THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Sciences des Agroressources

Présentée et soutenue par :

Mme CÉCILE BORIES

le jeudi 29 janvier 2015

Titre :

ETUDE DES CARACTERISTIQUES D'UN "POROGENE" D'ORIGINE BIOSOURCEE ET MECANISMES MIS EN OEUVRE POUR L'OBTENTION D'UNE BRIQUE DE CONSTRUCTION MICRO POREUSE A HAUTE PERFORMANCE THERMIQUE ET MECANIQUE

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (L.C.A.)

Directeur(s) de Thèse :

M. GERARD VILAREM

MME EMELINE VEDRENNE

Rapporteurs :

Mme CATHERINE VIEILLESCAZES, UNIVERSITE D'AVIGNON

M. OLIVIER ETERRADOSSI, ECOLE DES MINES D'ALES

Membre(s) du jury :

M. BERNARD PERRIN, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Président

M. GERARD VILAREM, INP TOULOUSE, Membre

M. JOSÉ MARTINEZ, IRSTEA, Membre

Mme EMELINE VEDRENNE, INP TOULOUSE, Membre

SOMMAIRE

SOMMAIRE i

REMERCIEMENTS vii

LISTE DES ABREVIATIONS xi

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART – MATERIAUX ISOLANTS ET BRIQUES POROSEES 7

1. L'ISOLATION THERMIQUE DES BATIMENTS 11

1.1. LES PHENOMENES DE TRANSFERTS THERMIQUES 11
1.1.1. LA CONDUCTION 11
1.1.2. LA CONVECTION 12
1.1.3. LE RAYONNEMENT 12
1.2. LES GRANDEURS CARACTERISTIQUES DE MESURE DE L'ISOLATION THERMIQUE 12
1.2.1. LA CONDUCTIVITE THERMIQUE 12
1.2.2. LA RESISTANCE THERMIQUE 13
1.3. LA REGLEMENTATION THERMIQUE 13
1.3.1. LA REGLEMENTATION THERMIQUE RT 2012 13
1.3.2. LA REGLEMENTATION THERMIQUE RT 2020 14

2. LES MATERIAUX ISOLANTS 15

2.1. MATERIAUX ISOLANTS ISSUS DE RESSOURCES RENOUVELABLES 15
2.1.1. MATERIAUX ISOLANTS D'ORIGINE VEGETALE 15
2.1.2. MATERIAUX ISOLANTS D'ORIGINE ANIMALE 18
2.1.3. MATERIAUX ISOLANTS ISSUS DU RECYCLAGE 20
2.2. MATERIAUX ISOLANTS SYNTHETIQUES 20
2.3. MATERIAUX ISOLANTS ISSUS DE RESSOURCES MINERALES 22

3. LES BRIQUES DE TERRE CUITE AVEC ADDITIFS POROGENES 24

3.1. LA BRIQUE DE TERRE CUITE 24
3.1.1. EXTRACTION DES MATIERES PREMIERES 24
3.1.2. PREPARATION DE LA PATE 25
3.1.3. FAÇONNAGE 25
3.1.4. SECHAGE 26
3.1.5. CUISSON 27
3.2. AGENTS POROGENES DECRITS DANS LA LITTERATURE : PRESENTATION ET UTILISATION 28

3.2.1. ADDITIFS ISSUS DE RESSOURCES RENOUVELABLES 29
3.2.2. AGENTS POROGENES ISSUS DE RESSOURCES MINERALES 31
3.2.3. PREPARATION DES BRIQUES DE TERRE CUITE POROSEES 32
3.3. PROPRIETES DES BRIQUES DE TERRE CUITE POROSEES 35
3.3.1. PROPRIETES PHYSIQUES 35
3.3.1.1. RETRAIT LINEAIRE 35
3.3.1.2. PERTE AU FEU 37
3.3.1.3. POROSITE APPARENTE OU POROSITE ACCESSIBLE A L'EAU 38
3.3.1.4. MASSE VOLUMIQUE APPARENTE 40
3.3.1.5. ABSORPTION D'EAU 42
3.3.2. PROPRIETES MECANIQUES 44
3.3.3. PERFORMANCE THERMIQUE 46

4. L'ANALYSE DE CYCLE DE VIE (ACV) 48

4.1. DEFINITION 48
4.2. METHODOLOGIE 49
4.2.1. DEFINITION DES OBJECTIFS ET CHAMP DE L'ETUDE 50
4.2.2. INVENTAIRE DU CYCLE DE VIE 51
4.2.2.1. INVENTAIRE DE PRODUCTION 51
4.2.2.2. DONNEES D'EMISSION ET D'EXTRACTION 51
4.2.2.3. RESULTATS DE L'INVENTAIRE 52
4.2.3. EVALUATION DES IMPACTS 52
4.2.3.1. CLASSIFICATION DES IMPACTS ET DES DOMMAGES 52
4.2.3.2. CARACTERISATION INTERMEDIAIRE 53
4.2.3.3. CARACTERISATION DES DOMMAGES 53
4.2.3.4. ETAPES OPTIONNELLES : NORMALISATION, REGROUPEMENT ET PONDERATION 54
4.2.4. INTERPRETATION DES RESULTATS 54
4.2.4.1. ANALYSE DE LA QUALITE DES DONNEES 54
4.2.4.2. METHODE STATISTIQUE DE MONTE-CARLO 56

5. ANALYSE DE CYCLE DE VIE DU BATIMENT – ETAT DE L'ART 58

5.1. HISTORIQUE 58
5.2. NORMATIF 58
5.3. ACV DES MATERIAUX DE CONSTRUCTION 59

6. SYNTHESE 62

CHAPITRE 2 : BRIQUES POROSEES A BASE D'ADDITIFS BIOSOURCES BRUTS 63

PARTIE A : MATIERES PREMIERES ET CARACTERISATIONS 67

1. L'ARGILE 67

1.1. LE MINERAL ARGILE 67
1.2. LA ROCHE ARGILEUSE 69
1.2.1. COMPOSITION CHIMIQUE 69
1.2.2. COMPOSITION MINERALOGIQUE 70
1.2.3. OBSERVATION DE LA MORPHOLOGIE DE L'ARGILE 71
1.2.4. COMPORTEMENT THERMIQUE 71

