

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère De L'enseignements Supérieur Et De La Recherches Scientifique
Université BLIDA -1-



Faculté des sciences
Département de chimie
Mémoire de fin d'étude
En vue de l'obtention du diplôme
Master académique en chimie appliquées

Thème :

**Elaboration d'une nouvelle formule de peinture biomimétique avec un
procédé de chimie verte**

Présenté par :

- **KHECHA Adel**

Devant le jury composé de :

Dr N. YAHI	MCB	USDB1	Présidente
Dr A. BENYACOUB	MCB	USDB1	Examinatrice
Dr A. BESSI	MCB	USDB1	Promotrice
Dr A. ZIOUCHE	MCB	CRTI	Co-promotrice

2023/2024

RESUME

Cette startup novatrice s'investit activement dans le développement d'une peinture réfléchissante qui aborde de manière proactive le défi de l'isolation thermique, une problématique cruciale dans le contexte du réchauffement climatique. Cette nouvelle formulation de peinture s'inspire de la nature, simulant les propriétés des feuilles de lotus et des ailes de papillons. La formulation biomimétique de cette peinture aqueuse, synthétisée selon les normes ISO 9001, a prouvé une baisse de température de 5°C après son utilisation. Ce résultat présente un potentiel significatif pour abaisser les températures dans les habitations, les constructions et les industries. En intégrant une approche de chimie verte pour la synthèse du principe actif, les objectifs du projet englobent le développement économique de cette formule, la caractérisation des propriétés thermiques et réfléchissantes, ainsi que l'évaluation de la faisabilité de la production industrielle. Ce projet prometteur ouvre des perspectives considérables pour améliorer les performances des peintures isolantes, avec des répercussions potentielles majeures dans le domaine de la construction et de la rénovation.

Mots clé : Nanoparticules – Peinture – Isolation thermique

ملخص

تستثمر هذه الشركة الناشئة المبتكرة بشكل نشط في تطوير الطلاء العاكس الذي يعالج بشكل استباقي تحدي العزل الحراري، وهي قضية حاسمة في سياق ظاهرة الاحتباس الحراري. تركيبة الطلاء الجديدة هذه مستوحاة من الطبيعة، وتحاكي خصائص أوراق اللوتس وأجنحة الفراشة. أثبتت التركيبة المحاكاة الحيوية لهذا الطلاء المائي، والتي تم تصنيعها وفقاً للمعايير أيزو 9001، انخفاضاً في درجة الحرارة بمقدار 5 درجات مئوية بعد الاستخدام. تمثل هذه النتيجة إمكانيات كبيرة لخفض درجات الحرارة في المنازل والمباني والمصانع. ومن خلال دمج الكيمياء الخضراء لتخليق العنصر النشط، تشمل أهداف المشروع للتنمية الاقتصادية لهذه الصيغة، وتوصيف الخصائص الحرارية والانعكاسية، وكذلك تقييم جدوى الإنتاج الصناعي. ويفتح هذا المشروع الواعد آفاقاً كبيرة لتحسين أداء الدهانات العازلة، مع تداعيات محتملة كبيرة في مجال البناء والتجديد.

الكلمات المفتاحية: الجسيمات النانوية – الدهانات – العزل الحراري

ABSTRACT

This innovative startup is actively investing in the development of a reflective paint that proactively addresses the challenge of thermal insulation, a crucial issue in the context of global warming. This new paint formulation is inspired by nature, simulating the properties of lotus leaves and butterfly wings. The biomimetic formulation of this aquatic paint, synthesized according to ISO 9001 standards, proved a 5°C drop in temperature after its use. This result has significant potential for lowering temperatures in homes, buildings and industries. By integrating a green chemistry approach to the active substance synthesis, the objectives of the project include the economic development of this formula, the characterization of thermal and reflective properties, as well as the evaluation of the feasibility of industrial production. This promising project opens up considerable prospects for improving the performance of insulating paints, with major potential repercussions in the field of construction and renovation.

Keywords: Nanoparticules – Paint – Thermal insulation

Remerciement

En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu, le tout puissant, de m'avoir donné le courage, la force, la volonté et la patience pour dépasser toutes les difficultés et mener à terme ce modeste travail de recherche.

Je tiens à remercier très sincèrement et mes profondes gratitudes Mme BESSI Assia, ma promotrice et directrice de ce mémoire. Pour avoir dirigée mon travail avec un grand intérêt et pour la réalisation de ce travail, je le remercie vivement pour l'aide scientifique précieuse et tous les conseils qu'elle a fourni pendant toute la durée de ce mémoire. Et Mme ZIOUCHE Aicha ma co-promotrice pour son accompagnement et ces conseils et pour l'aide scientifique précieuse. Je remercie également les membres de jury ; président Dr A. BENYACOUB et examinatrice Dr N. YAHY qui ont accepté bien voulu assister, examiner et juger ce travail.

Je tiens également à remercier les professeurs du Département de Chimie de l'Université BLIDA 1, notamment le Professeur Y.BAL, Mme K. HAMZA, M. A.AIT YAHIA, et Mme N. YAHY, l'ingénieur de laboratoire Mme Leila.

Je n'oublie pas mes parents, mes frères et sœurs, pour ses encouragements dans les moments les plus difficiles. Enfin, Je remercie également tous mes amies et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Après un parcours académique qui a duré des années et qui a été porteur de nombreuses difficultés, épreuves et fatigues, me voici aujourd'hui, sur le seuil de l'obtention de mon diplôme, récoltant les fruits de mon travail et levant mon chapeau avec fierté.

Je dédie ce modeste à mon père. Mon père est un homme bon. Il a le droit d'avoir le paradis sous ses pieds. Il n'a pas vécu un seul jour en pensant à lui-même. Il a passé sa vie à rendre heureux tout le monde autour de lui. Je n'ai jamais vu une personne aussi satisfaite que mon père. Je n'ai jamais vécu avec un cœur tolérant et compatissant comme le sien, et je pense que personne d'autre n'a autant... Contentement et soumission à la volonté de Dieu. Dieu aime mon père et m'aime parce qu'il a fait de lui mon père. J'écris ces mots par tristesse car tu es loin de moi le destin nous vole les bonnes choses dans la vie paix a ton âme je sais que tu es fière de ton fils car j'ai réalisé ton rêve de me voir finir mes études je suis très heureux mais sans toi la joie est incomplète tu es et tu resteras toujours dans mon cœur. A ma mère pour le gout à l'efforts qu'ils ont suscité en moi je demande à Dieu de te protéger pour nous. Et à mes frères, mes sœurs et mes chères tantes en signe de l'affection et du grand amour que je vous porte et à mon meilleur ami DAHMANI Mohamed Rafik.

Liste des figures :

Chapitre 1 :

FIGURE 1. 1: LES PIGMENTS MINERAUX [10].....	7
FIGURE 1. 2: SEDIMENTATION DE LA RESINE DE LA PEINTURE [13].....	12
FIGURE 1. 3: FORMATION DE PEAU SUR LA SURFACE DU LA PEINTURE LIQUIDE CONDITIONNEE DANS UN BIDON (PAR BCA.2005) [14]	12
FIGURE 1. 4: LA GELATINEUSE DE LA PEINTURE (PAR BCA.2005) [15].....	13

Chapitre 2 :

FIGURE 2. 1: COUPE DE LICURGUE (4EME APRES J.C) [1].....	15
FIGURE 2. 2: BLEU DE MAYAS (300 A 900 JC) [2].....	15
FIGURE 2. 3: ECHELLE DE TAILLE DES NANO-OBJETS [4].....	17
FIGURE 2. 4: RECAPITULATIF DES DIFFERENTES NANOPARTICULES EXISTANTES CLASSEES SELON LEUR NATURE ET LEUR PROVENANCE [8].	18
FIGURE 2. 5: PROPRIETES OPTIQUES DE L'OR A L'ETAT MASSIF ET A L'ETAT NANOMETRIQUE EN SOLUTION [11]	19
FIGURE 2. 6: DIFFERENTES STRUCTURES ADOPTÉES PAR LE CARBONE PUR A LA DIMENSION NANOMETRIQUE [17,18].....	20
FIGURE 2. 7: SCHEMAS D'UN PHOSPHOLIPIDE, D'UN LIPOSOME FORME EN SOLUTION AQUEUSE ET D'UN DENDRIMERE [22].....	21
FIGURE 2. 8: DIFFERENTS TYPES DE NANOMATERIAUX SELON LE NOMBRE DE DIMENSIONS A L'ECHELLE NANOMETRIQUE [25]	22
FIGURE 2. 9: TYPES DES NANOPARTICULES SELON LEURS DIMENSIONS [26] ...	23
FIGURE 2. 10: (A) RADIO SURFACE EXPOSEE SUR MASSE ET (B) POINT DE FUSION DES PARTICULES D'OR EN FONCTION DE LA TAILLE DES PARTICULES [7]	24
FIGURE 2. 11: DIFFERENTS ETATS ET CONFIGURATIONS DES PARTICULES A L'ETAT SOLIDE ET DISPERSEES EN SOLUTION [37]	28

Partie expérimentale

Matériels et méthodes

FIGURE 3. 1: SCHEMA REPRESENTANT LE PRINCIPE DE DIFFRACTOMETRE DE RAYON X (DRX) PAR UN RESEAU CRISTALLIN [2].....	35
FIGURE 3. 2: VISCOSIMETRE (BROOKFIELD).....	37
FIGURE 3. 3: PYCNOMETRE.....	38
FIGURE 3. 4: PH METRE « HANNA »	39

Résultats et discussions

FIGURE 4. 1: LE SPECTRE FTIR DE L'EXTRAIT	52
FIGURE 4. 2: LE SPECTRE UV-VIS POUR L'EXTRAIT.....	53

FIGURE 4. 3: LA COURBE D'ETALONNAGE DE L'ACIDE GALLIQUE	54
FIGURE 4. 4: POURCENTAGE D'INHIBITION DU DPPH EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DE L'EXTRAIT	55
FIGURE 4. 5: REPRESENTATION LA DIFFERENCE DE TEMPERATURES SUR UNE TOLE D'ETERNIT PEINTES AVEC UNE PEINTURE REFLECHISSANTE ET UNE TOLE NON PEINTE	56
FIGURE 4. 6: REPRESENTATION LA DIFFERENCE DE TEMPERATURE SUR UN TROTTOIR PEINTES AVEC UNE PEINTURE REFLECHISSANTE AVEC DIFFERENTES CONCENTRATIONS ET UN TROTTOIR NON PEINT	57

LISTE DES TABLEAUX :

Chapitre 1 :

TABLEAU 1. 1: LES DIFFERENTS PIGMENTS MINERAUX [8]7

Partie expérimentale

Matériels et méthodes

TABLEAU 3. 1: LES DIFFERENTS REACTIFS UTILISER DANS LA FORMULATION DE PEINTURE33

Résultats et discussions

TABLEAU 4. 1: RESULTATS DE CARACTERISATION DE PEINTURE.....51

TABLEAU 4. 2: LE CONTENU TOTAL EN POLYPHENOLS DANS L'EXTRAIT EXPRIMEES EN MG EQUIVALENT D'ACIDE GALLIQUE PAR GRAMME DE LA MATIERE SECHE (MG EAG/GMS).....54

Sommaire

RESUME

REMERCIEMENT

DEDICACE

LISTE DES FIGURES :

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : LES PEINTURES	3
1.1. Historique	4
1.2. Définition	5
1.3. Les types de peintures	5
1.3.1. Les peintures à l'eau	5
1.3.2. Les peintures à l'huile	5
1.4. Constituants de la peinture	6
1.4.1. Les liants	6
1.4.2. Les pigments	7
1.4.3. Les charges	8
1.4.4. Les solvants	9
1.4.5. Les additifs	10
1.5. Les propriétés des peintures	10
1.5.1. Pouvoir couvrant	10
1.5.2. Pouvoir mouillant et pouvoir adhérent	11
1.5.3. Pouvoir séchant	11
1.5.4. Souplesse et la résistance à la déformation	11
1.6. Les contraintes rencontrées pendant le stockage des peintures	11
1.6.1. La sédimentation	11
1.6.2. La formation de peau	12
1.6.3. La gélification	12
CHAPITRE 2 : LES NANOPARTICULES ET CHIMIE VERTE	14
1. LES NANOPARTICULES	15

1.1. Généralités sur les nanomatériaux	15
1.1.1. Historique	15
1.1.2. Définition :	16
1.1.3. Origine des nanoparticules	17
1.1.4. Classification des nanoparticules	18
1.1.5. Le classement des nanoparticules	22
1.1.6. Propriétés remarquables des nanoparticules	23
1.1.7. Les principales voies de synthèse des nanoparticules	25
1.1.8. Les applications des nanoparticules	26
1.1.9. Le phénomène d'agglomération et d'agrégation	27
2. LA CHIMIE VERTE	28
2.1. Les douze principes de chimie verte	29
3. L'UTILISATION DES NANOPARTICULES DANS LES PEINTURES	30
PARTIE EXPERIMENTALE	31
MATERIELS ET METHODES	32
1. MATERIELS ET METHODES	33
1.2. Les réactifs et les produits	33
1.4. Matériels	34
2. METHODOLOGIES	34
2.1. Formulation de la peinture	34
2.2. Formulation de fixateur	34
3. TECHNIQUE DE CARACTERISATIONS :	35
3.2. Spectroscopie Infrarouge A Transformée De Fourier (FTIR) :	35
3.3. Transmission optique dans l'UV visible :	36
3.4. Activités biologiques :	36
3.4.1. Estimation de la teneur totale en polyphénols (TP)	36
3.4.2. Activité antioxydante de l'extrait:	37
4. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES FILMOGENES :	37
4.1. Mesure de viscosité :	37

4.2. Mesure de la densité :	38
4.3. Détermination du pH :	38
4.4. Mesure de l'extrait sec :	39
4.5. Test de finesse :	39
4.6. Le temps de séchage :	39
RESULTATS ET DISCUSSIONS	40
1. CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DE PEINTURE	51
2. CARACTERISATION DE L'EXTRAIT	52
2.1. Caractérisation par FT-IR :	52
2.2. Caractérisation par UV-Vis	53
2.3. Teneur en polyphénols totaux	53
2.4. L'activité antioxydante :	54
2.5. Les tests de pouvoir réfléchive :	55
2.5.1. Test sur un éternit :	55
2.5.2. Test sur le trottoir :	56
CONCLUSION	59
Référence :	60

Liste des abréviations :

UV : Ultraviolet

COV : Composé organique volatils

m² : mètre carré

J.c : Jésus crist

NPs : Nanoparticules

UV- Vis : Ultraviolet visible

Nm : Nanomètre (1nm = 10⁻⁹m)

µm : Micromètre (1nm = 10⁻⁶m)

λ : Langueur d'onde.

D : Dimension

C₆₀ : fullerènes

CdSe : composé du sélénium et du cadmium.

CVD : Chemical Vapor Deposition

eV : Electron volte

BC : Bande de conduction

BV : bande de valence

DRX : Diffractogramme Rayon X

FTIR : La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Vis : Visible

DPPH : 2,2-diphényl 1-picrylhydrazyle

EGA/gMS : Equivalent gramme d'acide gallique / gramme de Matière Solide



Introduction

Introduction Générale

L'un des problèmes les plus courants de ces dernières années en Algérie et dans la plupart des pays du monde est la nature du climat chaud qui oblige les citoyens à trouver une solution à cette situation semi-permanente.

L'une des solutions les plus efficaces est de fournir aux maisons et aux bâtiments une isolation thermique qui assure une protection et une atmosphère modérée en interne. Parmi les meilleurs types d'isolation thermique nous citons la peinture, qui crée une barrière thermique qui protège la maison et les bâtiments du soleil.

