionnaire terminologique ». [En ligne]. Adresse URL: [http://www.granddictionnaire.ca/btml/fra/r\\_motclef/index800\\_1.asp](http://www.granddictionnaire.ca/btml/fra/r_motclef/index800_1.asp) (vu le 7/05/2012)
- [30] Hubbe M.A., Rojas, O.J., Lucia, L.A. et Sain M., 2008. "Cellulosic nanocomposites". *Bioresources* Vol. 3, no. 3, p. 929-980.

- [31] McCrank, J., 2009. « Les applications de la nanotechnologie dans le secteur forestier ». Ressources naturelles Canada. [En ligne]. Adresse URL: [http://dsppsd.tpsgc.gc.ca/collection\\_2009/nrcan/Fo4-27-2009F.pdf](http://dsppsd.tpsgc.gc.ca/collection_2009/nrcan/Fo4-27-2009F.pdf)
- [32] Agarwal, M., Lvov, Y. et Varahramyan, K., 2006. "Conductive wood microfibrils for smart paper through layer-by-layer nanocoating". *Nanotechnol.* Vol.17,no.21,p.5319-5325.
- [33] Leroux J., 2007. « Amélioration de la qualité de la pâte désencrée par l'oxydation au TEMPO ». Mémoire de maîtrise en sciences de l'environnement. Université du Québec à Trois-Rivières.
- [34] ÖSTERBERG M. Nanocellulose. Puu-19.4020 - Surface Chemistry and Nanotechnology in Forest Products Technology, 20 janvier 2011
- [35] EUDES M., ZANETTE M. Nanocelluloses et emballages alimentaires. Cerig, 2012
- [36] Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J., Vignon, M. et Isogai, A., 2006. "Homogeneous Suspensions of Individualized Microfibrils from TEMPO-Catalyzed Oxidation of Native Cellulose". *Biomacromol.* Vol. 7, no. 6, p. 1687-1691.
- [37] Ressources naturelles Canada., 2009. «Papiers de prochaine génération». [En ligne]. Adresse URL: [http://foretsCanada.mcan.gc.ca/Article/papiers\\_prochaine\\_generation](http://foretsCanada.mcan.gc.ca/Article/papiers_prochaine_generation).
- [38] Le Roux, J., Daneault, C. et Chabot, B., 2006. "Acidic Groups in TMP Oxidized Fibers by TEMPO to Improve Paper Strength Properties ". *Pulp Paper Cano* Vol.107, no. 4, p. 39-41.
- [39] Zhang, J., Eider, T.J., Pu, Y. et Ragauskas A.J., 2007. "Facile synthesis of spherical nanoparticles". *Carbohydr. Polymers.* Vol. 69, p. 607-611.
- [40] Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y. et Isogai A., 2007. "Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose". *Biomacromol.* Vol.8,no.8,p.2485-2490.
- [41] Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P. et Bohn, A., 2005. "Cellulose : Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material". *Ange. Chem. mt. Ed.* Vol.44,no.22,p.3358-3393.
- [42] Miller, M. L. et Paliwal, D. C., 1985. "The effects of Lumen-Loading on Strength and Optical Properties of Paper". *J. Pulp Paper Sci.* Vol. 11, no. 3, p. 84-88.
- [43] Chakraborty, A., Sain, M. et Kortschot, M., 2005. "Cellulose microfibrils : A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing". *Holzforschung.* Vol. 59, no. 1, p. 102-107.99

- [44] Yano, H., Sugiyama, J., Nakagaito, A.N., Nogi, M., Matsuura, T., Hikita, M. et Handa, K., 2005. "Optically transparent composites reinforced with network of bacterial nanofibers". *Adv. Mater.* Vol. 17, no. 2, p. 153-155.
- [45] Fukuzumi, H., Saito, T., Iwata, T., Kumamoto, Y. et Isogai, A., 2009. "Transparent and High gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation". *Biomacromol.* Vol. 10, no. 1, p. 163-165.
- [46] Iwamoto, S., Nakagaito, A.N., Yano, N. et Nogi, M., 2005. "Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers". *Appl. Phys. A.* Vol. 81, no. 6, p. 1109-1112.
- [47] Law, K., Daneault, C. et Guimond, R., 2007. "Enhancement of TMP long fibres". *J. Pulp Paper Sci.* Vol. 33, no. 3, p. 138-142.
- [48] American Forest and Paper Association. 2006. "Forest Products Industry Technology Roadmap". p. 23-30.
- [49] Dong, S. et Roman, M., 2007. "Fluorescently Labeled Cellulose nanocrystals for bioimaging applications". *J. Amer. Chem. Soc.* Vol. 129, no. 45, p. 13810-13811.