2. LES MATIERES VEGETALES 73

2.1. GENERALITES 73
2.1.1. LA PAILLE DE BLE 73
2.1.2. LE TOURTEAU DE TOURNESOL 74
2.1.3. LA FARINE DE NOYAUX D'OLIVE 77
2.2. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES 78
2.3. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES 82
2.3.1. OBSERVATIONS – FORME DES PARTICULES VEGETALES 82
2.3.2. REPARTITION GRANULOMETRIQUE DES PARTICULES VEGETALES 83
2.3.3. DENSITE DES PARTICULES VEGETALES 85
2.3.4. AFFINITE DES PARTICULES VEGETALES POUR L'EAU 85
2.3.5. COMPORTEMENT THERMIQUE DES MATIERES VEGETALES 87

3. SYNTHESE 89

PARTIE B : DEVELOPPEMENT DE BRIQUES POROSEES A BASE D'ADDITIFS VEGETAUX BRUTS 91

1. ESSAIS D'EXTRUSION PRELIMINAIRES – CAMPAGNE 1 91

1.1. PROPRIETES PHYSIQUES – CAMPAGNE 1 92
1.2. PROPRIETES MECANIQUES ET THERMIQUES - CAMPAGNE 1 95

2. CAMPAGNES D'EXTRUSION INTERMEDIAIRES 97

2.1. CAMPAGNE A – IMPACT DU TAUX DE SABLE 97
2.2. CAMPAGNE B – IMPACT DE LA GRANULOMETRIE DE LA MATIERE VEGETALE 98
2.3. CAMPAGNE C – IMPACT DU TAUX D'INCORPORATION DE LA MATIERE VEGETALE 99

3. CAMPAGNE D'EXTRUSION FINALE 101

3.1. ECHANTILLONS A BASE DE PAILLE DE BLE < 0,5 MM 101
3.2. ECHANTILLONS A BASE DE FARINE DE NOYAUX D'OLIVE 103

4. SYNTHESE 106

CHAPITRE 3 : ECHANTILLONS DE TERRE CUITE POROSES A BASE D'ADDITIFS BIOSOURCES MODIFIES 109

PARTIE A : MODIFICATION DES AGENTS POROGENES 113

1. MODIFICATION DES MATIERES VEGETALES PAR IMPREGNATION 113

1.1. PRETRAITEMENTS DE LA MATIERE VEGETALE 113
1.2. IMPREGNATION – FIXATION DU CARBONATE SUR LA MATIERE VEGETALE 114
1.2.1. ETUDE PRELIMINAIRE DE FAISABILITE DE L'IMPREGNATION 114
1.2.2. DETERMINATION DU TEMPS D'IMPREGNATION 115
1.2.3. ETUDE DE LA STABILITE DE L'IMPREGNATION DE LA BIOMASSE PAR FONCTION CARBONATE 116
1.3. SYNTHESE 117

2. FIXATION DES CARBONATES ET ESTERS PAR GREFFAGE A LA MATIERE VEGETALE 118

2.1. PLAN EXPERIMENTAL 118
2.2. UTILISATION D'AGENTS DE CARBONATATION DE REFERENCE 118
2.2.1. UN MODELE : LA CELLULOSE 118
2.2.2. PRESENTATION DE LA REACTION MODELE ADAPTEE DES TRAVAUX DE BARKER *ET AL.* (1971) 119
2.2.3. OPTIMISATION DES PARAMETRES DE REACTION 122
2.2.4. TRANSFERT SUR PAILLE DE BLE 128
2.3. UTILISATION D'AGENTS DE CARBONATATION PLUS RESPECTUEUX DE L'ENVIRONNEMENT 130
2.4. ALTERNATIVES POUR PRODUIRE DU DIOXYDE DE CARBONE : FORMATION D'ESTERS 134
2.5. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES MATIERES VEGETALES APRES GREFFAGE 136
2.5.1. AFFINITE A L'EAU : MESURE DE L'ANGLE DE GOUTTE 136
2.5.2. COMPORTEMENT THERMIQUE DES MATIERES VEGETALES 137

3. SYNTHESE 139

PARTIE B : DEVELOPPEMENT D'ECHANTILLONS DE TERRE CUITE POROSES A BASE D'ADDITIFS BIOSOURCES MODIFIES 141

1. FORMULATIONS BRUTES – UN SEUL AGENT POROSANT 141

1.1. PROPRIETES PHYSIQUES – FORMULATIONS BRUTES 142
1.2. PROPRIETES MECANIQUES ET THERMIQUES – FORMULATIONS BRUTES 146

2. FORMULATIONS COMBINEES 148

2.1. ECHANTILLONS A BASE DE PAILLE DE BLE < 0,5MM 148
2.2. ECHANTILLONS A BASE DE FARINE DE NOYAUX D'OLIVE 149

3. SYNTHESE 151

CHAPITRE 4 : IMPACT ENVIRONNEMENTAL DES PLAQUETTES POROSEES – ANALYSE DE CYCLE DE VIE 153

1. DEFINITION DES OBJECTIFS ET DU CHAMP DE L'ETUDE 155

1.1. OBJECTIFS 155
1.2. CHAMPS DE L'ETUDE 155
1.2.1. FONCTION DU SYSTEME ET UNITE FONCTIONNELLE 155
1.2.2. FRONTIERES DU SYSTEME 156
1.2.3. HYPOTHESES INITIALES 156
1.2.4. SCENARIOS ETUDIES 156
1.2.5. FLUX DE REFERENCE 158
1.2.6. DEMARCHE DE L'ETUDE 159

2. INVENTAIRE DU CYCLE DE VIE 160

2.1. DESCRIPTION DU CYCLE DE VIE ET DES FLUX ASSOCIES 160
2.2. RECUEIL DES DONNEES 161
2.2.1. MELANGE ARGILEUX 161
2.2.2. PAILLE DE BLE 161
2.2.3. FARINE DE NOYAUX D'OLIVE 161
2.2.4. ADJUVANTS DE SYNTHESE 161
2.3. ANALYSE DE LA QUALITE DES DONNEES 163

