

## La colle à la caséine

**Votre travail de compte-rendu pour cette partie : Présenter par écrit le mode opératoire réalisé (car il n'est pas détaillé dans cet énoncé), répondre aux questions, expliquer les termes indiqués en italique gras. Il n'est pas interdit de construire vos réponses à l'aide de schémas...**

### Introduction

La caséine est la *protéine* principale du lait. Isolée, c'est une poudre blanche, amorphe, insoluble dans l'eau, les acides, l'éthanol et l'éther. Elle est soluble dans les solutions basiques en formant des caséinates.

On utilise la caséine comme protéine alimentaire tandis que les caséinates servent d'*émulsifiants* dans de nombreuses préparations culinaires ( plats cuisinés, sauces, potages, crèmes glacées, ...) mais aussi dans les industries de la colle et de la peinture, par exemple.

La colle à la caséine est utilisée dans la fabrication des bouchons de liège, dans l'élaboration du contreplaqué, dans les charpentes lamellées-collées, dans les cloisons « placoplatre- nid d'abeille carton », dans certains emballages alimentaires, etc.

### La séance de manipulations :

#### **1<sup>ère</sup> PARTIE : extraction de la caséine du lait**

##### Principe

Les *micelles* de caséine se déstructurent à  $\text{pH} = 4,6$  à  $20^\circ\text{C}$ . On observe alors le caillage du lait. Deux phases sont obtenues : d'un côté le caillé qui contient la caséine et les matières grasses, et de l'autre, le petit lait (lactosérum).

*Question 1 : Comment séparer la caséine des matières grasses et l'isoler à partir du caillé ?*

Information : la matière grasse est soluble dans les solvants organiques comme l'acétone, la caséine y est insoluble. On peut donc éliminer les lipides du caillé par dissolution dans l'acétone et ne garder que la caséine.

##### Instructions générales

- Réaliser l'extraction de la caséine contenue dans 100 mL de lait écrémé.
- Essorer et sécher le mieux possible la caséine extraite.
- Laisser la caséine obtenue dans un endroit sec pour séchage prolongé jusqu'à la séance suivante.

##### Indications

Les produits disponibles (en plus du lait) sont :

- une solution d'acide acétique à 10% en volume ;
- de l'acétone.

Il est conseillé de chauffer légèrement pour accélérer le caillage une fois le pH souhaité atteint.

Des dispositifs de filtration, des grandes feuilles de papier filtre et du papier pH sont disponibles.

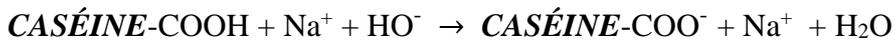
Attention à ne pas descendre trop en pH, nous cherchons juste à *déstructurer les micelles*, pas à casser, par *hydrolyse* acide, les molécules de caséine (lorsque l'on hydrolyse une protéine, on la coupe en morceaux de manière à retrouver les différents acides aminés qui la constituent).

##### Questions :

- 2- *Quelle structure particulière caractéristique du lait est liée à l'existence de micelles ?*
- 3- *Le pH de 4,6 correspond au point isoélectrique de la caséine. Quel est l'intérêt de se placer à cette valeur de pH ?*
- 4- *Quel est l'intérêt d'avoir utilisé de l'acétone ?*

## 2<sup>ème</sup> PARTIE : préparation de la colle à la caséine.

Il s'agit juste de transformer la caséine en caséinate de sodium selon la réaction :



Dans la formulation proposée aujourd'hui, nous fabriquerons plutôt un caséinate de calcium qui formera plus facilement un gel, c'est à dire un réseau solide au sein duquel le solvant est dispersé. Sur le matériau adhérent, la caséine mouille bien la surface. L'évaporation de l'eau du gel amènera la solidification de l'adhésif.