Il y a des dizaines de milliers d'années, les humains ont découvert que la combinaison d'une terre colorée avec un liquide collant permettait de réaliser des dessins. Pendant longtemps, les peintures n'étaient faites que de matériaux naturels tels que des métaux (Certains aussi chers que l'or) et des insectes broyés, de sorte que les options étaient limitées [1].

Que s'est-il passé depuis ?

Le développement significatif dans le domaine des peintures est important, produisant des peintures dépendantes des produits chimiques, mais dû au manque de certaines matières premières, la solution optimale est de retourner aux matériaux bio car elles sont moins chères et disponibles en abondance et ce sont des matières naturellement renouvelables qui ne coûtent aucun effort financier [2].

Les peintures sont des revêtements liquides ou pâteux qui sont appliqués sur une surface pour la protéger, la décorer ou lui donner une apparence particulière ou aussi pour donner un effet bien précis, pour atteindre le but demandé une nouvelle approche utilise les nanoparticules dans la formulation des peintures [2].

Les nanoparticules sont de plus en plus utilisées dans la production de peintures et de revêtements. Ils peuvent être ajoutés comme additifs pour améliorer les propriétés de la peinture ou comme colorants pour fournir une couleur spécifique.

Les nanoparticules sont des particules de matière d'un diamètre compris entre 1 et 100 nanomètres Ils peuvent être naturels et font l'objet d'études dans de nombreuses sciences comme la chimie, la physique, la géologie ou la biologie.

Pour répondre à la problématique de notre recherche, nous avons choisi la méthodologie adoptée à ce genre de thème qui est expérimentale et analytique basée sur une peinture.

Nous avons fait appel au recueil et exploitation des ouvrages, articles, thèses de mémoire, revues et sites internet...etc.

Pour cela, nous avons divisé notre mémoire en trois chapitres qui sont divisés à leur tour à des sections.

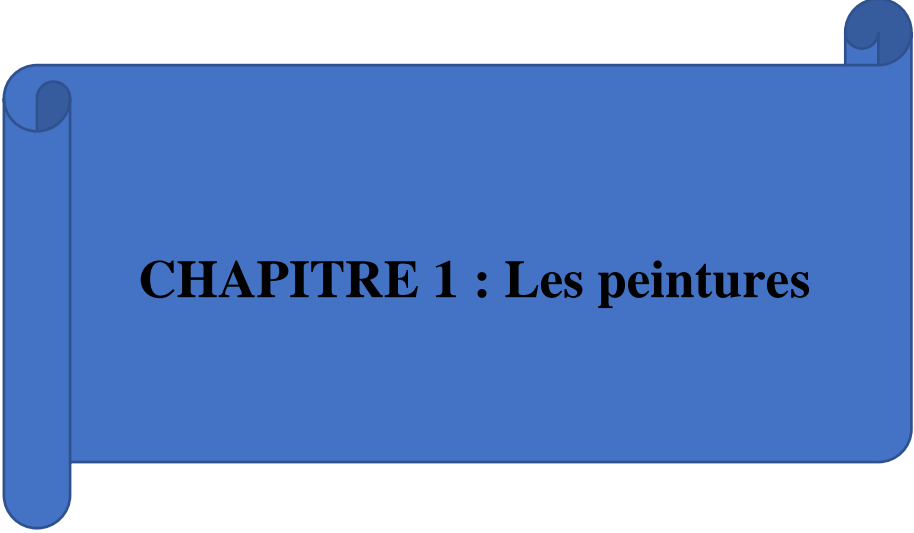
Le chapitre 1 regroupe la définition des peintures, ces différents types, citant aussi les constituants et en détaillant les différents types de pigment les propriétés de la peinture et les contraintes au cours de stockage.

Le chapitre 2 présente des généralités sur les nanoparticules, leurs propriétés physico-chimiques, leurs différentes méthodes des synthèses, leurs générations et leurs domaines d'applications.

Le chapitre 3 comporte la partie expérimentale de ce travail : la synthèse des nanoparticules par un procédé de chimie verte et la préparation de notre peinture isolante réfléchissante ainsi que le fixateur.

Le chapitre 4 présente les résultats et les discussions de la caractérisation et les formulations de la peinture.

En terminera par une conclusion générale.



CHAPITRE 1 : Les peintures

1.1. Historique

L'industrie de la peinture fait son apparition au milieu du XVIIIème siècle en Europe. C'est l'apparition des civilisations d'Egypte et d'Orient qui va amener le plus de changements. C'est au Moyen Age que se développent les peintures aux huiles siccatives qui vont connaître un grand développement chez les artistes de la Renaissance. Il est difficile de fixer précisément la date d'apparition des peintures à l'huile mais on en trouve des mentions dans des manuscrits à partir du Xème siècle [1].

Leur développement est cependant très lent et il faudra attendre le début du XVème siècle avec le précurseur Léonard de Vinci pour voir se développer l'utilisation de peintures à base d'huile épaissie dissoute. C'est au début du XVIIIème siècle que des broyeurs de couleurs fines pour artistes se développent en Europe. A partir de cette époque, les artistes cessent d'être à l'avant-garde du progrès alors que l'industrie des peintures, profitant du développement prodigieux de la chimie, ne cessera de mettre à leur disposition des nouveaux produits. On voit notamment apparaître l'oxyde de zinc, le bleu de Prusse, le bleu d'outremer artificiel, le vert de chrome, le jaune de chrome, le jaune et le rouge de cadmium, l'oxyde de titane [1].

C'est dans les années 1740 que les premières distillations du zinc se développent pour produire de l'oxyde de zinc. L'oxyde de titane est découvert par Grégor en 1791 mais ce n'est qu'en 1825 qu'on parviendra à séparer l'oxyde de fer de l'oxyde de titane. La seconde moitié du XIXème siècle voit surtout le développement des peintures à l'huile et des vernis obtenus par cuisson des huiles avec des résines naturelles. Les progrès de la chimie, encore plus rapides au XXème siècle, fournira à l'industrie des peintures des matières premières de plus en plus diverses et complexes [1].

A la fin de la deuxième guerre mondiale, apparaissent les résines silicones, remarquables pour leur résistance à la chaleur et aux agents chimiques. Les résines thermoplastiques font leur apparition entre les deux guerres. A côté du développement de ces résines, ce sont aussi de nouveaux solvants, de nouveaux plastifiants mais également de nouveaux procédés de fabrication et d'application qui sont mis au point [1]

1.2. Définition

La peinture, « paint » en anglais, est une préparation liquide qui peut être étalée en fines couches sur différents supports et se forme grâce à l'évaporation de solvants pour former un film adhésif, résistant, opaque, blanc ou coloré. Il est utilisé pour la protection et la décoration. La fonction de protection extérieure (anti-corrosion) est principalement utilisée, tandis que l'application intérieure est principalement décorée. Selon les produits entrant dans sa composition, le film de peinture peut être brillant, semi-brillant, satiné ou mat. Lorsque la teneur en huile est élevée, la peinture sera brillante, lorsqu'elle est inférieure à 20 %, elle sera semi-brillante ou satinée, et la peinture à l'eau sera mate [2].

1.3. Les types de peintures

Sur le marché des peintures, bien qu'il existe déjà d'autres types de peintures comme les peintures à l'eau, leur développement n'est pas prometteur en raison de la commodité d'utilisation de solvants. Mais la pression de ces nouvelles réglementations oblige les fabricants à développer de nouveaux types de produits [3], tels que :

1.3.1. Les peintures à l'eau

Alternativement, la matrice est constituée d'un liant soluble dans l'eau, ou d'un système colloïdal ou d'une dispersion aqueuse de polymère et de quantités variables de co-solvants, en fonction du système [3].

1.3.2. Les peintures à l'huile

Les résines présentes dans les compositions de peinture à l'huile peuvent également être présentes dans les peintures mixtes. Parmi les peintures on retrouve la peinture gan, la peinture époxy et la peinture polyuréthane, ces deux dernières étant les plus résistantes à la corrosion. Bien que ces peintures soient très résistantes à la corrosion et aient un bel aspect, elles sont généralement plus toxiques et mettent plus de temps à sécher. Prenant en compte les nouvelles préoccupations écologiques, la peinture peut également être utilisée dans une gamme de produits biologiques. Les revêtements organiques sont 100 % naturels, composés de liants naturels, sans siccatifs et biocides, et peuvent limiter la propagation des composés organiques volatils [4].

1.3.3. Les peintures d'isolation :

La peinture d'isolation est une couverture de toiture conçue pour rafraîchir l'air à l'intérieur des bâtiments et évite la surchauffe causée par le rayonnement solaire en le bloquant avant d'entrer dans le bâtiment. Il se compose de deux produits complémentaires adaptés à sur la plupart des matériaux de toiture [5].

Le principe de base du « toit froid » est de réduire le gain de chaleur provoqué par le rayonnement solaire en modifiant la réflectivité et l'émissivité thermique de la surface extérieure du toit. La surface extérieure du toit est recouverte d'un matériau à haute réflectance solaire et, en raison de l'émissivité thermique élevée à grande longueur d'onde, la chaleur stockée sera dissipée vers le ciel en grande quantité [6].

Il existe aussi des peintures spéciales ou techniques pour un usage spécifique, la peinture pour

- Le carrelage
- Le tableau noir
- Les surfaces magnétiques
- Le verre
- L'antirouille
- Le radiateur
- Le plastique
- L'hydrofuge

1.4. Constituants de la peinture

Une peinture est constituée dans le cas général de diverses catégories de matières premières qui sont : liants, pigments, charges, solvants et additifs :

1.4.1. Les liants

Les liants, également appelés résines ou polymères, sont des substances polymères solides ou liquides, d'origine naturelle ou synthétique, solubles dans de nombreux solvants organiques. Ils sont à l'origine de propriétés spécifiques des peintures [7], telles que :

- Adhésion aux supports.
- Cohésion entre tous les composants d'une peinture.
- Résister aux dommages environnementaux.
- Durabilité du film.

Les liants utilisés sont des résines : alkyles et alkyles modifiés ; cellulose ; résines et copolymères acryliques ; plastiques vinyliques ; résines époxy ; polyuréthanes ; asphalte ;

aminoplastes ; polyesters ; polyéthers ; silicones ; composés carbonés hydrogénés ; produits naturels et dérivés ; résines phénoliques pures ou modifiées, ou des huiles naturelles ou modifiées.

La chimie du liant détermine en grande partie la résistance du revêtement aux agents dégradants. Donnons quelques exemples : le rayonnement solaire, l'eau, les produits chimiques et la température.

1.4.2. Les pigments

Il s'agit de substances minérales ou organiques, généralement sous forme de fines particules insolubles dans un milieu de suspension constitué de liants et de solvants. Ils ont un pouvoir colorant et masquant qui détermine la couleur de la peinture et sa capacité à rendre le support opaque. Les pigments peuvent améliorer certaines propriétés physiques du film, comme la dureté, l'imperméabilité ou la résistance à la corrosion. Ce dernier possède des propriétés protectrices. Ils protègent également l'adhésif de la dégradation photolytique provoquée par l'absorption ou la réflexion des UV, contribuant ainsi à la durabilité du film de peinture [7].

1.4.2.1. Les pigments minéraux

Les pigments minéraux sont regroupés par couleur (Fig. 1) [10], classés par fréquence d'utilisation décroissante (Tableau 1) [8], et sont utilisés dans tous les types de peintures [9].



Figure 1. 1: Les pigments minéraux [10]

Tableau 1. 1: Les différents pigments minéraux [8]

CHAPITRE 1 : LES PEINTURES

Nom	Formule
La couleur : Blanc	
Dioxyde de Titane	TiO ₂
Oxyde de Zinc	ZnO
La couleur : Vert	
Oxyde de Chrome	Cr ₂ O ₃
Oxyde de Chrome hydraté	Cr ₂ O ₃ + nH ₂ O
Vert de Chrome	Jaune de Chrome + Ferrocyanure ferrique
La couleur : Bleu	
Bleu de Cobalt	(CoO) _m (Al ₂ O ₃) _n
Bleu outremer	Silicate d'Aluminium et le polysulfure de sodium
La couleur : Jaune	
Oxyde de Fer	Fe ₂ O ₃
Jaune de Zinc	4ZnO, 4CrO ₃ , K ₂ O, 3H ₂ O
Chromate de Plomb	PbCrO ₄
La couleur : Orange	
Orange de Chrome	xPb CrO ₄ , yPbO
La couleur : Rouge	
Rouge de Cadmium	Cd S, Cd Se
Oxyde de Fer	Fe ₂ O ₃
La couleur : Brun	
Oxyde ferrique et ferreux	Fe ₂ O ₃ , FeO
La couleur : Noir	
Oxyde de Fer	Fe ₃ O ₄

1.4.2.2. Les pigments organiques

Parmi les composés des pigments organiques les plus utilisés en peinture on trouve le [11] :

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

1.4.2.3. Les pigments fonctionnels

Ces pigments apportent au film des caractéristiques différentes de l'opacité et de la couleur telle que l'anticorrosion, la conductivité etc. [8]

1.4.3. Les charges

Ce sont des minéraux en poudre quasiment insolubles dans les milieux de suspension utilisés (liants et solvants). Ils diffèrent des pigments par leur pouvoir couvrant et colorant plus faible. Ils sont utilisés pour des raisons économiques et techniques afin de réduire les coûts de revêtement tout en garantissant consistance, imperméabilité et résistance [9]. Les principaux types de charges utilisés dans les revêtements : [12].

- Les oxydes : Silice (SiO_2)
- Silicates: Talc ($3\text{MgO}, 4\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$) / Silicate de Calcium (CaO, SiO_2)
- Carbonate : Carbonate de Calcium (CaCO_3) / Dolomite ($\text{CaCO}_3, \text{MgCO}_3$)
- Sulfates : Barytine (BaSO_4 naturel) / Blanc fixe (BaSO_4 blanc fixe)

1.4.4. Les solvants

Les solvants sont des produits organiques liquides, simples ou mélangés, généralement clairs et volatils. Outre l'eau, les solvants sont également appelés composés organiques volatils (COV). Ce sont des supports de peintures, permettant leur fabrication et leur utilisation, et ils permettent d'obtenir une viscosité suffisante pour l'application. Correct et simple. De plus, il s'agit de composés utilisés pour dissoudre le liant polymère à étaler sur le support. Ils sont éliminés du film de peinture par évaporation lors du processus de séchage.

Enfin, ils sont également sélectionnés sur des critères économiques, sanitaires et de sécurité. Généralement, dans l'industrie des revêtements, les solvants sont utilisés dans des mélanges. Au fur et à mesure que le film de peinture sèche, des solvants sont utilisés pour transférer les composants fixes du film sur le support. Leur fonction est de rendre la peinture ou tout liquide filmogène (résine) suffisant pour faciliter son application puis de revenir à la phase solide après évaporation du solvant. Dans les unités d'application de peinture, les solvants sont utilisés uniquement sous forme de mélanges (diluants) pour obtenir une viscosité adaptée à l'application [11].

Les principaux types de solvants utilisés en peinture sont :

- **Hydrocarbures aliphatiques** : essences spéciales, solvants paraffiniques et isoparaffiniques, white spirit (mélange constitue essentiellement d'hydrocarbure aliphatiques).
- **Hydrocarbures terpéniques** : essence de térébenthine, huile de pin, dipentene...
- **Hydrocarbures aromatiques** : xylene, naphta lourd, naphta léger ... à l'exception du benzene dont l'utilisation dans les peintures est interdite.
- **Les ethers-oxydes** : dérivés oxypropyleniques (ethylglycol, ethyldiglycol, propylglycol, butyldiglycol) ou oxypropyleniques (methoxypropanol, methoxydipropanol, ethoxypropanol, butoxypropanol).