3. EVALUATION DES IMPACTS : RESULTATS ET INTERPRETATION 165

3.1. METHODE UTILISEE POUR L'EVALUATION DES IMPACTS 165
3.2. COMPARAISON GENERALE DES SCENARIOS 167
3.3. ANALYSE D'INCERTITUDES 170
3.4. ECO-CONCEPTION : ETUDE DES IMPACTS DU SCENARIO PB 171
3.3. SYNTHESE INTERMEDIAIRE 172

4. ETUDE DE SENSIBILITE 174

4.1. SENSIBILITE A L'UNITE FONCTIONNELLE CHOISIE 174
4.2. SENSIBILITE A LA METHODE D'EVALUATION EMPLOYEE 178
4.3. SENSIBILITE A L'ALLOCATION ASSOCIEE A LA MATIERE VEGETALE 180

5. SYNTHESE 182

CONCLUSION GENERALE 183

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 191

PRODUCTION SCIENTIFIQUE 205

PARTIE EXPERIMENTALE 207

ANNEXES 233

ANNEXE III-1 233
ANNEXE IV-1 237
ANNEXE IV-2 243
ANNEXE IV-3 247
ANNEXE PE-1 251

REMERCIEMENTS

A travers ces quelques mots, je souhaiterais remercier toutes les personnes qui m'ont accompagnée durant ce périple de trois ans et ont contribué de près ou de loin à son bon déroulement.

Je tiens tout d'abord à remercier Carlos VACA GARCIA, directeur du Laboratoire de Chimie Agro-industrielle, pour m'avoir accueillie au sein de son unité. Merci pour tous vos conseils aiguisés tout au long de ces trois ans.

Je souhaiterais ensuite remercier l'ensemble des membres de mon jury de thèse pour leur regard critique sur mon travail. Merci Bernard PERRIN d'avoir accepté de présider mon jury, ce fut un honneur pour moi après ces trois ans de collaboration avec le LMDC. Merci à mes rapporteurs, Olivier ETERRADOSSI et Catherine VIEILLESCAZES, pour leurs remarques précises et leur vision plus « matériau » de mes travaux. Merci également à José MARTINEZ d'avoir accepté de participer à ce jury et pour nos discussions au cours de la soutenance.

Je voudrais adresser mes plus sincères remerciements à mes directeurs de thèse, Gérard VILAREM et Emeline VEDRENNE. Merci de m'avoir toujours fait confiance et soutenue malgré les aléas rencontrés au cours de ces trois ans. Merci pour votre écoute, votre disponibilité, votre bonne humeur et votre gentillesse. Cela a été un réel plaisir de travailler à vos côtés pendant ces années.

Je souhaiterais également remercier ma responsable industrielle, chez ARTERRRIS INNOVATION, Anne PAULHE-MASSOL. Merci de m'avoir accueillie pendant les fermetures du laboratoire, pour vos remarques et vos encouragements tout au long de ma thèse. Merci pour votre gentillesse ainsi que votre aide constante. Ce partenariat industriel a vraiment été un plus pour moi.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des personnes impliquées dans ce projet BIOCLAY (notre partenaire industriel TERREAL avec un merci tout particulier pour Fred et Seb pour leur aide expérimentale constante ainsi que les deux laboratoires LMDC et RAPSODEE avec qui nous avons collaboré). Merci également à Eric WEILAND pour sa participation à mon jury.

Cette thèse en partenariat n'aurait pas eu la même saveur sans ma co-thésarde préférée Laila. Merci pour tout : pour ton aide permanente, ton soutien, les papotages autour de la machine à café du LMDC ou pendant nos trajets au CRED (même quand on n'a pas de batterie pour y aller ^^). Courage et donne tout pour la fin !

Une thèse au LCA ne serait pas la même sans toutes les personnes qui m'ont accompagnée durant cette thèse.

Je tiens tout d'abord à remercier Caroline SABLAYROLLES pour m'avoir énormément aidée dans toute la partie ACV. Merci à toi d'avoir participé à ce projet, merci d'avoir co-encadrée mon stagiaire ACV Benjamin DOUALLE [d'ailleurs, merci sincèrement à toi pour ton travail ! je te souhaite le meilleur pour ta thèse], merci pour ton enthousiasme, ta gentillesse mais également ton exigence dans la réalisation de ce chapitre. J'ai beaucoup appris sur ce domaine qui m'était complètement inconnu !

Merci à Didier, Emmanuelle (Maman Manue^^) et Ingrid (et maintenant Romain le petit nouveau) pour leur aide logistique à toute épreuve. Merci à Anne pour m'avoir formée à toutes les manips de caractérisation végétale quand je suis arrivée au laboratoire, merci pour ta patience ! Merci à Laure et Muriel pour votre aide précieuse en analytique et votre disponibilité dès que j'étais en panique sur l'appareil ! Merci aux deux râleurs Tonton Eric et Papa Jérôme pour toujours répondre à mes questions plus ou moins bêtes, pour votre aide sur ma petite boudineuse (et faire que mes plaquettes ne soient plus tordues !!). Merci Jérôme pour ton aide en orga ! (Avant d'oublier, merci également à Yannick du CIRIMAT et Yannick du LCC pour m'avoir aidé sur le MEB ou en RMN du solide). Merci aux Tarbais (Philippe, Laurent) : les séjours broyage ont été beaucoup plus sympa en votre compagnie !

Un petit aparté pour remercier également les différentes équipes avec lesquelles j'ai pu enseigner au cours de ma thèse. Merci à Anne CALMON de m'avoir donné cette chance d'enseigner à Purpan. Merci également aux équipes de l'ENSIACET, que ce soit Françoise SYLVESTRE qui a retenu ma candidature pour faire des vacations pendant 2 ans ou directement les personnes avec lesquelles j'ai pu travailler chez les GC ou les CH (Yolande, Berthe, Anne, Hélène, Manue, Ingrid, Jean-François, Valérie, Claire, Florence, Jérome (x2), Jérémy).

Ces trois années passées dans ces murs m'ont permis de faire de belles rencontres conduisant à de belles amitiés aussi bien chez les thésards, chez les permanents ou les moins permanents.