Mode opératoire :

- Dans un erlenmeyer sécurisé, introduire 5 g de caséine sèche réduite en poudre fine, 1,5 g d'hydroxyde de calcium  $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$  et 0,7 g de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$ .
- Ajouter 4 mL d'eau déminéralisée.
- Agiter jusqu'à obtention d'une pâte homogène.
- Faire un essai de collage de deux morceaux de carton.

Question :

5- Proposer une formule du caséinate de calcium.

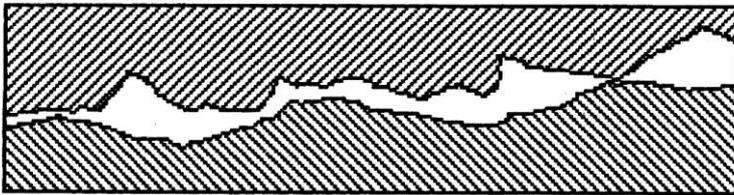
### Annexe 1 : Pourquoi la colle colle-t-elle ?

a) Principe

Quand deux *substrats* tiennent ensemble par des forces *interfaciales*, on dit qu'ils sont collés.

Même si macroscopiquement nous pouvons avoir une autre impression, la surface de contact entre deux parties que nous souhaitons faire adhérer est très faible.

En effet, sur une surface que l'on croit lisse, les irrégularités sont de l'ordre de 0,1  $\mu\text{m}$  de profondeur. Or, les interactions intermoléculaires que nous connaissons (forces de Van der Waals et liaisons hydrogène) ne sont effectives qu'à moins de 0,1 ou 0,2 nm !



surface de « contact » entre deux parties adhérentes

L'adhésif que l'on va étaler entre les deux parties à coller va être capable d'établir de nombreuses interactions attractives entre lui et les substrats, il constituera en quelque sorte un pont entre les deux parties.

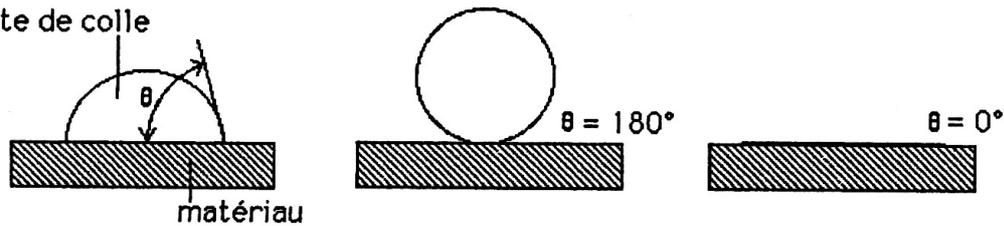
L'adhésif doit posséder trois propriétés essentielles :

- mouiller la surface ;
- se solidifier pour avoir une bonne résistance mécanique ;
- posséder assez de déformabilité pour supporter les tensions et contraintes.

### Le mouillage des surfaces à coller :

L'adhésif doit être liquide et il doit bien s'étaler, toutefois sans couler rapidement vers les bords du support sur lequel on le dépose. L'angle de contact  $\theta$  entre le solide et la goutte de liquide doit être faible.

goutte de colle



L'aspect de la goutte, c'est à dire la valeur de  $\theta$ , dépend de la nature et de la valeur des forces entre les phases solide (S) et liquide (L).

S'il y a répulsion (en fait il n'y a pas vraiment répulsion, il y a surtout que les interactions sont toutes attractives, mais n'ayant pas toutes la même intensité), le liquide se rassemble en sphère ( $\theta = 180^\circ$ ), car les interactions L-L sont beaucoup plus favorables que les interactions S-L.

S'il y a adhérence, le liquide s'étale, une partie des interfaces liquide/air et solide/air est remplacée par une interface solide/liquide plus favorable.

On peut raisonner avec le travail de cohésion  $W_a = \gamma_{LV} - \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$

Avec :  $\gamma_{LV}$  : tension interfaciale liquide / air ;

$\gamma_{SV}$  : tension interfaciale solide/air ;

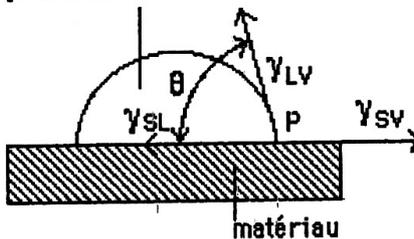
$\gamma_{SL}$  : tension interfaciale solide/ liquide.