- **Les esters** : acétates d'éthyle, d'isopropyle ou de butyle, acétate oxyéthyléniques, acétate oxypropyléniques (acétate de méthoxypropyle, acétate d'éthoxypropyle et de méthoxydipropyle).
- **Les cétones** : acétone, méthylethylcétone (MEK), méthylisobutylcétone (MIBK), cyclohexanone, diacétone alcool, éthylamylcétone, diisobutylcétone, isophorone.
- **L'eau** : afin de répondre aux exigences écologiques et de minimiser les COV, les fabricants de peinture ont synthétisé des résines pouvant être solubilisées ou dispersées dans l'eau.

1.4.5. Les additifs

Les additifs, également appelés auxiliaires, confèrent diverses propriétés aux revêtements et films liquides. Ils sont ajoutés en très petites quantités (moins de 1 % du poids total de la peinture) pour apporter ou modifier un certain nombre de propriétés. Ils fonctionnent à toutes les étapes de fabrication et d'utilisation du revêtement, réduisant le temps de fabrication, favorisant l'étalement du revêtement sur le substrat et améliorant la stabilité du revêtement pendant le stockage. Les principaux types d'additifs utilisés dans les peintures sont : Agents mouillants et dispersants. Distribution ; Anti mousse ; Rhéologie ; Anti-flottabilité ; Sec ; Fusion. Antibactérien ; Azurant optique ; Anti-dépôt. Anti-ombrage et protection UV [11].

1.5. Les propriétés des peintures

En plus des avantages esthétiques offerts par les revêtements de peinture, il existe également des propriétés d'usage :

1.5.1. Pouvoir couvrant

La propriété d'une peinture ou d'un vernis est de protéger une surface en créant une épaisseur de pellicule aussi fine que possible. La qualité du pouvoir couvrant dépend de la dilution, du pouvoir mouillant du fluxage, de la viscosité, de la rapidité de séchage et de la finesse des pigments. On peut distinguer différents types de pouvoir couvrant :

- La quantité de peinture ou de vernis nécessaire pour couvrir une surface exprimée en mètre carré (m²) permet de déterminer le pouvoir couvrant en surface. Le mode de mise en œuvre (pinceau, rouleau, pistolet, etc.) et le support influencent le pouvoir couvrant.

- Le pouvoir couvrant par opacité, est défini par la quantité de peinture qu'il est nécessaire d'appliquer au mètre carré pour masquer complètement, et d'une manière homogène, la couleur du support [12].

1.5.2. Pouvoir mouillant et pouvoir adhérent

La peinture ou le vernis possède un pouvoir mouillant qui abaisse la tension superficielle à l'interface entre le corps solide et le liquide, ce qui facilite l'étalement de la peinture sur son support. Le pouvoir adhérent d'une peinture est sa capacité de se liasonner à son subjectile. Il dépend du degré d'alcalinité de la surface de ce dernier (alcalin, acide ou neutre), de son état de surface (rugueux ou lisse), de son degré de siccité (sec ou humide) et enfin de sa porosité [12].

1.5.3. Pouvoir séchant

Le séchage physique permet de transformer les peintures et vernis pour bâtiments, qui sont liquides à l'état initial, en une pellicule solide appelée film ou feuil. Le séchage peut également s'opérer par coalescence (dispersion), par oxydation à l'air ou par évaporation des solvants (peintures et vernis cellulosique) [12].

1.5.4. Souplesse et la résistance à la déformation

La souplesse d'une peinture ou du vernis réside dans la capacité de la pellicule à se déformer sans se rompre, se fissurer ou se décoller du support, même lorsque celui-ci subit des extensions et des flexions. La résistance à la déformation diffère de la souplesse car elle est liée aux possibilités de déformation permanente sans rupture [12].

1.6. Les contraintes rencontrées pendant le stockage des peintures

1.6.1. La sédimentation

La sédimentation se produit lorsque des résidus se déposent au fond d'un pot de produit de peinture sous l'action de la gravité, (figure 2). Ce problème est dû au fait que le pigment se dépose au fond du pot de peinture et ne parvient pas à se déposer. Cette anomalie peut être causée par une agitation insuffisante lors du stockage (réservoirs de stockage restant immobiles pendant de longues périodes) [13][14][15].



Figure 1. 2: Sédimentation de la résine de la peinture [13]

1.6.2. La formation de peau

Cette anomalie est définie par l'apparition de peau à la surface du produit de revêtement lors du stockage, (figure 3). Les causes profondes peuvent être attribuées à une mauvaise étanchéité des couvercles des récipients, à une mauvaise formulation (manque/insuffisance d'agent anti-peau ou déshydratant de surface excessif) et à des conditions de stockage à haute température [13][14][15].



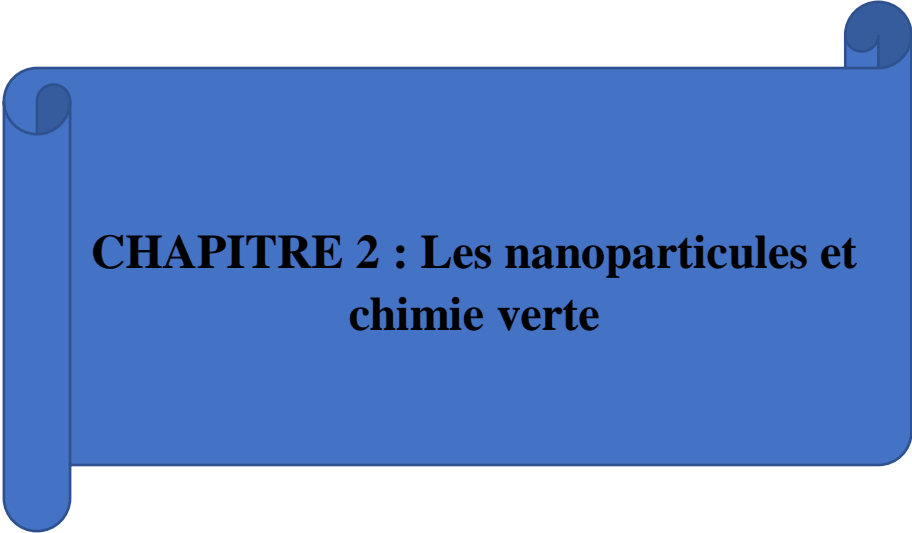
Figure 1. 3: Formation de peau sur la surface de la peinture liquide conditionnée dans un bidon (par BCA.2005) [14]

1.6.3. La gélification

La gélification est l'écoulement de peinture semblable à un gel provoqué par une attaque bactérienne sur le liant ou l'épaississant, ou les deux (figure 4). [13][14][15].



Figure 1. 4: La gélatineuse de la peinture (par BCA.2005) [15]



**CHAPITRE 2 : Les nanoparticules et
chimie verte**

1. Les nanoparticules

1.1. Généralités sur les nanomatériaux

1.1.1. Historique

Les hommes ont eu connaissance des nanomatériaux bien avant Jésus-Christ et les ont utilisés de la même manière que les Chinois et les Égyptiens (couleurs).



Figure 2. 1: Coupe de licurgue (4^{ème} après J.c) [1]



Figure 2. 2: Bleu de Mayas (300 à 900 JC) [2]

L'apparition accidentelle de nanoparticules est illustrée par les images.

Voici l'histoire des nanotechnologies qui permet de suivre leur évolution :

- a. En 1959, Richard P. Feynman a énoncé qu'il y a beaucoup de place en bas, nous incitant à explorer le nanomonde.
- b. En 1974, Le terme de « nanotechnologie » a été ajouté par Eric Drexler, qui a utilisé ce mot dans un article publié par Norio Taniguchi, de l'université des sciences de Tokyo.

- c. Le microscope à effet tunnel (STM) a été conçu en 1981 par Gerd Bining, Rohrer et Heinrich, qui ont remporté le prix Nobel de physique en 1986 pour leurs recherches.
- d. En 1989, Richard Smalley, Robert Curl et Harold Kroto ont identifié des molécules minuscules de carbone pur, appelées fullerènes, contenant 60 atomes.
- e. Dans les années 1990, Donald Eigler a utilisé la pointe de microscope à effet tunnel pour déplacer 35 atomes d'xénon et réaliser le dessin du mot IBM.
- f. En 1991, Sumio Iijima a découvert des nanotubes de carbone (Laboratoire NEC à Tusukuba)
- g. En 1993, Donald Eigler a réussi à assembler 48 atomes de fer pour créer un tambour électronique.
- h. En 1996, il a créé le premier transistor qui utilise un nanotube carboné.
- i. En 1997, il a mis au point le premier haut-parleur électromécanique à base de molécules uniques.
- j. En 1999, la France a lancé RMNT pour connecter l'industrie avec les laboratoires publics.
- k. En 2000, Bill Joy s'inquiète des risques pour la santé causée par les nanotechnologies (effet viral).
- l. En 2001, on estime que le marché mondial atteint environ 40 milliards de dollars.
- m. En 2002, Dans le cadre du programme « Converging Technologies », la NSF cherche à faire converger les biotechnologies, les techniques de l'information et les sciences cognitives.
- n. Mars 2002 marque la fondation de l'ISN par l'armée américaine et le MIT.
- o. En 2005, Motorola a mis en œuvre l'utilisation des nanotubes carbonés pour concevoir un écran. En outre, l'EPA a défini les risques et établi des règles de sécurité.
- p. 1er Juin 2006 : inauguration du Minatec.
- q. 2010 : En Grande-Bretagne, l'utilisation de nanotechnologies dans les produits alimentaire a été contrôlée [3].

1.1.2. Définition :

Selon la norme ISO 2008, l'Organisation internationale de normalisation fournit une définition du terme « nanomatériau ». Un matériau peut être qualifié de nanométrique lorsqu'il a des dimensions externes ou une structure interne ou superficielle à l'échelle nanométrique. Cette plage de tailles est d'environ 1 à 100 nm. De plus, la Commission européenne a publié en 2011 des recommandations sur la définition des nanomatériaux. Il

comprend les nanomatériaux neutres, accidentels ou intentionnellement préparés, constitués de particules à l'état non lié, ainsi que d'agrégats ou d'agglomérats. Pour au moins 50 % des particules dans la distribution granulométrique, une ou plusieurs dimensions externes se situent dans la plage de tailles allant de 1 à 100 nm.

Les agrégats atomiques ou moléculaires appelés nanoparticules, qui sont des particules dont les dimensions varient de 1 à 100 nm, ont retenu l'attention pour leur petite taille et les propriétés uniques qu'elles possèdent. Ces propriétés incluent, sans s'y limiter, les points quantiques, ainsi que les caractéristiques optiques, thermiques, électriques et chimiques non linéaires [4]

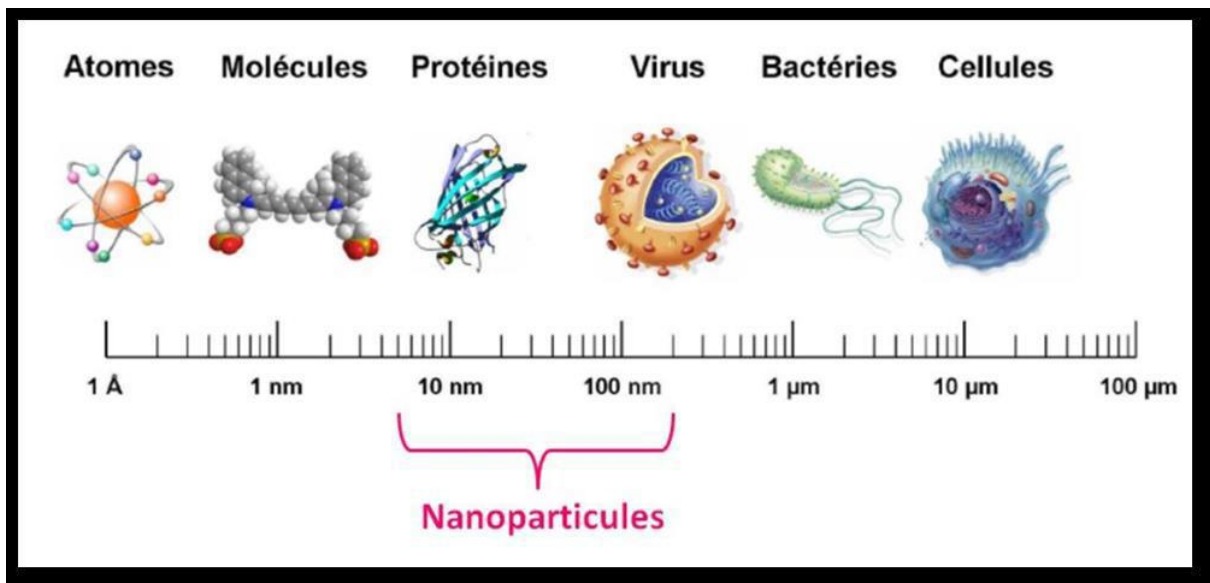


Figure 2. 3: Echelle de taille des nano-objets [4]

1.1.3. Origine des nanoparticules

1.1.3.1. Origine naturelle

Les NPs sont présents en grande quantité dans la nature. Chaque année, les tempêtes de sable au Sahara entraînent le déplacement de 500 millions à 1 milliard de tonnes de particules, dont la taille varie de quelques nanomètres à plusieurs microns. Les sols peuvent également générer d'autres particules naturelles, comme des éruptions volcaniques, des feux de forêts, ou simplement l'érosion. La proportion de ces particules naturelles avoisine 90 % ce qui fait de la Terre la principale productrice mondiale [5,6].

1.1.3.2. Origine synthétique (production humaine)

L'homme est également responsable de la présence de NPs dans l'environnement, en raison de sa production massive de NPs, notamment à travers les rejets industriels. Les moteurs des automobiles, en particulier ceux qui fonctionnent au diesel, sont aussi la principale source de particules atmosphériques en milieu urbain. Les moteurs d'avion, les pneus, les cigarettes et la destruction des bâtiments sont également des générateurs de NPs. L'homme crée enfin de manière délibérée ses nano-objets pour des applications diverses détaillées ci-dessous (Figure 4) [7].

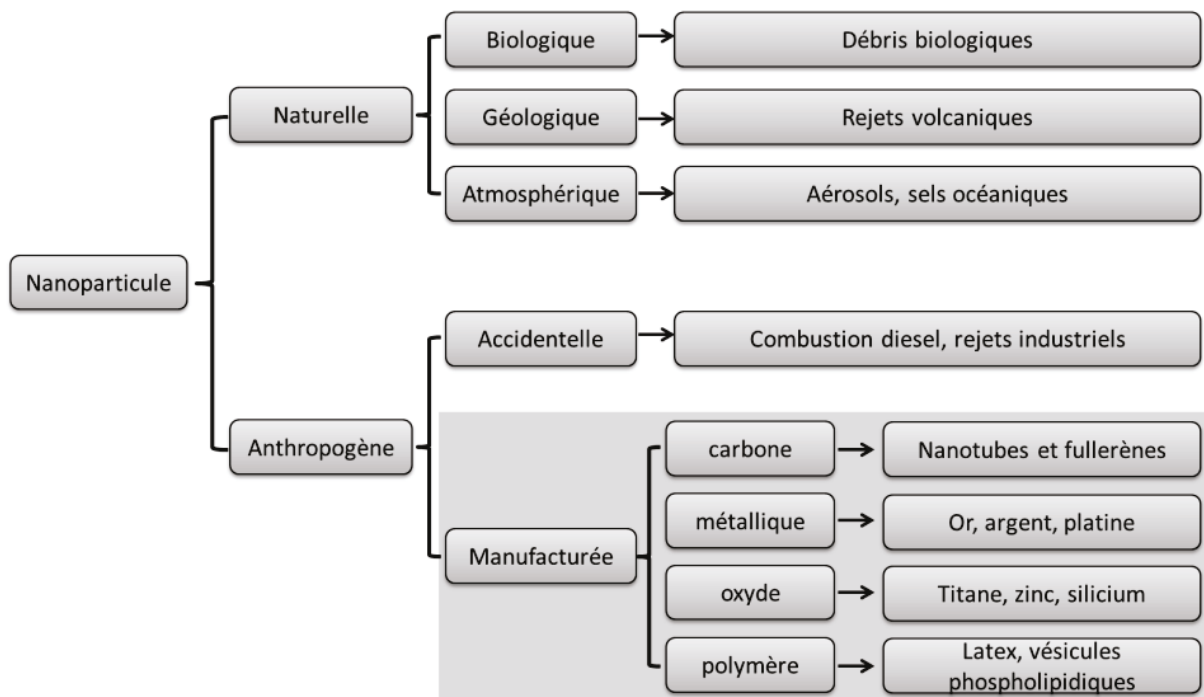


Figure 2. 4: Récapitulatif des différentes nanoparticules existantes classées selon leur nature et leur provenance [8].