<u>*Les anciens*</u> : Alla qui m'a accueillie comme une maman au bureau, Golnaz (ma Goldinette, merci d'être encore là pour moi !), Anaïs, Maman Manon, Tian Ming, Guillaume B ... C'est toujours un plaisir de vous revoir en dehors du labo !

<u>*Les actuels*</u> qui vont soutenir dans plus ou moins longtemps – ou viennent de soutenir :

* un gros gros gros merci à mes collègues de bureau pour m'avoir supportée *(et que j'ai pas trop mal supporté aussi !)* : Bastien, Benjamin et Assad. Docteur Bastouille (félicitations encore !!), merci d'avoir animé mon Mac malencontreusement resté ouvert de magnifiques fonds d'écran et images insérées dans mes chapitres ; ton pain à l'huile

me manquera ! Mister Ben (ah ouais ?!), merci d'avoir été mon consanguin préféré, ma main gauche... Fais bien attention à ton stock de protéines, ton compteur de Miles est toujours ouvert ! Papa Mogni, alias Dark Vador, merci pour ton sourire et ta bonne humeur communicative et merci d'avoir été la cerise sur ma salsa ! Merci aussi à Hien, la plus nouvelle de ce bureau de fou ! Courage sur la fin, donnez tout et zermatez bien ! Gonna miss u guys !

* un aussi gros merci aux anciens exilés du 4eme étage avec qui tout a commencé : JB, Natalia et Sabina. JB, A7ien GC 2011, merci pour tes beaux dessins sur mon mur et ta patience à la coinche, je vais finir par y arriver ! Nati, merci pour tout : les papotages, les soirées salsa, les restos ... La liste est longue ! Merci et hasto pronto en Colombia ! Sabi, merci pour ta gentillesse, tes bons petits plats libanais !! Le partage de la paillasse au labo noir a été un plaisir ! Et promis, un jour le Houmous vaincra !

* une grande pensée à ceux qui ont échappé à ces deux bureaux : Alice, Jérémy, Cédric, Pablo, Thibault, Matthieu, Winda, Mathilde... Alyce, ma petite Balmanaise, merci pour tout : la relecture, les moments potins à la pause, le congrès parisien avec de nombreuses virées touristiques (Hema, Bird on the wire ...). Comment est-ce que je vais trouver des idées pour dépenser mes sous sans toi ? ^^ Jerem, ou Joey, merci pour tes relectures, ton aide en TP, les soirées pizza/coinche avec ta voisine qui gueule... Promis si tu te refais opérer j'arriverai à l'heure ! Cédric, mon idole en synthèse orga, merci d'avoir géré tous mes soucis de manips, de RMN !

Courage à tous pour cette dernière ligne droite !

Merci aussi aux permanents qui ont égayé mes journées : Marine (tkt on va les gagner ces concours et au pire on MademoiselleViolettera), Mike (qui est passé de l'autre côté de la force des thésards, on va gagner un jour un tournoi je le sens !), Jeff, Eric, Jérome ... Merci également à Sophie de me faire confiance pour la suite !

Les petits nouveaux (que je plains d'avance pour les 2 prochaines années) : Marian (la future reine de la salsa), Evelien (un jour on ira à Werchter, quand j'arriverai à le prononcer ^^), Nydia (nena, sigue cantando !! ECOBIOFOR vaincra !), Sarah (la digne relève A7ienne, merci pour tout !! #ettktj'aipleindestockd'argilepourfairedelapoterie).

Je tiens également à remercier mes amis qui ont toujours été présents pendant ces 3 ans et qui ont bien contribué à me vider la tête : Elo, Alex, Laura, Nico, Clem, Matt, Flo, Cycy mon petit radis, Maud, et tous les autres sans qui ces années, celles d'avant et celles d'après ne seraient pas aussi belles !

Un grand merci également à ma famille pour m'avoir toujours soutenue dans tout ce que j'entreprenais et encouragée sans faille. Merci tout simplement du fond du cœur !

LISTE DES ABREVIATIONS

1-BuOH	Butanol
AA	Anhydride acétique
ACV	Analyse de Cycle de Vie
ADF	*Acid Detergent Fiber*
AE	Absorption d'Eau
AFGC	Association Française de Génie Civil
AGU	Unité anhydroglucose
AIMCC	Association des Industries de Produits de Construction
AO	Acide oléique
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
ATR	*Attenuated Total Reflection*
BEPOS	Bâtiment à énergie positive
Cell	Cellulose
CG	Carbonate de glycérol
CIRIMAT	Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux
CMR	Cancérigène Mutagène et Reprotoxique
co	Couche octaédrique
COV	Composé Organique Volatil
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
CP-MAS	*Cross Polarization Magic Angle Spinning* – Polarisation croisée et angle magique
CRED	Centre de Recherche Et de Développement
CSTB	Centre Scientifique et Technique du Bâtiment
ct	Couche tétraédrique
CTAB	Cétyl triméthyl ammonium bromure

CTTC Centre de Transfert des Technologies Céramiques

DEC Diéthyl carbonate

DMAc Diméthyl acétamide

DMC Diméthyl carbonate

DMF Diméthyl formamide

DMSO Diméthyl sulfoxyde

DRX Diffraction aux Rayons X

DS Degré de Substitution

DTG *Derivative ThermoGravimetric analysis*

ECF Ethyl chloroformate

EDTA Éthylène diamine tétraacétate de sodium

EF Epaisseur du Film

EI Etalon Interne

EtOH Ethanol

FCBA Forêt Cellulose Bois-construction Ameublement

FDES Fiche de Déclaration Environnementale et Sanitaire

FFTB Fédération Française des Tuiles et des Briques

FID Détecteur à ionisation de flamme

FNO Farine de Noyaux d'Olive

FNO AO AA formulation contenant de la Farine de Noyaux d'Olive modifiée avec un mélange d'Acide Oléique et d'Anhydride Acétique

FNO CG formulation contenant un mélange de Farine de Noyaux d'Olive et de Carbonate de Glycérol

FNOimpCG formulation contenant de la Farine de Noyaux d'Olive imprégnée par du Carbonate de Glycérol