Plus  $W_a$  est grand, meilleure est la cohésion.

*Le mot « tension » est ici à considérer avec le sens du mot « force » Un point de la goutte immobile pourra donner lieu à une relation de compensation entre ses trois valeurs de tension (voir figure ci-dessous).*

Au point P nous avons :  $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cdot \cos\theta$ .

goutte de colle



L'étalement sera maximum pour  $\cos \theta = 1$ .

(alors, les forces attractives L-S sont supérieures aux forces attractives L-L).

L'avantage du collage sur d'autres techniques d'assemblage (soudure, vissage, clouage, agrafage, couture, ...) est qu'il est léger et souple, que c'est une bonne barrière à l'humidité et à la corrosion, qu'il peut compenser des dilatations différentielles.

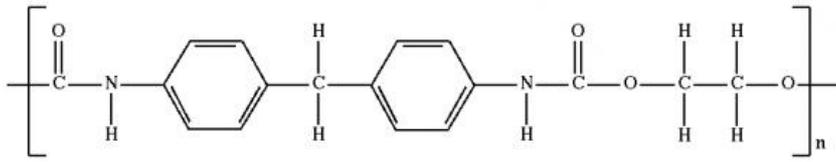
Son principal défaut : sa durée parfois limitée.

### b) Exemples de colles à mécanisme chimique

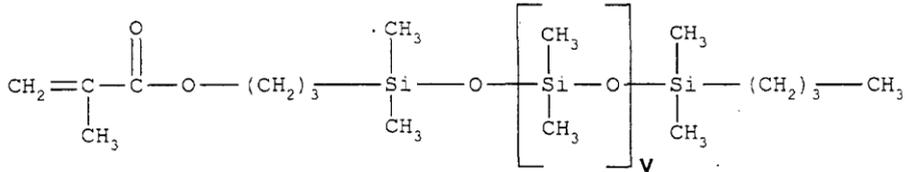
Les colles modernes sont des polymères dont les motifs contiennent un ou plusieurs groupes caractéristiques susceptibles de réaliser une interaction attractive (par exemple une liaison hydrogène). Le motif se répétant de nombreuses fois, c'est donc aussi le cas de l'interaction, ce qui a pour résultat macroscopique une adhésion forte entre le polymère (la colle) et le matériau sur lequel doit se réaliser l'adhésion.

- Colles qui durcissent grâce à l'humidité de l'air ambiant (bien pour coller les petites surfaces de métaux, matières plastiques ou élastomères) :

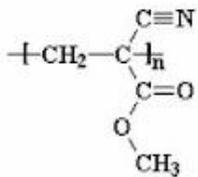
*Polyuréthanes :*



*polysiloxanes (colles et joints silicones) :*



Polylesters de l'acide cyanoacrylique (le plus célèbre étant le polycyanoacrylate de méthyle)



- Colles radiosensibles (qui durcissent sous exposition à par exemple une radiation UV), un des deux éléments à assembler doit donc être transparent aux rayonnements (bien pour coller verres, céramiques, métaux et matières plastiques, très utilisés en chirurgie dentaire) :

*Polylesters et polyuréthanes à doubles liaisons*

- Adhésifs anaérobies (souvent à base de di-acrylate), qui durcissent par effet catalytique au contact des métaux en absence d'oxygène ou d'air (on doit donc appuyer fortement sur la zone à coller). Ils conviennent donc parfaitement au collage des... métaux :
- Colles formées par mélange de deux composants, une résine et un durcisseur (industries aéronautique, métallurgique, collages de métaux, de céramiques, de plastiques, ...) :