1.1.4. Classification des nanoparticules

1.1.4.1. Nature chimique des nanoparticules

Les nanomatériaux regroupent un grand nombre d'objets pouvant d'être d'origine minérale ou organique. Ils sont classés selon leur nature chimique.

1.1.4.1.1. Origine minérale

1.1.4.1.1.1. Les métaux

Les nanoparticules métalliques sont formées de métaux ou d'alliages métalliques, d'où leur nom. Leur production utilise souvent des métaux précieux antioxydants. Les métaux les plus étudiés sont l'or, l'argent, le cuivre et le platine. Les nanoparticules métalliques présentent souvent des propriétés optiques impeccables en raison de l'oscillation collective des électrons de la bande de conduction (Fig. 5) [9]. Les propriétés conductrices des métaux sont également importantes dans la fabrication de nano dispositifs tels que des capteurs, des microprocesseurs et même des nano antennes [10].

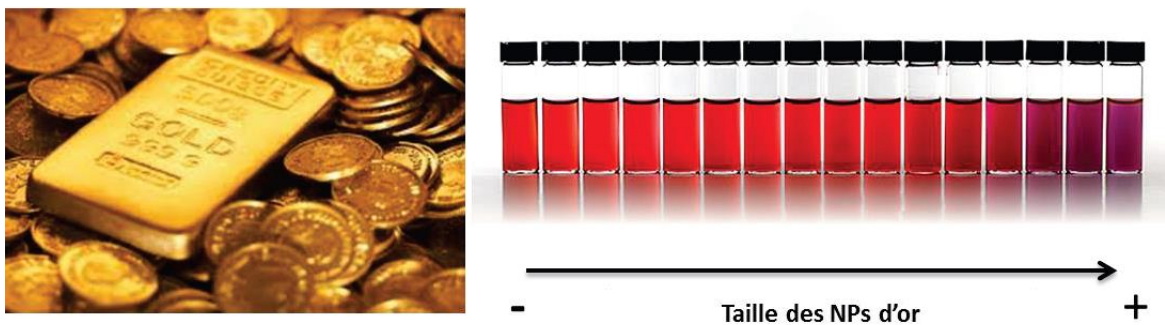


Figure 2. 5: propriétés optiques de l'or à l'état massif et à l'état nanométrique en solution [11]

1.1.4.1.1.2. Les oxydes et les sulfures

Il est possible que les métaux se transforment en oxydes ou en sulfures métalliques, ce qui peut entraîner des changements de propriétés. Ces matériaux sont généralement des semi-conducteurs comportant un réseau métal-oxygène ou métal-soufre. Les semi-conducteurs sont largement utilisés comme composants dans les appareils électroniques tels que les transistors, les capteurs et les diodes. Les oxydes métalliques les plus courants sont le dioxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de silicium (SiO_2) [12, 13]. Les principaux sulfures métalliques comprennent le sulfure de zinc (ZnS) et le sulfure de cuivre (CuS_x) [14].

1.1.4.1.1.3. Les NPs à base de carbone

Différentes formes cristallines du carbone pur, telles que les nanotubes, les fullerènes (C_{60}), les nano-diamants et le graphène, peuvent être trouvées dans les NPs à base de carbone (Figure 6). Les nanotubes sont constitués de feuillets de graphite qui sont enroulés pour former des

structures cylindriques. Les atomes de carbone peuvent également prendre la forme de structures sphériques vides appelées fullerènes. Enfin, le graphène est un matériau bidimensionnel composé de feuilles simples de graphite, et ces nanoparticules à base de carbone ont été largement étudiées pour leurs propriétés thermiques, électroniques et mécaniques [15]. Les nano diamants sont des versions miniaturisées des structures les plus dures connues. Ces objets sont particulièrement étudiés pour leur inertie chimique et leurs propriétés mécaniques et de photoluminescence [16].

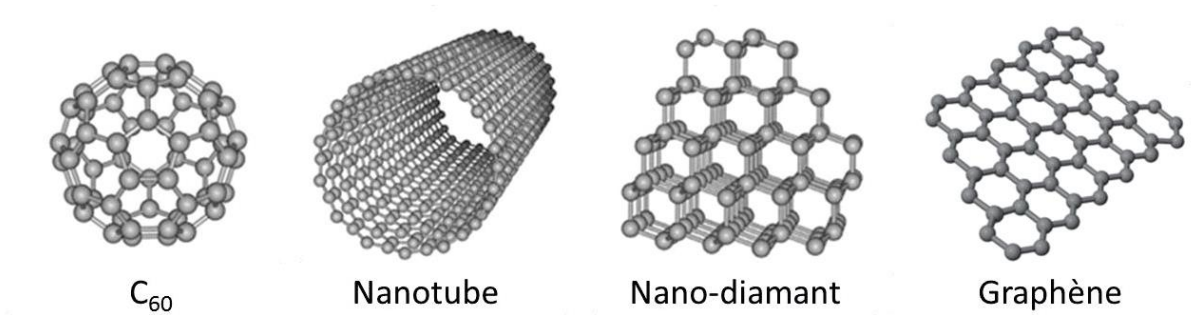


Figure 2. 6: différentes structures adoptées par le carbone pur à la dimension nanométrique [17,18]

1.1.4.1.2. Origine organique

1.1.4.1.2.1. Polymersomes

Les polymersomes sont des objets sphériques vides qui se composent d'un polymère capable de contenir une solution ou un principe actif. Ces sphères ont la capacité de constituer des barrières physiques avec le milieu extérieur. On étudie ces substances en particulier pour leur capacité à délivrer des médicaments de manière contrôlée. Elles peuvent en effet être modifiées avec un anticorps, par exemple pour reconnaître un organe ou un type cellulaire spécifique, ce qui permet un relargage ciblé. Les plus utilisés sont le poly(lactide), l'alginate ou encore le chitosan [19].

1.1.4.1.2.2. Les micelles et les vésicules

Les micelles sont des agglomérats sphéroïdaux constitués de molécules biphasées, les phospholipides. Ces molécules sont composées d'une tête polaire hydrophile et d'une queue apolaire hydrophobe dans un solvant polaire tel que l'eau. Il est aussi possible de réunir les phospholipides en bicouches concentriques pour former des petites vésicules artificielles, qui sont connues sous le nom de liposomes (Figure 7) [20,21].

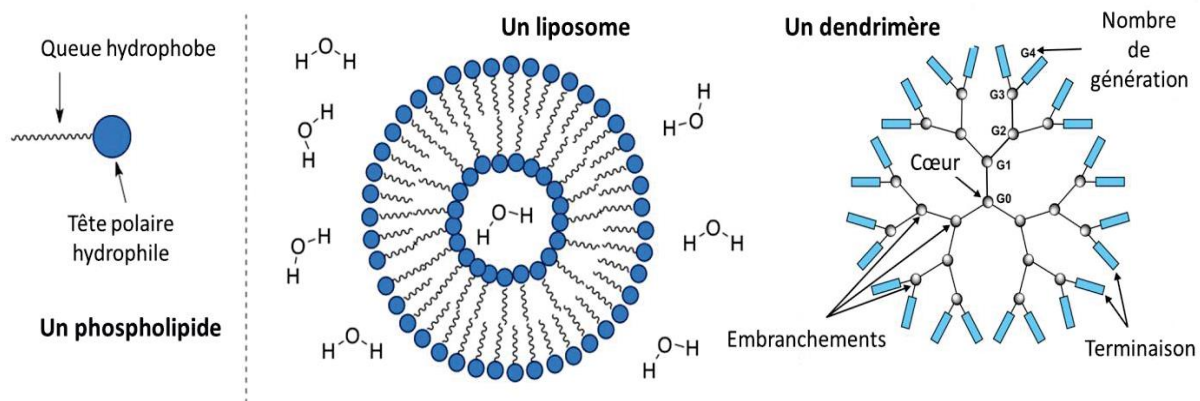


Figure 2. 7: Schémas d'un phospholipide, d'un liposome formé en solution aqueuse et d'un dendrimère [22].

1.1.4.1.2.3. Les dendrimères

Les dendrimères, comme le montre la Figure 7, présentent une structure en branches, ce qui leur confère une certaine rigidité tout en permettant une certaine flexibilité des branches. Ce type d'arrangement peut notamment être utilisé pour le transport d'espèces chimiques. Les caractéristiques des dendrimères sont également reliées aux motifs moléculaires présents sur leur surface, ce qui détermine leur affinité ou non avec le solvant. Le poly(amidoamine) et le poly(propylène imine) sont les exemples les plus connus [23,24].

1.1.4.2. Morphologie des nanoparticules

Les morphologies variées des nanomatériaux (Figure 8), classées en fonction de leur dimensionnalité. Les matériaux typiques comprennent les films minces. Les revêtements d'épaisseur nanométrique ont l'avantage d'être transparents et sont donc applicables à l'optique pour les modifier en richesse [7]. Le rapport hauteur/largeur, déterminé par la taille du grand axe par rapport au petit axe, aide à la caractérisation paramétrique des NPs. Les objets aux proportions élevées ont deux nanomètres. Dans cette catégorie on retrouve les nanofils et les nanotubes. Enfin, les NP à faible allongement ont trois dimensions nanométriques. Dans ce cas, les formes sont nombreuses avec des cubes, des sphères, des étoiles, des octaèdres, etc...

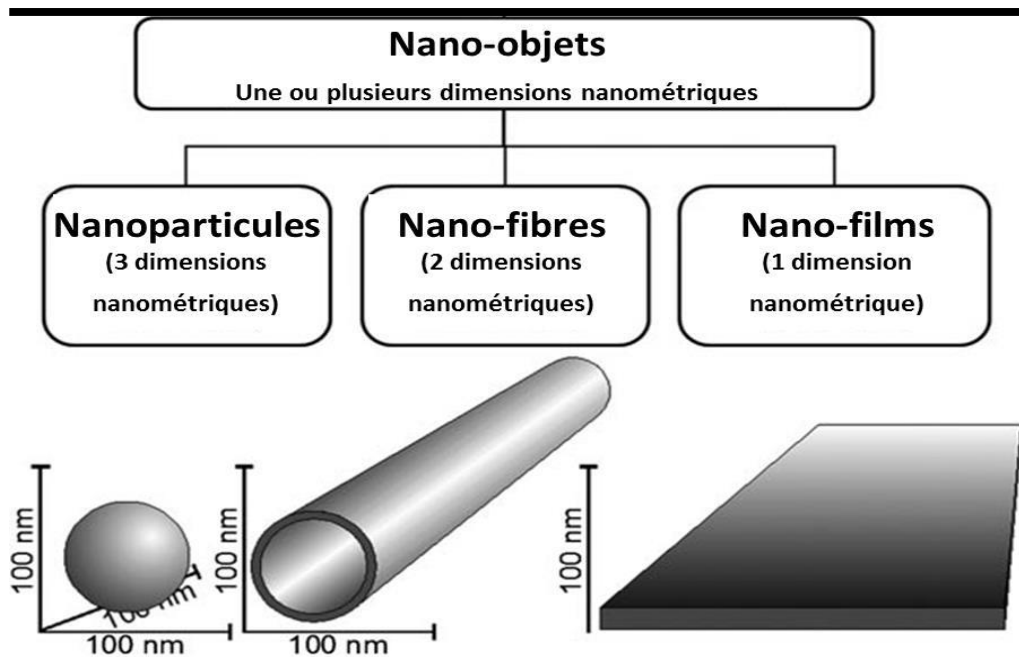


Figure 2. 8: Différents types de nanomatériaux selon le nombre de dimensions à l'échelle nanométrique [25]

1.1.5. Le classement des nanoparticules

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes d'utilisations (Figure 9) [26] :

1.1.5.1. Matériaux de dimension 0

Matériaux (nanoparticules) sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, tels que les cristaux colloïdaux de fluides optiques ou magnétiques, qui peuvent être composés de dizaines à milliers d'atomes.

1.1.5.2. Matériaux de dimension 1

Des matériaux sous forme de nano fils ou de nanotubes... dont la nano taille est liée au diamètre.

1.1.5.3. Matériaux de dimension 2

Matériau déposé en couche mince sur un matériau massif (substrat), tel que des granulats ou des revêtements épais déposés par projection plasma ou par méthodes électrochimiques.

1.1.5.4. Matériaux de dimension 3

Matériaux denses en céramiques et métaux nanostructures.

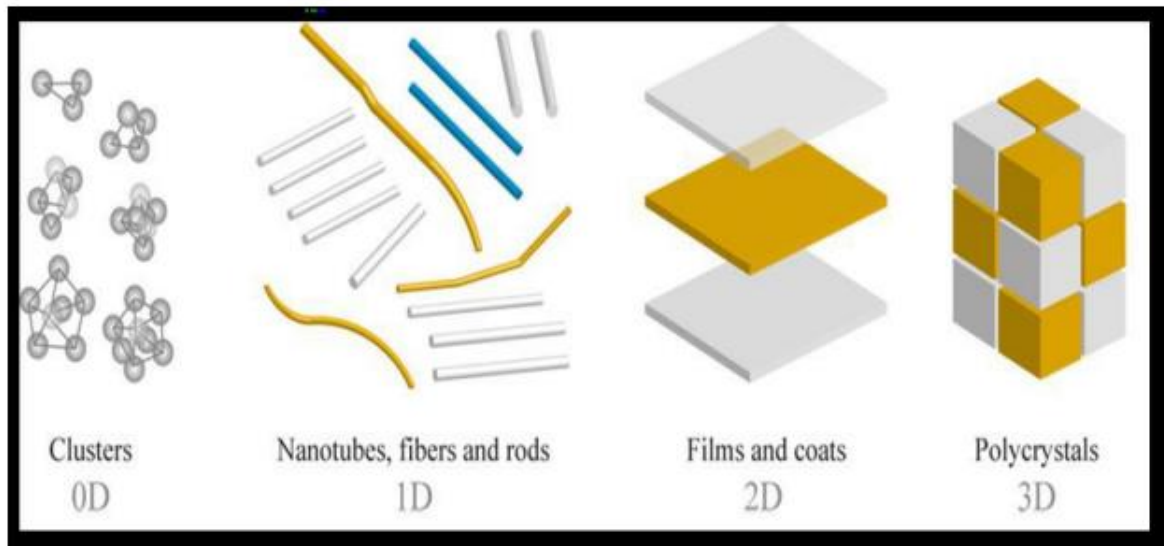


Figure 2. 9: Types des nanoparticules selon leurs dimensions [26]

1.1.6. Propriétés remarquables des nanoparticules

Trois facteurs principaux contribuent au comportement différent des nano-objets par rapport aux matériaux massifs. Il s'agit :

- 1- Effets de taille,
- 2- Effets de surface
- 3- Effets quantiques.