FNO DMC formulation contenant un mélange de Farine de Noyaux d'Olive et de Diméthyl Carbonate

FNOimpDMC formulation contenant de la Farine de Noyaux d'Olive imprégnée par du Diméthyl Carbonate

GR	Taux de greffage
HCl	Acide chlorhydrique
ICV	Inventaire du Cycle de Vie
ILCD	*International reference Life Cycle Data system*
IR	Infrarouge
K_2CO_3	Carbonate de potassium
KOH	Hydroxyde de potassium ou potasse
LCA	Laboratoire de Chimie Agro-industrielle
LCC	Laboratoire de Chimie de Coordination
LiCl	Chlorure de lithium
LMDC	Laboratoire Matériaux et Durabilité de Construction
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MS	taux de Matière Sèche
MV	Matière Végétale
N_2O_4	Peroxyde d'azote
Na_2CO_3	Carbonate de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium ou soude
NDF	*Neutral Detergent Fiber*
OH	Groupement hydroxyle
PB	Paille de Blé
PB AO AA	formulation contenant de la Paille de Blé modifiée avec un mélange d'Acide Oléique et d'Anhydride Acétique
PB CG Glycérol	formulation contenant un mélange de Paille de Blé et de Carbonate de Glycérol
PB imp CG Glycérol	formulation contenant de la Paille de Blé imprégnée par du Carbonate de Glycérol
PB DMC Carbonate	formulation contenant un mélange de Paille de Blé et de Diméthyl

PB imp DMC formulation contenant de la Paille de Blé imprégnée par du Diméthyl Carbonate

PE Partie Expérimentale

PF Perte au Feu

PVC Polychlorure de vinyle

R Résistance thermique

RAPSODEE laboratoire de Recherche d'Albi en génie des Procédés des Solides Divisés, de l'Énergie et de l'Environnement

RL Retrait Linéaire

RMN Résonance Magnétique Nucléaire

RT Réglementation Thermique

TBAF Fluorure de tétra-*n*-butylammonium

TEA Triéthyl amine

t_R temps de réaction

TT Tourteau de Tournesol

ε_{eau} ou ε Porosité accessible à l'eau

λ Conductivité thermique

ρ Masse volumique apparente

σ Contrainte à la flexion

INTRODUCTION GENERALE

Depuis des millénaires, les briques de terre cuite comptent parmi les matériaux de construction les plus utilisés de par le monde. En effet, depuis 3000 ans avant J.C., alors que les hommes commençaient à se sédentariser, les briques apparurent comme un produit intéressant, résistant, facile à mettre en œuvre et à utiliser et qui assurait une protection contre les éléments et les prédateurs (Chabat, 1881). Jusqu'en 2500 avant J.C., date à laquelle les premières briques de terre cuite furent découvertes, les briques étaient moulées manuellement et séchées au soleil, ce qui leur conférait une certaine fragilité. Le développement des briques se poursuivit avec notamment en 1830 le début de l'industrialisation avec l'invention de la presse par Auguste Virebent (Brongniart, 1844).

Depuis cette époque, les briques de terre cuite sont des matériaux très utilisés du fait de leurs propriétés intéressantes (mécaniques et thermiques). Il s'agit de plus d'un produit économique, utilisant des matières premières abondantes et peu chères (argile, sable et eau) et produit grâce à un procédé de fabrication simple (Kornmann, 2005).

Toutefois, depuis l'arrivée du bloc béton dans les années 1980, le marché de la brique a commencé à diminuer. En 2001, la brique représentait seulement 2 % des ventes en France contre 70 % pour le béton (SESSI and Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie, 2003). Les producteurs de briques se trouvaient alors face à des barrières technologiques du fait de leurs propriétés isolantes limitées (0,12 W/m.K pour la brique contre 0,08 W/m.K pour le béton) et de leur poids, limitant leur utilisation à des bâtiments de faible hauteur.

Aujourd'hui, dans un contexte de développement durable et avec les réglementations thermiques en vigueur, il s'avère nécessaire de développer de nouveaux matériaux de construction à haute performance thermique et mécanique. Les chercheurs ont alors envisagé d'améliorer ces propriétés grâce à l'incorporation de co-produits, permettant également une valorisation de déchets combinée à une réduction de la pollution associée (Raut et al., 2011; Madurwar et al., 2013; Muñoz Velasco et al., 2014).

Dans ce contexte, le projet BIOCLAY a été mis en place avec des collaborations industrielles (le briquetier TERREAL et la coopérative agricole ARTERRIS) et universitaires (le Laboratoire Matériaux et Durabilité des Construction - LMDC, le laboratoire de Recherche d'Albi en génie des Procédés des Solides Divisés, de l'Énergie et de l'Environnement - RAPSODEE et le Laboratoire de Chimie Agroindustrielle – LCA), grâce à des financements CIFRE et régionaux. L'objectif principal est de développer de nouvelles briques de terre cuite microporosées à haute performance thermique et mécanique, en utilisant des agents porogènes biosourcés issus des co-produits de récolte d'ARTERRIS.

Les trois laboratoires de recherche ont eu des missions complémentaires pour mener à bien ce projet :

- pour le LCA : la caractérisation d'un agent porogène, d'origine biosourcée, brut ou modifié et étude de l'impact de son incorporation sur les propriétés physiques, mécaniques et thermiques des briques développées,
- pour le LMDC, avec la thèse de Laila AOUBA : l'étude à l'échelle macroscopique des matériaux de terre cuite produits, dans le but de développer des modèles hygrothermiques et mécaniques,
- pour le laboratoire RAPSODEE, avec la thèse de Pierre-Marie NIGAY : l'étude des transformations microstructurales des mélanges argile/biomasse lors de la cuisson et des relations avec les propriétés mécaniques et thermiques.