*Résines époxydes, acryliques, polyester*

## Annexe 2

*Diversification : Les colles à la caséine  
Par jp Pellegrin, samedi 5 novembre 2005*

Hormis les colles d'os, de peau ou de nerf qui nécessitent une préparation au bain-marie assez délicate, on trouve actuellement sur le marché un certain nombre de colles à bois de différentes natures :

Acétate de polyvinyle (PVA) ou "colle blanche"  
Polyuréthane  
Epoxy  
Urée-formol  
Mélamine-formol

Toutes ces colles sans exception contiennent des composés toxiques : éthers de glycols et conservateurs (souvent des isothiazolinones) pour la PVA, isocyanates pour la polyuréthane, Bisphénol pour l'époxy et formaldéhyde pour les deux autres. Aucune n'est donc respectueuse de la santé et de l'environnement.

Il existe pourtant une solution avec les colles à la caséine. Elle existait depuis le Moyen Age (la "colle de fromage" des bâtisseurs de cathédrales) et ont largement fait leur preuve dans la construction des avions en bois jusque dans les années 70. Les premières charpentes en lamellé-collé, installées en suisse au début du siècle dernier, sont toujours en place !

En terme de performance, ces colles à la caséine se situent entre les urées-formol et les mélamine-formol, c'est à dire très au-dessus de la colle blanche classique de menuiserie. Le seul reproche que l'on peut leur faire est une mauvaise tenue en milieu extérieur soumis aux intempéries.

Alors pourquoi ont-elles quasiment disparues ? Pour des raisons économiques tout d'abord, l'urée et le formol coûtant 4 à 5 fois moins cher qu'une bonne caséine. Pour des raisons pratiques ensuite : la colle à la caséine était livrée en poudre à laquelle il faut rajouter de l'eau. Le marketing a vanté les mérites de la colle toute prête livrée en tube ou en flacon et il a gagné ! Le consommateur y a gagné des conservateurs, des éthers glycoliques et une durée de vie limitée !

Il reste quelques fabricants de colle à la caséine, mais les formulations sont adaptées à des emplois spécifiques comme le collage des étiquettes sur des produits froids ou l'enduction de papiers spéciaux. Le rare fabricant qui continue à faire une colle pour le bois a hélas inclus dans sa formulation des composés toxiques (fluorures).

Le produit :

Après avoir testé de nombreuses formulations, trois sont en cours de test final avant une sélection définitive. Elles sont toutes basées sur des recettes éprouvées, comprenant une très forte proportion de caséine pure, auxquelles ont été enlevés les composés toxiques ou supposés tels. La différence entre les trois tient aux différents produits de remplacement qui ne doivent pas altérer la performance finale.

Cette colle sera commercialisée en poudre, sous petit conditionnement en emballage papier, et devrait être la SEULE colle structurale réellement 100% sans produit toxique.

### **Annexe 3: la galalithe**

La galalithe, mélange de caséine et de formol, aussi appelée pierre de lait, est dure et soyeuse et se travaille manuellement. Elle ne se moule pas, elle se présente en plaques de différentes épaisseurs, en bâtons, ou en tubes. Elle requiert un travail de polissage mécanique ou manuel pour arriver à un aspect brillant. De plus, il s'agit d'un polymère biodégradable qui fut beaucoup utilisée dans les années 1920/1930 pour réaliser des bijoux.

**La toxicité du formol (méthanal) étant avérée et le principe d'obtention d'objets en galalithe reposant entre autres sur le principe de l'évaporation du formol une fois l'objet modelé, on se trouve confronté à un énorme problème de sécurité.**

Nous pouvons toutefois tenter de fabriquer un objet rigide à partir de caséine selon un procédé dit « à sec » : Récupérer un peu de caséine en poudre, verser dessus un tout petit peu d'eau et homogénéiser de manière à obtenir une pâte bien épaisse (pas trop d'eau, donc, attention).

Donner à la pâte la forme voulue et l'envoyer au séchage...

Un fois séché, l'objet peut être poli afin d'être rendu plus brillant.