Ces facteurs influencent la réactivité chimique, les propriétés mécaniques, optiques, électriques et magnétiques des nanoobjets [7, 25, 27-28].

1.1.6.1. Effet de taille

La plupart des propriétés des NP sont directement liées à leur taille. Les NP sont, par définition, plus petites que les longueurs d'onde dans le domaine visible (400-800 nm). Cela minimise la diffusion de la lumière et la visibilité des particules.

Par exemple, les NP peuvent être déposées dans des revêtements d'ultra étain qui ont des propriétés différentes tout en restant transparents à la lumière visible. D'un autre côté, la petite taille du NP lui permet d'accéder même aux espaces les plus restreints. Par exemple, les nano-objets destinés à des applications médicales présentent un grand intérêt [29]. La taille du plus petit vaisseau sanguin du corps humain est d'environ 1 micromètre de diamètre, et a priori n'importe quelle NP peut y circuler librement, même si en réalité l'interaction avec l'organisme est plus complexe. Enfin, à mesure que la masse du NP diminue, le comportement du NP dans

les liquides (gaz et liquides) change à mesure que l'effet de la gravité est minimisé. Par conséquent, les NP sont plus susceptibles de rester en suspension dans l'air ou dans l'eau.

1.1.6.2. Effet de surface

La réactivité accrue des nanomatériaux est principalement liée à la plus grande surface exposée par les nanomatériaux. La figure 10 (a) montre la variation du pourcentage d'atomes de surface en fonction de la taille moyenne des particules. La proportion d'atomes à la surface du matériau, et donc la densité surfacique, semble être considérablement augmentée par rapport aux matériaux micrométriques ou solides. Par exemple, le rapport surface/volume ou masse d'une particule de 60 nm est 1 000 fois celui d'une particule de 60 μm . Par conséquent, la surface des NP augmente, modifiant leurs propriétés et augmentant leur réactivité. En effet, une grande surface favorise la formation de paires électron-trou, également appelées excitons, ce qui améliore les propriétés photocatalytiques et augmente le nombre de défauts. De plus, les atomes de surface ont moins de voisins, ce qui entraîne des énergies de liaison plus faibles. Par exemple, comme le montre la figure 10 (b), certains NP métalliques, tels que l'or, changent de propriétés physiques et leur point de fusion diminue de manière significative aux dimensions nanométriques [7].

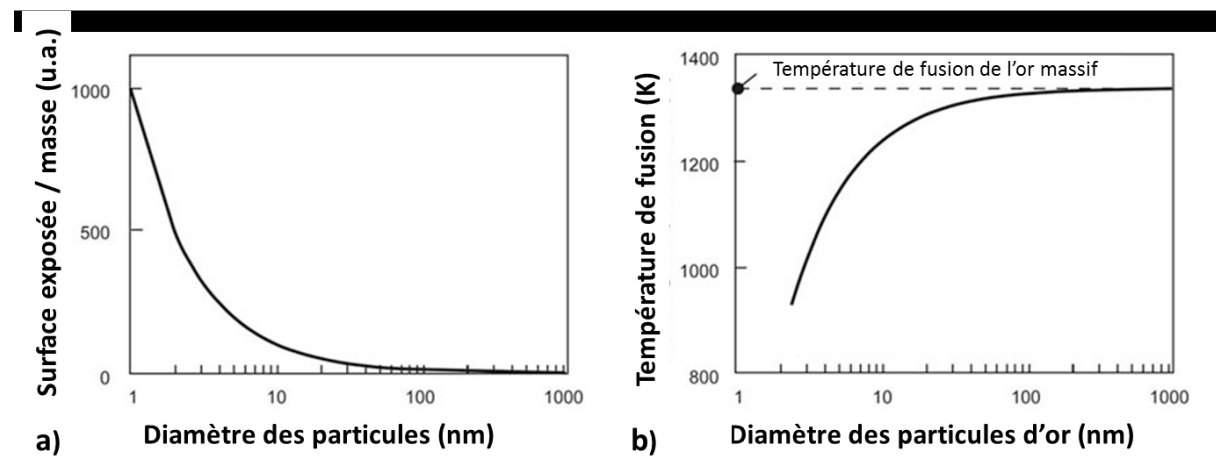


Figure 2. 10: (a) ratio surface exposée sur masse et (b) point de fusion des particules d'or en fonction de la taille des particules [7]

1.1.6.3. Effet quantique

Le confinement quantique est un terme souvent employé dans les études des nano- cristaux. Dans le cas des matériaux massifs, les propriétés ne dépendent pas de la taille mais uniquement de la composition chimique. Dans le cas des nanomatériaux, de nouvelles lois physiques entrent en jeu influant sur les structures électroniques des atomes ce qui a pour effet de modifier certaines propriétés. Par exemple, la dispersion de NPs d'or colore les solutions aqueuses

donnant une intense couleur rouge. Ce phénomène est dû à une oscillation collective des électrons, aussi appelée « résonance plasmonique », qui interagit avec la lumière en absorbant dans le domaine visible. Un autre exemple d'effet quantique est la luminescence de certains semi-conducteurs. Les quantum-dots » CdS et CdSe font partie des plus étudiés et constituent des particules de choix pour diverses applications notamment médicales [25, 27, 30, 31].

1.1.7. Les principales voies de synthèse des nanoparticules

Il existe deux procédés de fabrication pour obtenir des nanoparticules :

1.1.7.1. Le procédé dit descendant « top down » :

Le principe de cette méthode est de partir d'une grande quantité de matériau ayant les propriétés souhaitées puis de le décomposer progressivement en objets de tailles de plus en plus petites. La technique la plus courante est le meulage planétaire. Le procédé utilise des billes d'acier tournant dans une enceinte fermée et s'effectue en présence d'une ou plusieurs poudres microniques à réduire. La taille finale de l'objet dépend généralement de la taille des billes, de la vitesse de rotation, de la température et du temps de broyage. Cette méthode est économique pour les grandes productions. Cependant, ce procédé n'est pas adapté à la synthèse de nanoparticules à morphologie contrôlée, et il est préférable d'utiliser des méthodes dites bottom-up [32].

1.1.7.2. Le procédé dit ascendant « bottom up »

Le but de l'approche bottom-up est de construire un nanomatériau atome par atome ou molécule par molécule. L'avantage principal de cette approche réside dans la possibilité de contrôler la taille, la morphologie et la structure des NPs en modulant l'ensemble des paramètres. Il existe plusieurs méthodes de synthèse. Voici la description de certaines d'entre elles :

- Le procédé physique fait intervenir le changement d'état vapeur-liquide en phase saturée en atomes ou en ions métalliques suivi d'un refroidissement brutal (la trempe). La condensation brutale de la vapeur métastable dans un gaz inerte (généralement l'argon) favorise la germination de très petits agrégats. Ce sont les nanomatériaux. Leur taille sera fonction de la vitesse de refroidissement et de la sursaturation locale en matériaux. Cette catégorie de procédés inclut notamment la pyrolyse laser.
- Le procédé chimique, quant à lui, repose sur des réactions chimiques au sein du réacteur. Dans cette catégorie, on peut citer les réactions en phase vapeur (CVD) [32].

1.1.8. Les applications des nanoparticules

Les nanomatériaux en général et les nanoparticules en particulier sont utilisés dans différents domaines en raison de leurs propriétés spécifiques. Dans la suite nous allons décrire certaines de ces applications.

1.1.8.1. Le catalyse

Les nanoparticules ont une surface spécifique plus grande, ce qui se traduit par une activité catalytique plus élevée. Les nanoparticules agissent comme des catalyseurs efficaces dans la production de produits chimiques en raison de leur rapport surface/volume extrêmement élevé. Une application importante est l'utilisation de nanoparticules de platine dans les catalyseurs automobiles. En effet, la surface des nanoparticules est très grande, ce qui réduit la quantité de platine requise, réduisant ainsi considérablement les coûts et améliorant les performances [33].

1.1.8.2. L'environnement

Les propriétés physiques et chimiques uniques des nanoparticules les rendent idéales pour le traitement dans les environnements actuels. L'utilisation de nanomatériaux devrait permettre de réduire les émissions de polluants, notamment grâce au traitement photo-catalytique des eaux usées et à l'épuration des gaz, ainsi qu'à la production d'eau ultra pure à partir de l'eau de mer.

La nano remédiation est l'une des solutions efficaces car elle permet un traitement in situ sans qu'il soit nécessaire de pomper les eaux souterraines pour le traitement ou l'excavation pour atteindre la destination cible. Les nanoparticules sont injectées aux endroits souhaités et transportées le long des écoulements souterrains et purifient l'eau en immobilisant les contaminants [34].

1.1.8.3. Alimentation

Les améliorations dans la production, la transformation, la protection et l'emballage des aliments sont obtenues grâce à l'intégration de la nanotechnologie. Par exemple, les revêtements nano-composites utilisés dans le processus d'emballage alimentaire peuvent introduire directement des substances antibactériennes à la surface du film de revêtement. Ses applications les plus importantes comprennent également l'amélioration sensorielle (amélioration de la saveur et de la couleur et modification de la texture), une absorption accrue, une administration

Composés bioactifs nutraceutiques ciblés, stabilité des ingrédients actifs tels que les nutraceutiques dans les sources alimentaires, améliorations des produits pour prolonger la durée de conservation, capteurs de sécurité alimentaire et antimicrobiens

Éliminer les micro-organismes pathogènes des aliments [35].

1.1.8.4. Médecine

La nano-médecine contribue à la détection précoce et à la prévention, en améliorant le diagnostic et la surveillance des maladies. L'invention de nanoparticules telles que les nanoparticules d'or ont rendu le séquençage des gènes plus difficile. Ils sont également utilisés pour détecter

Lorsqu'ils s'attachent à de courts segments d'ADN, ils créent des séquences génétiques. Les tissus endommagés peuvent être réparés ou régénérés grâce à la nanotechnologie. Il a été démontré que les nanoparticules magnétiques séparent et agrègent efficacement les cellules souches. Les points quantiques, quant à eux, ont été utilisés en imagerie moléculaire et Suivi des cellules souches [36].

1.1.9. Le phénomène d'agglomération et d'agrégation

La réactivité des matériaux à l'état nanométrique est généralement supérieure à celle des matériaux à l'état micrométrique, entraînant un comportement instable qui peut se manifester par l'agrégation des particules.

Le concept d'agrégation est souvent utilisé pour décrire ces regroupements, mais il est essentiel de faire la distinction avec l'agglomération. L'agglomération est définie comme des interactions faibles de type van der Waals entre des particules. Pour détruire les agglomérats, on peut utiliser la sonification, tandis que pour détruire les agrégats, on peut utiliser la synthèse des particules [37].

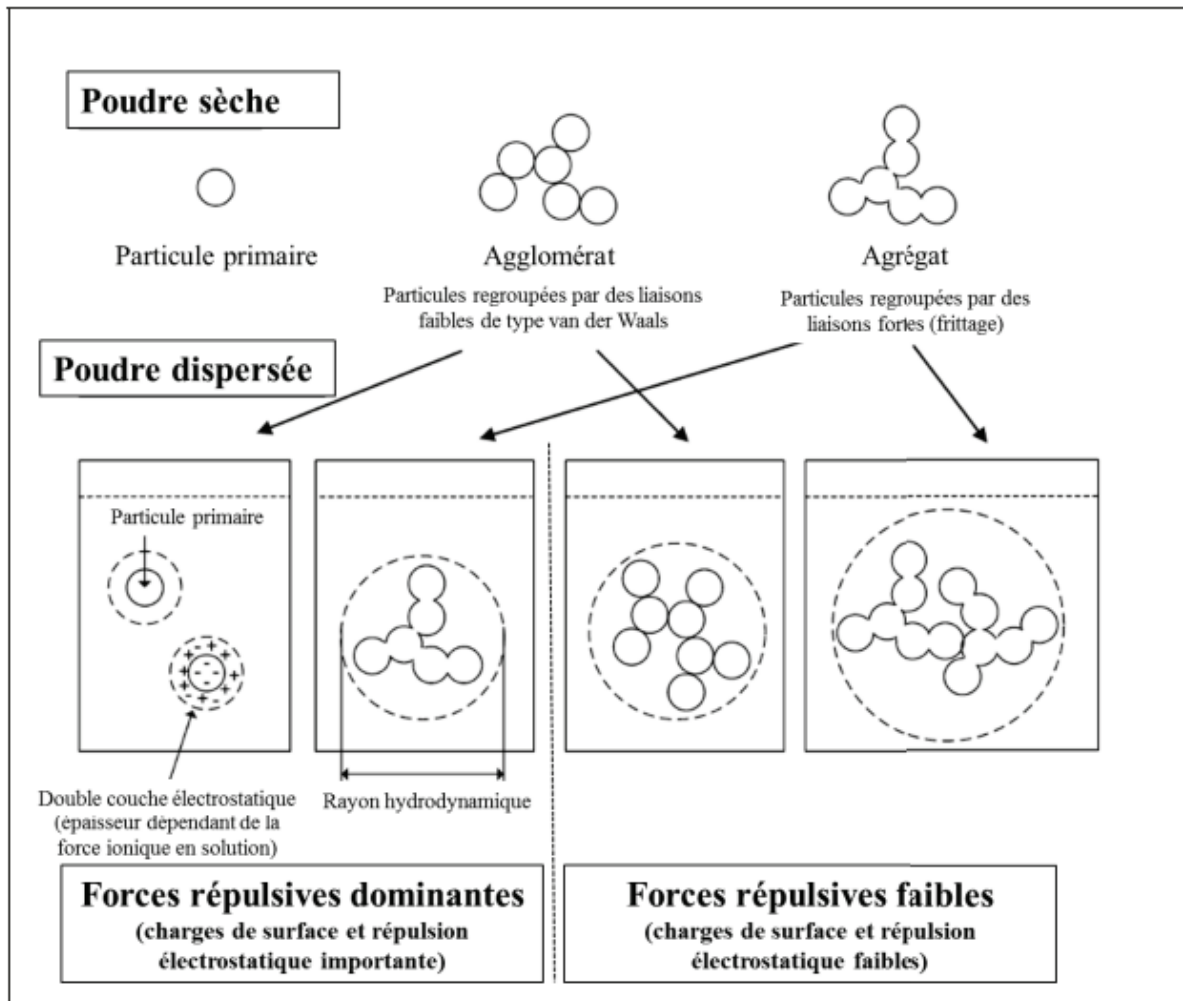


Figure 2. 11: Différents états et configurations des particules à l'état solide et dispersées en solution [37]

2. La chimie verte

Tout a commencé aux États-Unis, lorsque en 1990, le Service de protection des États-Unis environnemental (EPA), pression inférieure le nombre de groupes environnementaux continue d'augmenter avec le soutien d'une poignée de sénateurs, le Sénat a amendé pour la première fois une loi appelée Loi sur la prévention de la pollution. Cette loi « Charte » est considérée dans une certaine mesure comme une ligne directrice politique permettant aux États-Unis de prévenir ou de réduire autant que possible la pollution à la source. Le but ultime de la loi est la santé humaine et la protection de l'environnement.

Dans cette vision, la chimie verte utilise la chimie pour prévenir la pollution de l'environnement. Même si cela peut paraître paradoxal à certains, il n'en est rien ! La chimie verte doit appliquer des solutions innovantes aux problèmes réels de pollution de l'environnement.