Dans ce contexte, ce travail de thèse au LCA a donc consisté à sélectionner les agents porogènes d'origine végétale, disponibles ou non dans les co-produits d'ARTERRIS ainsi qu'à les caractériser. Leur incorporation de manière brute, ou après modification chimique, dans des matrices argileuses a été étudiée avec notamment leur effet sur les différentes propriétés des matériaux de terre cuite. En complément, une analyse environnementale, grâce à une Analyse de Cycle de Vie (ACV), a pu être réalisée afin de confirmer l'intérêt de l'ajout de biomasse dans ces nouveaux matériaux microporeux.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres suivis d'une conclusion générale ainsi que des perspectives inhérentes.

Le premier chapitre fait tout d'abord un point sur les grandeurs utilisées dans le domaine thermique avec les mécanismes mis en jeu (conduction, convection et rayonnement) et sur les réglementations thermiques actuelles et futures. Les différents matériaux isolants du marché du bâtiment sont présentés avec une comparaison de leurs principales caractéristiques techniques. Un état de l'art sur les différentes formulations de terre cuite à base d'agents porogènes disponibles dans la littérature est présenté avec une attention particulière sur leurs modes de préparation, les différents additifs utilisés ainsi que les propriétés des matériaux en fonction des adjuvants incorporés dans les formulations. Enfin, après avoir décrit la méthodologie de l'ACV, une application de cette dernière au secteur du bâtiment décrit les différents travaux présents dans la littérature.

Le deuxième chapitre concerne, dans une première partie, la caractérisation des matières premières utilisées dans cette étude, que ce soit l'argile ou les matières végétales (paille de blé, tourteau de tournesol et farine de noyaux d'olive). Ces caractérisations sont de différents types : chimiques (composition chimique ou minéralogique par exemple) ou physiques (granulométrie, densité, affinité à l'eau ou comportement thermique notamment). La deuxième partie traite de l'incorporation de ces matières végétales brutes dans les formulations argileuses. Les échantillons produits au Centre de Recherche et de Développement (CRED) de TERREAL ont été caractérisés

et des optimisations ont pu être réalisées (taux de sable, nature de l'agent incorporé, granulométrie, taux d'incorporation).

Le troisième chapitre porte sur la modification des matières végétales utilisées au chapitre 2 afin d'améliorer les propriétés des échantillons de terre cuite, notamment au niveau de la porosité et de la conductivité thermique, une fois ces dernières incorporées. Les matières végétales étudiées peuvent être modifiées soit par imprégnation directe soit par greffage de nouvelles fonctions sur la structure même du végétal. Une fois les matières imprégnées ou greffées, l'étude consiste en leur incorporation dans des formulations argileuses. Les produits obtenus par extrusion au LCA sont caractérisés aussi bien du point de vue de leurs propriétés physiques que mécaniques ou thermiques afin de comparer l'effet de l'imprégnation ou du greffage, suivant les molécules de synthèse utilisées, sur les performances du matériau fini.

Le quatrième et dernier chapitre étudie l'impact environnemental des formulations réalisées au chapitre 3, à travers une Analyse de Cycle de Vie (ACV). L'analyse des échantillons de laboratoire est réalisée par utilisation de la méthode d'évaluation des impacts ReCiPe v1.10. Il est ainsi possible de comparer les différents scénarios (avec un seul agent porogène ou avec une combinaison d'un additif végétal et de synthèse) pour ainsi mettre en avant ceux présentant le moins d'impacts sur l'environnement. L'intérêt de l'utilisation de la biomasse comme adjuvant dans les briques de terre cuite a alors été confirmé.

CHAPITRE 1

Etat de l'art

Matériaux isolants et briques porosées

Tout d'abord, un bref rappel sur l'isolation thermique des bâtiments détaille les mécanismes mis en jeu lors des transferts thermiques, les grandeurs clés ainsi que les réglementations thermiques actuelles et futures.

La seconde partie décrit les différents matériaux isolants disponibles sur le marché de la construction ainsi que les familles de produits (issus des végétaux, des animaux, du recyclage, synthétiques ou minéraux) et les principales caractéristiques dont leur pouvoir isolant.

Dans la troisième partie, après avoir pu comparer les matériaux isolants de structure tels que le béton et la brique de terre cuite, un état de l'art sur les briques de terre cuite à base d'agents porogènes est présenté. Nous nous sommes tout particulièrement intéressés aux additifs utilisés dans ces briques, à leurs modes de préparation pour finalement comparer les propriétés des matériaux obtenus en fonction de l'agent porogène utilisé et de son taux d'incorporation.

La méthodologie de l'Analyse de Cycle de Vie, suivant les normes ISO 14040 (2006) et ISO 14044 (2006), est ensuite explicitée. Les étapes telles que la définition des objectifs et du champ de l'étude, l'inventaire du cycle de vie, l'évaluation des impacts et l'interprétation sont détaillées.

Enfin, l'Analyse de Cycle de Vie appliquée au secteur du bâtiment est présentée, aussi bien d'un point de vue historique que normatif. Un état de l'art sur l'ACV de différents matériaux de construction présents dans la littérature est détaillé.

1. L'isolation thermique des bâtiments

1.1. Les phénomènes de transferts thermiques

Les transferts thermiques représentent des transferts d'énergie sous gradient de température entre particules. Deux corps mis en contact vont échanger de la chaleur entre eux mais également avec leur environnement.

Les transferts thermiques peuvent être classés en trois catégories suivant les modes de transfert mis en jeu : conduction, convection et rayonnement (Figure I - 1).

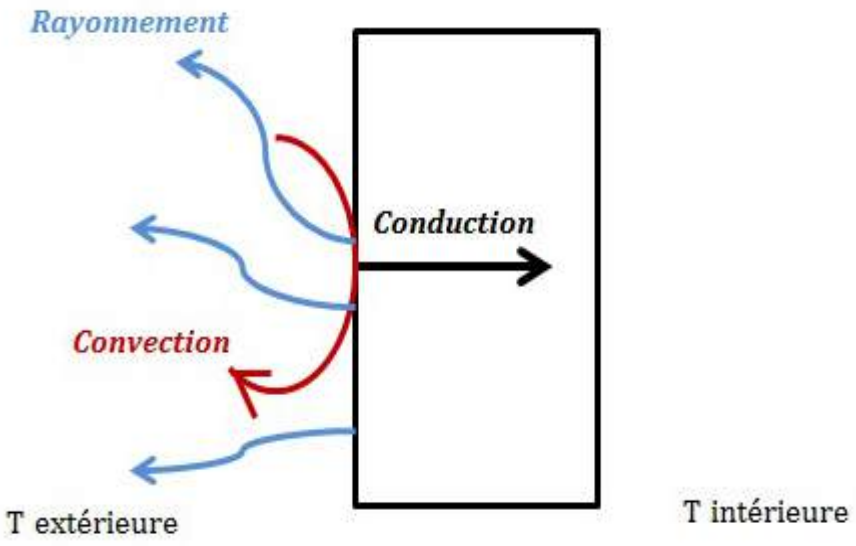

Figure I - 1 : Représentation des trois modes de transfert thermique (conduction, convection et rayonnement)