2.1. Les douze principes de chimie verte

12 principes de chimie verte ont été formulés écrit à l'origine par l'ancien agent de l'EPA, Paul Anastas et John Warner, Chimie verte : théorie et pratique. Ces principes tracent une feuille de route pour les chimistes, établir une logique la chimie verte est évidente dans leurs actions. Voici les définitions des 12 principes auteur :

1. Prévenir : Ne pas considérer la synthèse chimique générer des déchets nécessitant un traitement ou une gestion

2. Maximiser l'économie atomique : Ne pas laisser d'atomes de côté lorsqu'on fait une synthèse. Essayons que le produit final contienne une proportion maximale du produit de départ. Il faudrait qu'il n'y ait pratiquement pas d'atome non utilisé.

3. Prévoir des synthèses chimiques moins nocives ou potentiellement dangereuses

4. Œuvrer à la création de produits chimiques moins nocifs

5. Utiliser des solvants plus sécuritaires : évitez utiliser des solvants, des agents de séparation ou d'autres produits auxiliaires. Si ceux-ci sont nécessaires utilisez ceux qui sont inoffensifs.

6. Favoriser l'efficacité énergétique : Initié réactions chimiques à température ambiante et maintenez une pression normale autant que possible.

7. Utiliser des matières premières renouvelables : produisent ou gaspillent habituellement provenant d'autres processus. Évitez d'utiliser de n'importe quelle source de pétrole, de gaz et de charbon.

8. Diminuer la génération de produits de dégradation à caractère toxiques

9. Utilisez des catalyseurs : au lieu de réactifs stœchiométrie. Minimiser les déchets grâce à l'utilisation réactifs catalytiques.

10. Concevoir des produits biodégradables : ne s'accumule pas dans l'environnement ce qui suit

11. Analyse en temps réel pour prévenir la pollution : Inclure dans la mesure du possible un système de contrôle et de monitoring en temps réel durant les synthèses, afin de minimiser ou éliminer la formation de produits non désirés.

12. Pratiquer une chimie plus sécuritaire pour prévenir les accidents : Concevoir des produits chimiques dans leur forme physique la plus stable (solide, liquide, ou gaz) afin de

minimiser l'éminence d'un accident chimique qui inclurait un blast, une prise de feu ou des émanations toxiques dans l'environnement [38].

3. L'utilisation des nanoparticules dans les peintures

Les nanoparticules sont de plus en plus utilisées dans les peintures pour améliorer leurs performances. Parmi les avantages potentiels de l'utilisation de nanoparticules dans les peintures [39], on peut citer :

- Amélioration de la durabilité et de la résistance à l'usure : les nanoparticules peuvent rendre les peintures plus résistantes aux rayures, aux éclats et à l'abrasion.
- Amélioration de la résistance aux intempéries : les nanoparticules peuvent aider à protéger les peintures des dommages causés par les rayons UV, la pluie et l'humidité.
- Amélioration de l'hydrophobie et de la résistance aux taches : les nanoparticules peuvent rendre les peintures plus résistantes à l'eau et aux taches.
- Amélioration de la résistance à la corrosion : les nanoparticules peuvent aider à protéger les surfaces métalliques de la corrosion.
- Amélioration des propriétés antimicrobiennes : les nanoparticules peuvent être utilisées pour tuer les bactéries et les moisissures.
- Amélioration des propriétés ignifuges : les nanoparticules peuvent aider à rendre les peintures plus résistantes au feu.



PARTIE EXPERIMENTALE



Matériels et méthodes

Ces dernières années, la synthèse verte des nanoparticules a attiré une attention considérable. D'ailleurs ses protocoles sont peu coûteux, préserve l'environnement que les méthodes standards de synthèse.

Ce chapitre a pour but de présenter les techniques des caractérisations sont présentées de manière à confirmer la nature des échantillons obtenus par la synthèse verte.

1. Matériels et méthodes

Notre travail a été réalisée au niveau de laboratoire pédagogique de l'université BLIDA-1 et au niveau du laboratoire de centre de recherche en technologies industrielles (CRTI CHERAGA).

1.2. Les réactifs et les produits

Et les réactifs utilisés pour la préparation de peinture sont présentés dans le **tableau 3.1** avec leurs rôles :

Tableau 3. 1: Les différents réactifs utiliser dans la formulation de peinture

Réactifs	Nom commercial	Rôle
Liant	Styrène acrylique SORBUS INNOACRYL ELEGANT 1050	Pour former le film de la peinture après séchage et lui conférer ces propriétés de résistance et d'adhérence
Charge	CARBONATE SUPCAL 5AM	Une charge minérale précieuse pour les peintures industrielles. Il offre de nombreux avantages en termes de propriétés physiques
Agent dispersant	DISPERSENE ISOLAK 40	Pour garantir une dispersion homogène et stable des pigments, des charges et des autres additifs dans la matrice de la peinture
Anti-mousse	TEXANOL ESTER C-12	Pour éliminer et prévenir la formation de mousse pendant la fabrication, l'application et le séchage de la peinture.
Epaississant	HISOL 308	Pour modifier la viscosité et les propriétés d'écoulement de la peinture.
Biocide	PARMETOL A26 N	Pour empêcher la croissance de micro-organismes nuisibles, tels que les bactéries, les algues et les champignons.
Agent coalescence	DELTA FC 1577 IBC	Pour faciliter la formation d'un film de peinture lisse et uniforme après séchage.

Agent gélifiant	HEC 1000	Il permet d'augmenter la viscosité de la peinture, c'est-à-dire sa résistance à l'écoulement. Cela permet à la peinture de mieux adhérer à la surface et d'éviter les coulures.
-----------------	----------	---

1.4. Matériels

- Bain marie
- Balance
- Etuve
- Spectrophotometre UV-Vis
- Four à moufle
- Centrifugeuse

2. Méthodologies

2.1. Formulation de la peinture

- **Préparation de la 1^{er} phase** : on commence par la version d'eau distillée dans un récipient propre. On ajoute ensuite successivement le biocide, l'agent dispersant, l'agent mouillant, l'agent de coalescence, l'épaississant et la moitié de l'anti-mousse, en mélangeant soigneusement après chaque ajout. On intègre ensuite le NaOH pour ajuster le pH et laissez le mélange sous agitation jusqu'à dissolution complète de tous les additifs. On incorpore progressivement la charge (carbonate de calcium) et le pigment (dioxyde de titane) à la phase aqueuse sous agitation continue. On maintient l'agitation jusqu'à l'obtention d'une dispersion homogène et d'un broyage fin des pigments.
- **Préparation de la 2^{ème} phase** : Une fois le broyage de la première phase achevée, on procède à l'incorporation du liant et à la finalisation de la peinture. Le reste de l'anti-mousse est également incorporé à ce stade. L'ensemble de la préparation est ensuite mélangé vigoureusement pendant 10 minutes pour obtenir une texture homogène et exempte de grumeaux.

2.2. Formulation de fixateur

- **Préparation de la 1^{er} phase** : on commence par version de l'eau distillé dans un bécher. On ajoute le biocide, l'agent dispersant, l'agent mouillant, l'agent coalescence, l'épaississant et l'anti mousse en mélangeant soigneusement après chaque ajout. On intègre ensuite le NaOH pour ajuster le pH après on incorpore progressivement la

poudre de marbre traité et une quantité du pigment ou bien d'un colorant blanc. On maintient l'agitation jusqu'à l'obtention d'une dispersion homogène.

- **Préparation de 2^{ème} phase :** Une fois l'agitation de la première phase achevée, on procède à l'incorporation du liant et à la finalisation de fixateur.

3. Technique de caractérisations :

3.1. Diffraction rayon X :

Dans le cadre de nos recherches, cette technique a été principalement utilisée pour identifier les phases cristallines potentielles présentes, déterminer les paramètres de réseau de ces phases et estimer la taille moyenne des cristallites. Le bombardement de la matière par les rayons X provoque des modifications du nuage électronique par rapport aux noyaux atomiques ; ces oscillations conduisent à la réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence. Ce phénomène est appelé diffusion cohérente de Thomson. La longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de la distance entre les atomes (Å) [1].

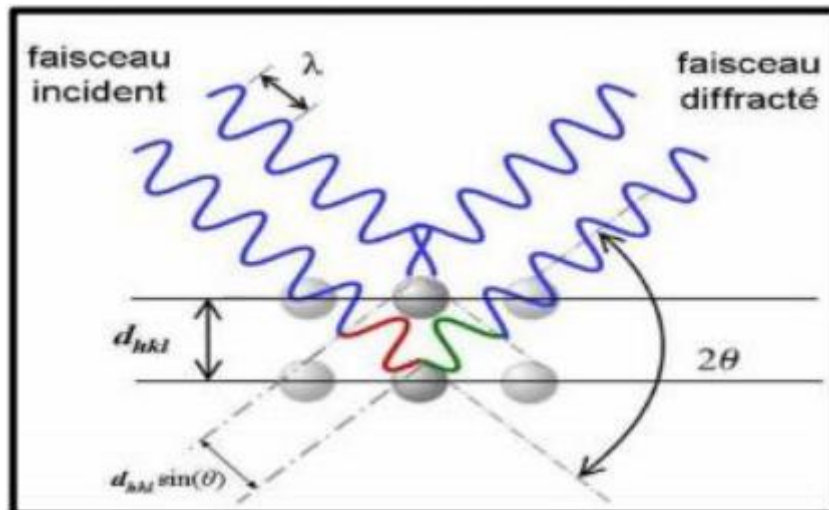


Figure 3. 1: Schéma représentant le principe de diffractomètre de rayon X (DRX) par un réseau cristallin [2]

3.2. Spectroscopie Infrarouge A Transformée De Fourier (FTIR) :

La spectroscopie FT-IR est une technique qui permet d'obtenir des informations sur différents groupes fonctionnels à partir des positions des pics dans le spectre. Des informations sur l'identification et la stabilisation des nanoparticules peuvent également être déduites de cette analyse. Le principe du FTIR repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge simple ou double faisceau par l'échantillon à analyser. Il permet l'analyse des fonctions chimiques présentes dans les matériaux en détectant la signature fréquentielle vibratoire des liaisons chimiques.

Le faisceau infrarouge est dirigé vers un interféromètre de Michelson, qui module chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans ce dernier cas, le faisceau incident est divisé en deux parties par un séparateur. Les deux parties se reflètent dans le miroir, l'une fixe et l'autre mobile. Lorsque les deux faisceaux se recombinaient, des interférences destructives ou constructives se produisent, selon la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est ensuite réfléchi par les deux miroirs vers l'échantillon, où se produit l'absorption. Le faisceau atteint ensuite le détecteur et est converti en un signal électrique. [3]

3.3. Transmission optique dans l'UV visible :

La spectrophotométrie fournit des informations sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser, telles que la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation des lacunes optiques et la taille des cristallites. Dans certains cas, il peut également nous indiquer l'épaisseur de l'échantillon et même renvoyer ses constantes optiques.

Le principe de cette technologie repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsque des substances absorbent la lumière dans les domaines ultraviolet et visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, des ions ou des molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie et passent d'un niveau d'énergie inférieur à un niveau d'énergie supérieur.

Dans le cadre de nos travaux, les spectres d'absorption optique des échantillons investis ont été réalisés à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible modèle UV-1800 avec une plage spectrale s'étendant de 1100 nm à 190 nm [4].

3.4. Activités biologiques :

Les mesures des absorbances des activités biologiques ont été faites à l'aide d'un spectrophotomètre de la marque « JASCO V-630 » avec son logiciel « Spectra manager » au niveau du laboratoire de l'école normale supérieure de Kouba « ENS Kouba ».

3.4.1. Estimation de la teneur totale en polyphénols (TP)

La teneur en phénols totaux a été estimée par la méthode de (Singleton et al., 1999) en utilisant le réactif de Folin-Ciocalteu. Un volume de 2,5 ml du réactif de Folin-Ciocalteu (10%) est ajouté à 30 µL de l'extrait on a mélangé les deux solutions à l'aide de rota mix pendant 2 min, après 2 ml de la solution de carbonate de sodium (Na_2CO_3) (7,5%) sont ajoutés. On a mis le

mélange dans l'étuve pendant 15 min à 50°C. (On a répété les mêmes étapes pour des volumes de 10 et 100 µL d'extrait).

L'absorbance a été mesurée à 760 nm contre un blanc sans extrait. La concentration des composés phénoliques dans l'extrait a été exprimée en microgrammes d'équivalents d'acide gallique par milligramme d'extrait grâce à une courbe d'étalonnage obtenue avec différentes concentrations d'acide gallique.

3.4.2. Activité antioxydante de l'extrait:

La réaction du radical libre DPPH par un antioxydant peut être suivi par spectrophotométrie UV-visible de la marque « VASCO V-630K/C », en mesurant la diminution de l'absorbance à 517 nm provoquées par la présence des extraits phénoliques.

L'évaluation de l'activité antioxydante est réalisée comme suit : l'analyse de l'extrait permet d'évaluer l'activité antioxydante d'un échantillon. Elle consiste à mélanger des volumes croissants de l'échantillon (5, 10, 20, 30, 50, 60, 70, 80, 100, 120, 150, 200, 250, 300, 500, 700) µl avec d'éthanol et du DPPH, un radical libre stable. Le mélange est ensuite incubé à l'abri de la lumière pendant 30 min et son absorbance est mesurée à 517 nm. Plus l'activité antioxydante de l'échantillon est élevée, plus la quantité de DPPH est réduite et donc plus l'absorbance est faible.

4. Caractérisation physico-chimique des filmogènes :

4.1. Mesure de viscosité :

Cette méthode consiste de mesure la viscosité du produit en poise avec un viscosimètre Brookfield à 20-25°C.



Figure 3. 2: Viscosimètre (Brookfield)

4.2. Mesure de la densité :

Pour déterminer la densité de la peinture, on utilise la méthode du pycnomètre. Un pycnomètre métallique est rigoureusement nettoyé, rincé et séché à l'air sec avant d'être pesé. Ensuite, le pycnomètre est rempli de peinture maintenue à une température constante de 25°C. L'excédent de peinture est éliminé et le pycnomètre est fermé hermétiquement. Une nouvelle pesée du pycnomètre rempli est effectuée et la valeur obtenue est divisée par 100 ml, ce qui correspond au volume du pycnomètre.



Figure 3. 3: Pycnomètre

4.3. Détermination du pH :

Pour déterminer le pH de nos peintures ; on calibre le pH-mètre puis on nettoie l'électrode et le récipient de mesure avec de l'eau distillée. On homogénéise ensuite le produit à tester, on introduit un volume suffisant dans le récipient de mesure et on immerge l'électrode, on agite doucement notre produit et enfin on vérifie si l'indication du pH-mètre est stable à 22°C. Les mesures de pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre de marque « HANNA » utilisant des électrodes en verre.



Figure 3. 4: pH mètre « HANNA »

4.4. Mesure de l'extrait sec :

C'est le pourcentage massique de la matière solide dans l'échantillon après évaporation. On mesure une masse de 2 à 5g de notre peinture dans un couvercle puis on le met dans l'étuve à 150°C pendant 1h30min, après l'évaporation des composants liquide, on mesure l'extrait sec dans le couvercle.

On calcule l'extrait sec par la relation suivante :

$$ES_m = \frac{m_{sèche}}{m_{total}}$$

$m_{sèche}$: c'est la masse de couvercle + échantillon après séchage

m_{total} : c'est la masse de couvercle + échantillon avant séchage

4.5. Test de finesse :

C'est un instrument pour déterminer la taille des particules et la finesse de broyage de notre peinture. On place la jauge propre et sèche sur une surface plane, puis on verse à l'extrémité de graduation (0) une quantité de peinture suffisante, et à l'aide de la raclette tenu verticalement sur la surface de la jauge étaler la peinture dans la rainure jusqu'à dépasser la graduation (10). Pour finir on relève immédiatement la graduation où le produit a un aspect granuleux.

4.6. Le temps de séchage :

C'est nous permet de déterminer la durée de séchage à sec à l'aide d'un papier contraste.



Résultats et discussions

Après avoir exposé dans le chapitre précédent, le mode d'élaboration d'une peinture réfléchissante anti UV est présenté les modes opératoires des différents essais programmés pour la caractérisation de cette peinture, le présent chapitre sera consacré à la présentation des résultats et leur discussion.

1. Caractérisation physicochimique de peinture

Tableau 4. 1: Résultats de caractérisation de peinture

Caractérisation	Résultats obtenus	Les valeurs de norme ISO 9001
La densité	1,49	1,5 ($\pm 0,05$)
La viscosité (Tige 3 vitesse 2)	295 Pa.S	300 \pm 25 Pa.S
pH	8,45	8 < pH < 10
Taux d'extrait sec (%)	T _e = 59,13%	T _e = 60 (± 1)
Taux d'humidité (%)	T _h = 40,87%	T _h = 40 (± 1)
Test de finesse	60 μm	[50 – 100] μm

Les valeurs des résultats de la caractérisation de notre peinture confirment que notre formulation de peinture répond aux normes de la certifications ISO9001. Ce qui prouve que notre peinture peut être utiliser sans aucune réserve.

2. Caractérisation de l'extrait

2.1. Caractérisation par FT-IR :

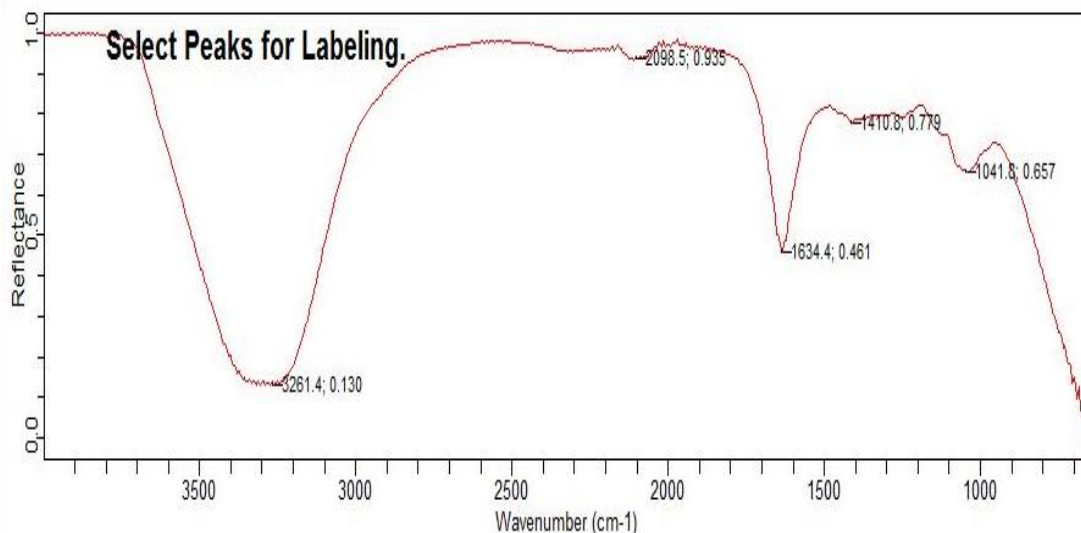


Figure 4. 1: Le spectre FTIR de l'extrait

La figure 4.1 présente le spectre FT-IR de l'extrait. Ce spectre représente plusieurs bandes d'absorption à 3261, 2098, 1634, 1410, 1041 cm^{-1} .

Pic large autour de 3261 cm^{-1} : Cette bande large est dû à la présence de **liaisons O-H étirées** provenant d'alcools, de phénols, d'acides carboxyliques ou d'eau. **Pic autour de 1634 cm^{-1} :** Ce pic peut être attribué à une **vibration de liaison C=O** d'un groupe amide (primaire ou secondaire) ou d'un groupe carbonyle (aldéhyde ou cétone). **Pic autour de 1410 cm^{-1} :** Ce pic peut être dû à une **déformation de liaison C-H** dans des groupes alkane (méthyle ou méthylène). **Pic autour de 1041 cm^{-1} :** Ce pic est moins intense et son attribution est plus incertaine. Il pourrait être dû à des vibrations d'autres liaisons C-O ou C-C. La bande située à **2098 cm^{-1}** dans un spectre infrarouge (IR) correspond généralement à une **vibration de liaison C=C conjuguée**.

Tous ces pics peuvent être attribués à la présence des métabolites secondaire tels que : polyphénols, flavonoïdes, alcaloïdes, terpénoïdes et les peptides dans l'extrait. Ces métabolites agissent comme des agents de stabilisation et de coiffage qui participent en outre à la réaction de réduction pour obtenir des nanoparticules sans danger sur l'environnement.

2.2. Caractérisation par UV-Vis

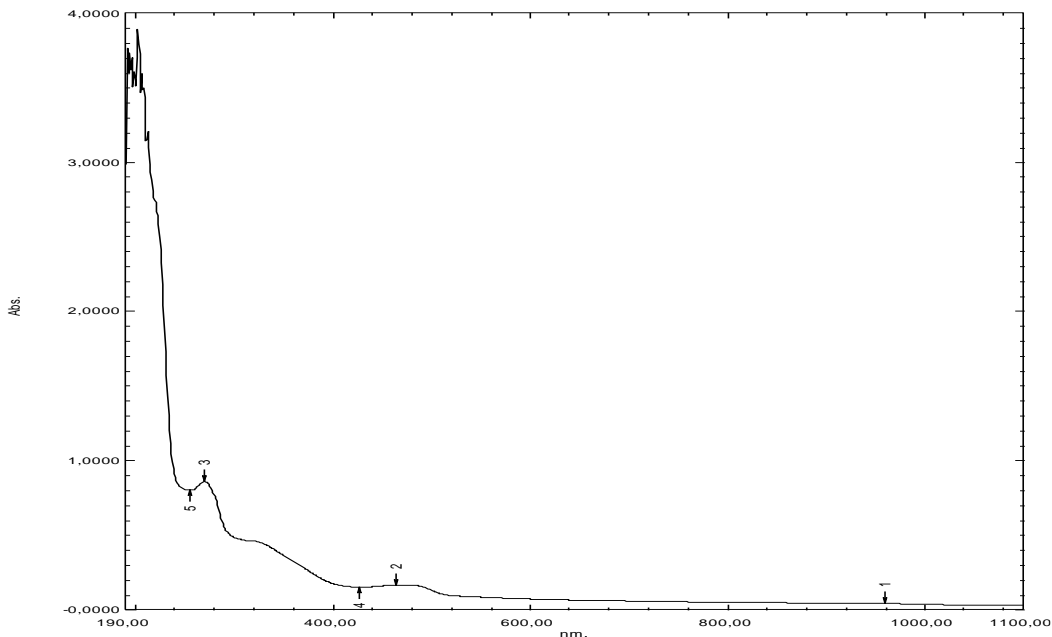


Figure 4. 2: Le spectre UV-vis pour l'extrait

Le spectre UV de l'extrait présente une absorption importante dans la région 200-250 nm. Cette absorption est due à la présence de chromophores dans l'extrait tels que des composés aromatiques flavonoïdes (d'anthocyanine et des molécules de chlorophylle) [1]. Les composés phénoliques sont les principaux responsables de l'activité d'absorption UV des pelures de figue de barbarie. L'extrait est également riche en flavonoïdes, qui sont un autre type de composé phénolique.

Des études ont démontré que l'augmentation de la concentration en eau dans les solvants d'extraction améliore le rendement d'extraction et la teneur en poly phénols et en flavonoïdes totaux ainsi que l'activité antioxydante [2].

2.3. Teneur en polyphénols totaux

Dans le but de déterminer la teneur totale des polyphénols de l'extrait un dosage a été effectué par la méthode colorimétrique de Folin-Ciocalteu par rapport à l'acide gallique.

Les résultats sont présentés dans la figure 4 et sont exprimés en microgramme équivalent d'acide gallique par milligramme d'extrait.

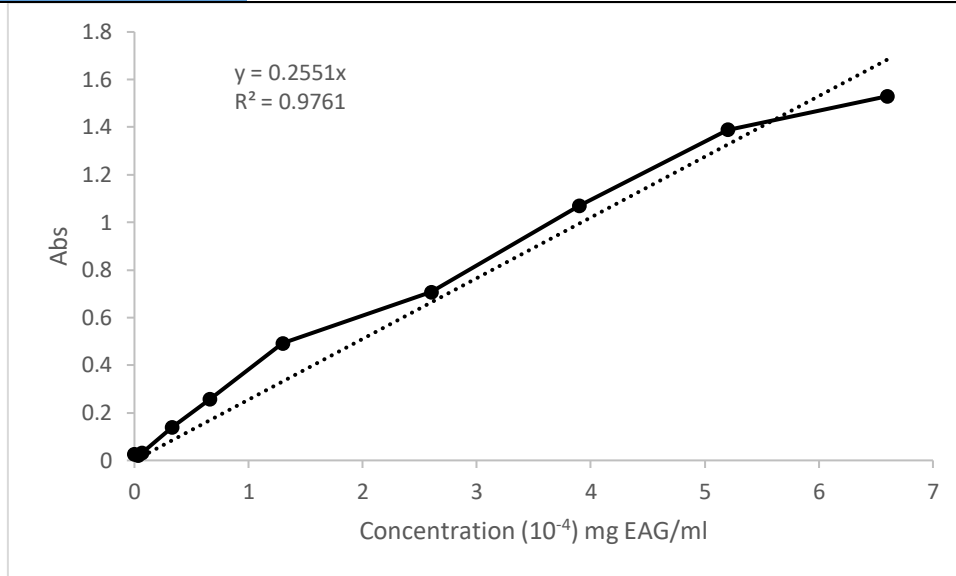


Figure 4. 3: La courbe d'étalonnage de l'acide gallique

L'équation de la courbe obtenue est la suivante :

$$\text{Abs} = 0,2551 * C$$

Abs = Absorbance de l'échantillon

C : la concentration de l'échantillon en mg équivalent d'acide gallique par mL d'échantillon.

Tableau 4. 2: Le contenu total en polyphénols dans l'extrait exprimées en mg équivalent d'acide gallique par gramme de la matière sèche (mg EAG/gMS)

Produits		Contenu total de composés phénoliques (mg EAG/gMS)
V Extrait 100 µl	Abs=1,37	0,11

Les résultats du dosage des polyphénols totaux ont été obtenus par extrapolation de l'absorbance des extraits sur la courbe d'étalonnage de l'acide gallique. Les résultats montrent que l'extrait à un volume de 100ml est riche en polyphénols avec une teneur de (0.11 (mg EAG/gMS) µg/mg).

2.4. L'activité antioxydante :

Le test DPPH est largement utilisé pour mesurer la capacité des antioxydants naturels à transférer les protons de l'hydrogène aux radicaux libres. Dans cette étude, l'activité antiradicalaire de l'extrait a été évalués en déterminant la concentration inhibitrice à 50% (CI50) ; par rapport à trois standards (BHA, BHT et vit C), Les résultats sont présentés au-dessous :

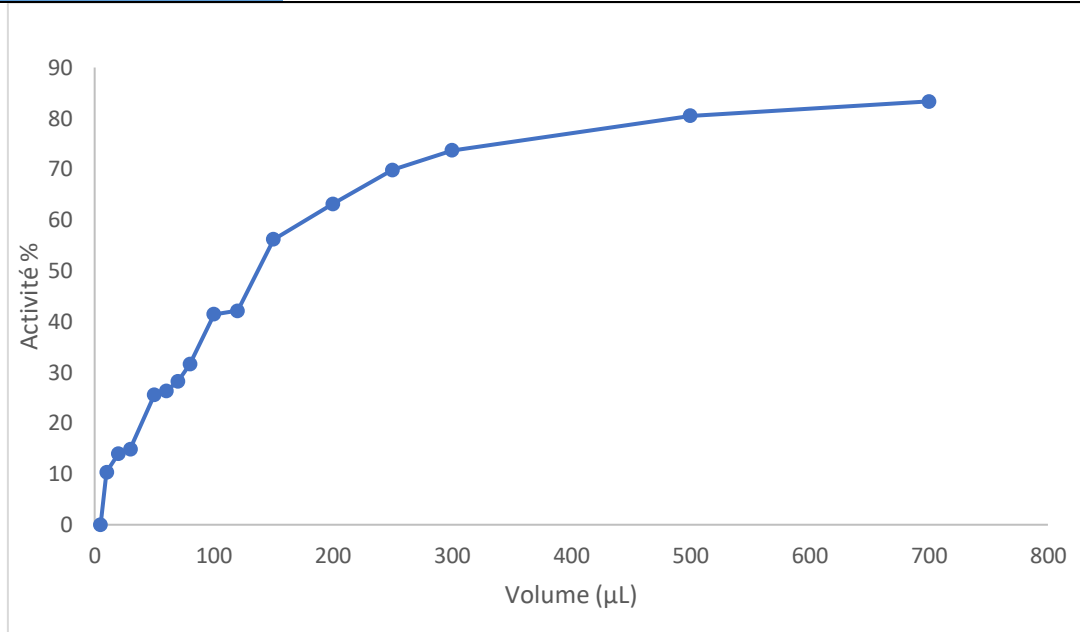


Figure 4.4: Pourcentage d'inhibition du DPPH en fonction de volume de l'extrait

Tableau 4. 3: Tableau de Valeurs des CI50 du test DPPH pour l'extrait, BHT, BHA et vit C

	Pelures de figue de barbaries	Les standards		
	Extrait	BHA	BHT	Vit C
IC50	0,03 mg/ml	0,003 mg/ml	0.009 mg/mg	0,0022 mg/ml

D'après les résultats obtenus on peut dire que les l'extrait présente une meilleure activité antioxydante (IC50 extrait = 0,03 mg/ml). Mais comparant aux références, elle est plus petite.

2.5. Les tests de pouvoir réflective :

2.5.1. Test sur un éternit :

Pour réaliser cette analyse avons utilisé deux tôles d'éternit la première peinte avec notre peinture et la deuxième tôle non peinte. Les mesures de température se faites pendant une durée de 120min.

Les résultats obtenus sont donnés dans la figure ci-dessous :

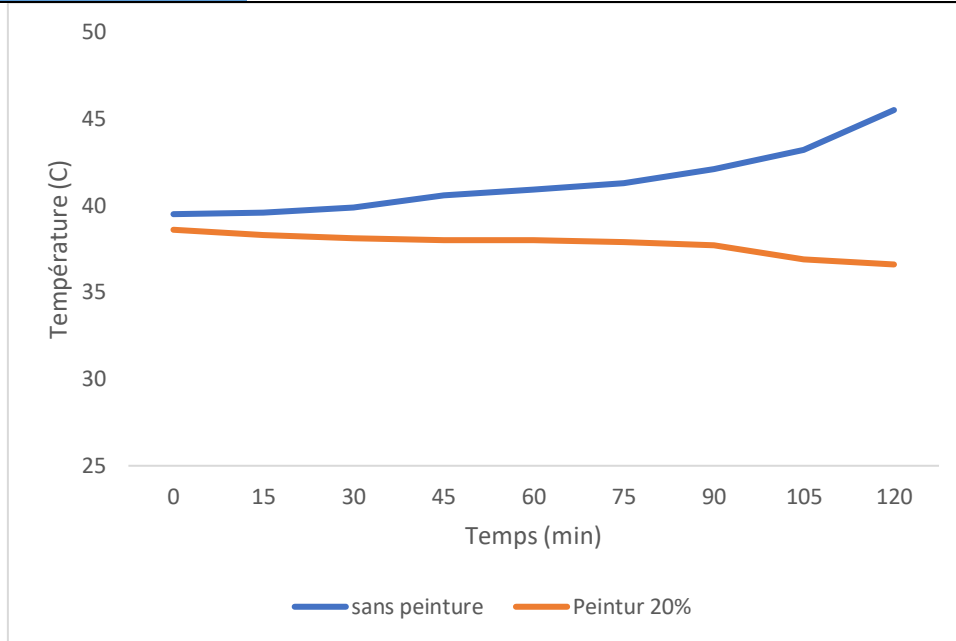


Figure 4. 5: Représentation la différence de températures sur une tôle d'éternit peintes avec une peinture réfléchissante et une tôle non peinte

La présence d'une peinture isolante permet de réduire la température de la tôle d'Eternit. Cela s'explique par le fait que la peinture isolante réfléchit une partie du rayonnement solaire, ce qui réduit la quantité de chaleur absorbée par la tôle.