1.1.1. La conduction

La conduction intervient à travers les phases solides, liquides et gazeuses. Elle correspond à un échange d'énergie entre deux corps n'ayant pas la même température. Le plus chaud va céder de la chaleur au plus froid pour que la surface de contact soit à la même température (Michot, 2008).

Pour les solides, la conduction correspond à une augmentation de l'énergie de vibration du réseau cristallin. Pour les fluides, il s'agit d'une transmission d'énergie de proche en proche due aux chocs moléculaires. Il apparaît ainsi un gradient de température jusqu'à atteindre un régime permanent (Pajani, 2010).

Le flux de chaleur est représenté par la loi de Fourier :

$$\boldsymbol{\varphi_c} = -\boldsymbol{\lambda}.\mathbf{S}.\overrightarrow{\mathbf{grad}}\,\mathbf{T}$$

Avec $\boldsymbol{\varphi_c}$ le flux de chaleur par conduction (W), $\boldsymbol{\lambda}$ la conductivité thermique (W/m.K), $\mathbf{S}$ la section du matériau (m^2) et $\mathbf{T}$ la température (K).

1.1.2. La convection

La convection correspond au transfert de chaleur associé au mouvement des particules dans un fluide. Ce phénomène peut être forcé ou naturel. Dans le cadre d'une convection forcée, le mouvement favorise le transfert thermique alors que pour une convection naturelle, l'échange de chaleur est responsable du mouvement (Pajani, 2010).

1.1.3. Le rayonnement

Ce mode de transfert ne nécessite pas de support matériel, il se produit entre deux corps séparés par du gaz (il peut également avoir lieu dans le vide). Le rayonnement correspond à un transfert de chaleur par rayonnement électromagnétique. Les corps émettent des ondes électromagnétiques, fonction de la température, dans toutes les directions (Pajani, 2010).

Dans le cas de notre étude, le matériau étudié (brique de terre cuite) est un matériau poreux. Les transferts thermiques par convection et rayonnement peuvent être considérés comme négligeables.

1.2. Les grandeurs caractéristiques de mesure de l'isolation thermique

1.2.1. La conductivité thermique

La conductivité thermique ($\boldsymbol{\lambda}$) est la quantité d'énergie traversant 1 m^2 de matériau d'un mètre d'épaisseur, avec un écart de température d'1 °C entre ses deux faces. Elle est exprimée en W/m.K.

Elle représente la capacité d'un matériau à transmettre ou retenir la chaleur. Plus la conductivité thermique est faible, plus le matériau va être isolant. Un matériau est considéré comme isolant quand sa conductivité thermique est inférieure à 0,065 W/m.K (Hauglustaine, 2009). La conductivité thermique de quelques matériaux usuels est représentée sur la Figure I-2 ; ici, la ouate de cellulose, la laine de verre et le polystyrène expansé sont les meilleurs isolants de la liste.

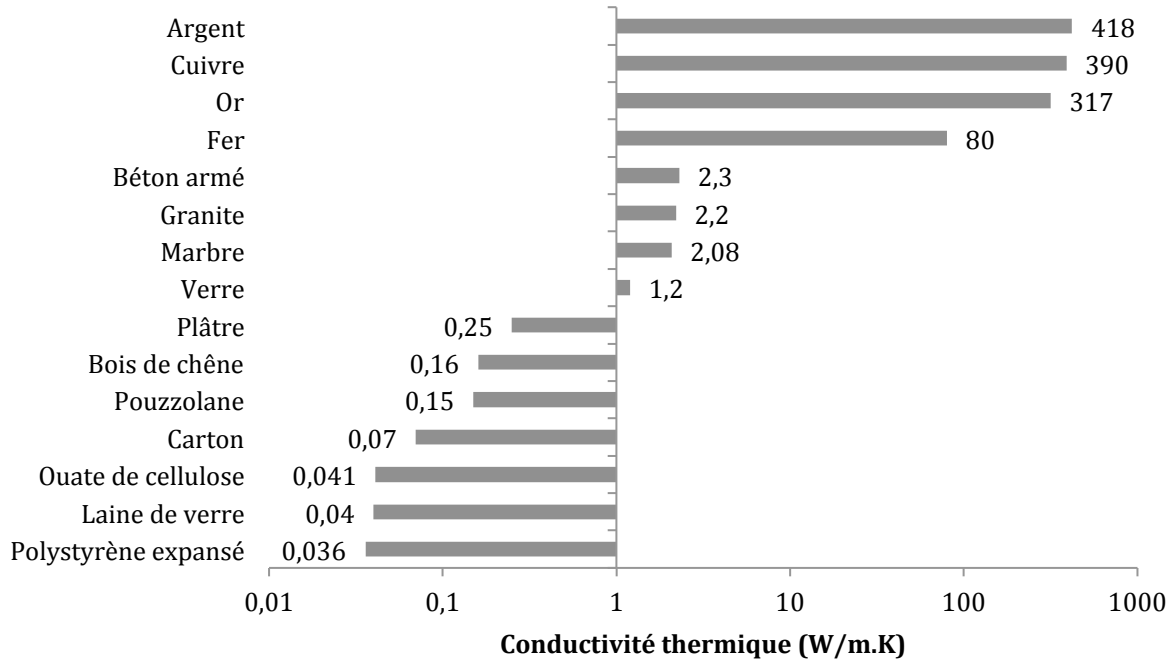

Figure I - 2 : Conductivité thermique de différents matériaux usuels (Saint Gobain, 2012)

1.2.2. La résistance thermique

La résistance thermique d'un matériau (**R**) définit la capacité d'isolation d'un matériau pour une épaisseur donnée. Elle est exprimée en $m^2.K/W$ et est calculée selon la formule suivante :

$$\mathbf{R} = \frac{\mathbf{e}}{\boldsymbol{\lambda}}$$

Avec **R** la résistance thermique ($m^2.K/W$), **e** l'épaisseur du matériau étudié (m) et **λ** la conductivité thermique (W/m.K).