L'efficacité de la peinture isolante est plus importante au cours de l'exposition au soleil. En effet, la peinture isolante empêche la tôle de se réchauffer rapidement.

2.5.2. Test sur le trottoir :

Pour réaliser cette analyse nous avons utilisé un trottoir dans la rue, nous l'avons réparti à des parties, ces dernières sont peintes avec notre peinture à différentes concentrations et une partie restée comme témoin. Les mesures de température se faites pendant une durée de 120min.

Les résultats obtenus sont exploités dans la figure ci-dessous :

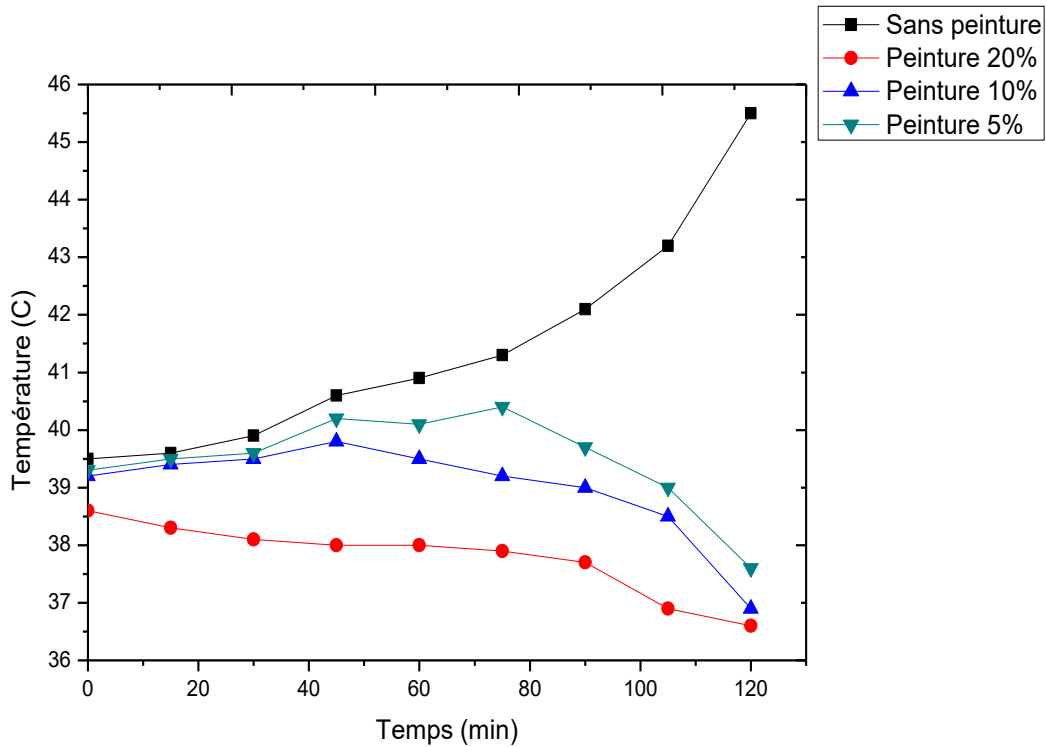
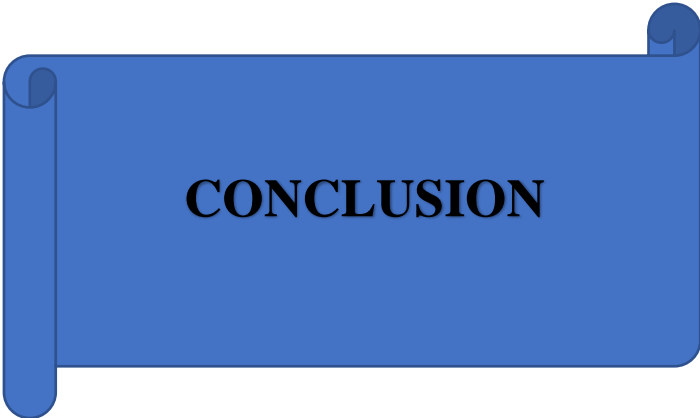


Figure 4.6: Représentation la différence de température sur un trottoir peintes avec une peinture réfléchissante avec différentes concentrations et un trottoir non peint

Les peintures isolantes contenant des pigments réfléchissent une partie du rayonnement solaire, ce qui réduit la quantité de chaleur absorbée par le trottoir. Plus le pourcentage de pigment est élevé, plus la réflexion est importante et donc plus la température du trottoir est basse. Cela s'explique par le fait que les pigments absorbent une partie du rayonnement solaire et en réfléchissent une autre partie.



Conclusion

Cette étude a été consacrée à l'élaboration d'une nouvelle formule de peinture biomimétique en se basant par un procédé de chimie verte pour la synthèse de notre principe actif.

L'activité antioxydante a été évaluée en utilisant la méthode de piégeage des radicaux 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (DPPH). La IC50 de l'extrait a été estimé de 0,03µg/mL. Ces résultats ont montré que l'extrait utilisé possède des propriétés antioxydantes comparables à celles de l'antioxydant standard, utilisé comme références (vitamine C, BHT et BHA). La teneur en polyphénols de l'extrait était de 0.11 mg EG (AMg MS).

Les caractérisations physicochimiques de notre peinture confirment que notre formulation de peinture répond aux normes de la certifications ISO 9001.

Ainsi que lorsque l'on compare des pièces peintes avec notre peinture à des pièces non peintes, la température était inférieure de 5 °C. ce qui prouve que notre peinture peut également économiser 10 % sur l'électricité de la climatisation, avec une période de récupération de 6 mois. Ces résultats confirment les bonnes performances et la rentabilité et les économies de coûts d'électricité de notre formulation par rapport à la peinture classique. Ce qui la rend plus utilisable que la peinture isolante pour l'isolation thermique et prix.

Référence :

INTRODUCTION :

- [1] Les matières colorantes au début du Paléolithique supérieur SALOMON HELENE année 2009
- [2] Formulation des peintures - Physico-chimie et matières pulvérulentes par Jean-Claude LAOUT Date de publication : 10 sept. 2005

CHAPITRE 1 :

- [1] Chimie et peintures artistiques ou fonctionnelles « la peinture un produit innovant et technologique.... Et pourtant : une des plus vieilles technologies de notre histoire » Carine LEFEVRE Coatings ,Research Institute
- [2] 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'énap)
- [3] – R.Perrin, J.P. Scharff, Chimie industrielle ; Dunod, Paris, 1999
- [4] <https://www.onip.com/types-de-peintures/> consulté le 24/02/24
- [5] COOL.ROOF / fiche technique cool roof
- [6] Étude du rafraîchissement passif de bâtiments commerciaux ou industriels Remon Lapisa sep 2016
- [7] ANONYME. Guide de réduction des COV pour les entreprises utilisatrices de peintures et vernis, 2006, pp 22,23
- [8] 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
- [9] 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'énap)
- [10] Encyclopédie Encarta Dorling Kindersley.
- [11] RODOLPHE LEBRETON, MICHEL ECUYER, THIERRY PORTAZ. Peintures en solvants : composition, risques toxicologique, mesure de prévention, INRS, ED 971, Paris 2005. PP. 1-20.
- [12] M. CHARRETON, M. FALCY, J. TRIOLET, R. LEBRETON. Peinture en phase aqueuse (oupeinture à l'eau) : composition, risques toxicologiques, mesures de prévention, INRS, Ed 955, Paris, France, 2005, p 4.

[13] T. D. E. Peinture and P. Bâtiment, *Travaux de peinture pour bâtiment*.

[14] « ISO 4618 :2014(fr), Peinture et vernis – Termes et définitions, »

[15] P. Measures and R. Methods, "Common buildin defects," [Online]. Available: <https://www.bca.gov.sg/Professionals/Iquas/gpgs/Painting/pcommondefects.pdf>.

CHAPITRE 2 :

[1] Chuchotezvous. (2014). Technologies Of Ancient Civilisations : The Lycurgus Cup. [Image en ligne]. (Consultée le 21 mai 2018)

[2] Jeff, H. (2008). The Mayans used their fabled Maya blue color in offerings, murals and pottery [Image en ligne].

[3] Chronologie. (2013)"Nanotechnologie : les découvreurs, COURRIER INTERNATIONAL PARIS." Courrier international. [En ligne]

Disponible: « <https://www.courreilinternational.com/article/2013/07/07nanotechnologie-les-decouvreurs> » nanConsultée le 28 mai 2018).

[4] : Ministère de l'écologie et du développement (MED) ,2006. Nanotechnologies et Nanoparticules quels dangers quels risques. p53.

[5] Taylor, D.A., Dust in the wind. Environ Health Perspect, 2002. 110(2): p. A80-7

[6] Buseck, P.R. and M. Pósfai, Airborne minerals and related aerosol particles: Effects on climate and the environment. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1999. 96(7): p. 3372- 3379.

[7] Buzea, C., I. Pacheco, and K. Robbie, Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. Biointerphases, 2007. 2(4): p. MR17-MR71.

[8] Pan, B. and B. Xing, Chapter Three - Manufactured Nanoparticles and their Sorption of Organic Chemicals, in Advances in Agronomy, L.S. Donald, Editor. 2010, Academic Press. p. 137-181.

[9] Garcia, M.A., Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. Journal of Physics D: Applied Physics, 2011. 44(28): p. 283001.

[10] Guillot, N., Propriétés optiques de nanoparticules métalliques et application aux nanocapteurs par exaltation de surface, 2012, Université Paris 13.

[11] NanoComposix. Gold Colloid. Available from: <http://www.nanocomposix.eu/>.

[12] Brayner, R., et al., ZnO Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Ecotoxicological Studies. Langmuir, 2010. 26(9): p. 6522-6528.

[13] Patzke, G.R., et al., Oxide Nanomaterials: Synthetic Developments, Mechanistic Studies, and Technological Innovations. Angewandte Chemie International Edition, 2011. 50(4): p. 826-859.

[14] Lewis, A.E., Review of metal sulphide precipitation. Hydrometallurgy, 2010. 104(2): p. 222- 234.

- [15] Smalley, R.E., Discovering the Fullerenes (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1997. 36(15): p. 1594-1601.
- [16] Mochalin, V.N., et al., The properties and applications of nanodiamonds. *Nat Nano*, 2012. 7(1): p. 11-23.
- [17] Ehrenfreund, P. and B.H. Foing, Fullerenes and Cosmic Carbon. *Science*, 2010. 329(5996): p. 1159-1160.
- [18] Institut-NEEL. Graphène. 2006; Available from: <http://neel.cnrs.fr>
- [19] Allouche, J., Synthesis of Organic and Bioorganic Nanoparticles: An Overview of the Preparation Methods, in *Nanomaterials: A Danger or a Promise?*, R. Brayner, F. Fiévet, and T. Coradin, Editors. 2013, Springer London. p. 27-74.
- [20] Rao, J.P. and K.E. Geckeler, Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control parameters. *Progress in Polymer Science*, 2011. 36(7): p. 887-913.
- [21] Mehnert, W. and K. Mäder, Solid lipid nanoparticles: Production, characterization and applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2012. 64: p. 83-101.
- [22] Neufeldt, S. Blinged-out fat blob nanotrucks for targeted drug delivery. 2011; Available from: <http://icanhasscience.com/>.
- [23] Astruc, D., E. Boisselier, and C. Ornelas, Dendrimers Designed for Functions: From Physical, Photophysical, and Supramolecular Properties to Applications in Sensing, Catalysis, Molecular Electronics, Photonics, and Nanomedicine. *Chemical Reviews*, 2010. 110(4): p. 1857-1959.
- [24] Grimsdale, A.C. and K. Müllen, *The Chemistry of Organic Nanomaterials*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005. 44(35): p. 5592-5629.
- [25] Krug, H.F. and P. Wick, *Nanotoxicology: An Interdisciplinary Challenge*. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011. 50(Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): p. 1260-1278.
- [26] Gaffet, E. (2006) « Les Nanomatériaux: effet sur la santé de l'homme et sur l'environnement » AFSSET, France , p 18.
- [27] Goesmann, H. and C. Feldmann, Nanoparticulate Functional Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010. 49(8): p. 1362-1395.
- [28] Faure, B., et al., Dispersion and surface functionalization of oxide nanoparticles for transparent photocatalytic and. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2013. 14(2): p. 023001.
- [29] Le Trequesser, Q., H. Sez nec, and M.-H. Delville, Functionalized nanomaterials: their use as contrast agents in bioimaging: mono- and multimodal approaches. *Nanotechnology Reviews*, 2013. 2(2) : p. 125-169.
- [30] Jacob, Z., Quantum plasmonics. *MRS Bull.*, 2012. 37(Copyright (C) 2013 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): p. 761-767.

- [31] Lavallard, P., Excitons in nanocrystals. *Journal of Crystal Growth*, 1998. 184–185(0): p. 352- 359.
- [32] Yadav, T.P., R.M. Yadav, and D.P. Singh, Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites. *Nanoscience and nanotechnology*, 2012. 2(3): p. 22-48.
- [33] Crooks. R .M, Zhao .M, Sun. L .I, Chechik .V and Yeung. L .K, (2001) « Dendrimer Encapsulated Metal Nanoparticles : Synthesis , Characterization , and Applications to Catalysis » *Accounts of Chemical Research* 34,181-190
- [34] Ealias.A.M, Saravanakumar.M. P, (2017) « A review on the classification, characterization,synthese of nanoparticles and their application » *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 263, 032019.
- [35] Nivesh Krishna.R , Gayathri.R, Vishnu .P, (2017) « Nanoparticles and Their Applications – A Review » *J. Pharm. Sci. & Res.* Vol. 9(1), 24-27 .
- [36] Wang .Z, Ruan. J, Cui. D, (2009) « Advances and prospect of nanotechnology in stem cells » *Nanoscale Res Lett* 4: 593-605.
- [37] Jiang, J., G. Oberdörster, and P. Biswas, Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies. *Journal of Nanoparticle Research*, 2009. 11(1): p. 77-89.
- [38] LA CHIMIE VERTE « les technologies de laboratoire- N 5 Juillet-Aout 2007 –19 ». Par Khalid Riffi Tamsamani (dép de chimie, fac des sciences, univ Abdelmalek Essaadi, Tétouane).
- [39] L'univers du peinture « Peinture isolante de confort thermique Theotherm »

CHAPITRE 4 :

- [1]Ganta D, Jara J, Villanueva R. Dye-sensitized solar cells using Aloe Vera and Cladode of Cactus extracts as natural sensitizers. *Chem Phys Lett* [Internet]. 2017;679:97–101. Disponible sur: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2017.04.094>.
- [2]Zieliński H, Kozłowska H. Antioxidant activity and total phenolics in selected cereal grains and their different morphological fractions. *J Agric Food Chem.* 2000;48(6):2008–16.