Plus la résistance thermique est élevée, plus le matériau est isolant.

1.3. La réglementation thermique

La réglementation thermique en France a pour but de limiter la consommation énergétique des bâtiments neufs que ce soit au niveau du chauffage, de la ventilation, de la climatisation, de la production d'eau chaude sanitaire ou de l'éclairage (Article 4 de la loi Grenelle I, LOI n° 2009-967, 2009). La réglementation en vigueur est la réglementation thermique 2012 (RT 2012).

1.3.1. La réglementation thermique RT 2012

La RT 2012, en application depuis octobre 2011, a pour objectifs de :

- réduire les consommations énergétiques et les émissions de gaz à effet de serre,

- encourager le développement de nouvelles technologies,
- contribuer à l'indépendance énergétique nationale.

Elle concerne les bâtiments résidentiels ou non, neufs. Elle pose des objectifs en matière d'efficacité énergétique avec un maximum d'énergie consommée fixé à 50 kWep/m^2.an en moyenne[1] (la valeur dépendant de la zone climatique et de l'altitude où est installé le bâtiment).

Elle a pour but de garantir une enveloppe isolante performante avec notamment le traitement des ponts thermiques (fuites de chaleur) qui représentent 30 à 40 % des déperditions thermiques des bâtiments.

La RT 2012 impose également l'utilisation d'au moins une énergie renouvelable pour les bâtiments résidentiels (capteurs solaires, panneaux photovoltaïques, chaudière à bois par exemple).

1.3.2. La réglementation thermique RT 2020

La RT 2020 est basée sur le principe du bâtiment à énergie positive (BEPOS). Le bâtiment ne doit plus être le premier consommateur d'énergie de France mais un producteur d'énergie suffisante et nécessaire à son fonctionnement.

En comparaison à la RT 2012, le maximum d'énergie consommée pour la RT 2020 est fixé en moyenne à 15 kWep/m^2.an.[1] Il est donc nécessaire de tirer au maximum parti des sources gratuites d'énergie et de limiter le plus possible les déperditions thermiques en favorisant une enveloppe des bâtiments à haute performance thermique.

[1] *L'unité kWep correspond à 1 kilo watts d'énergie primaire consommée.*

2. Les matériaux isolants

Les matériaux isolants peuvent être classés en trois grandes familles :

- issus de ressources renouvelables,
- synthétiques,
- d'origine minérale.

2.1. Matériaux isolants issus de ressources renouvelables

Les matériaux isolants issus de ressources renouvelables (végétales, animales) ou issus du recyclage permettent d'atteindre des performances thermiques intéressantes avec par exemple une conductivité thermique de 0,03-0,04 W/m.K pour les plumes de canard ou les panneaux de chanvre. Ils contribuent également à préserver les ressources énergétiques, à réduire les déchets et ainsi la pollution induite (Air Energie, 2011).

Le marché de ces produits isolants est en constante progression : en 2011, les matériaux biosourcés représentaient entre 6 et 8 % du marché de l'isolation, contre presque le double en 2014 (Nomadéis, 2012 et Batiactu).

2.1.1. Matériaux isolants d'origine végétale

De nombreux matériaux à base de végétaux sont présents sur le marché de l'isolation. Ces isolants sont issus de matières premières végétales et sont les plus utilisés en construction écologique. Ils constituent une ressource renouvelable et abondante.

Ils peuvent être présentés sous différentes formes : en vrac, compactés ou non (lin, chènevotte, liège expansé, fibre de bois notamment), en panneaux (lin, chanvre, paille, fibragglos, liège expansé ou fibre de bois), en bottes (paille par exemple) ou en rouleaux. Les végétaux peuvent également être incorporés dans une matrice, avec notamment l'exemple du béton de chanvre.

Les principales caractéristiques de ces différents matériaux issus de végétaux sont regroupées dans le Tableau I - 1. Les valeurs présentées dans le tableau pour la densité et la conductivité thermique sont données à titre indicatif ; elles peuvent varier suivant les fabricants ainsi que suivant les modes de mise en œuvre.

Tableau I - 1 : Caractéristiques des matériaux isolants d'origine végétale (source : Infoénergie)

Nom	Lin	Paille	Roseaux	Chènevotte	Chanvre
					
Présentation et utilisation	- Fabriqué à partir des fibres courtes non valorisées par l'industrie textile - Lié et texturé par des fibres (polyesters, maïs…)	- Bottes de paille de densité moyenne : isolation des murs, toitures et planchers - Bottes de haute densité : mur autoporteurs	- Tiges de roseaux utilisées brutes - Tiges de roseaux comprimées et reliées avec du fil de fer galvanisé	- Sous-produit des industries textiles ou papetières - Isolant en vrac ou en granulats pour bétons allégés - Utilisable sèche ou en conglomérats humides (remplissage caissons/isolation combles)	- Fibres longues pour utilisation en panneaux ou rouleaux - Laine de chanvre : liée et texturée par des fibres (polyesters, maïs…)
Densité	20 à 25 kg/m^3	90 à 250 kg/m^3	Environ 100 kg/m^3 pour les panneaux	90 à 115 kg/m^3	25 à 40 kg/m^3
Conductivité thermique	0,037 à 0,040 W/m.K	0,040 à 0,080 W/m.K selon la densité de l'isolant	0,056 W/m.K pour les panneaux	0,048 à 0,060 W/m.K	0,039 à 0,046 W/m.K
Coût	13 à 15 €/m^2	1 à 3 €/botte	Environ 25 €/ m^2	19 € les 200 L	11 à 15 €/ m^2
Avantages	- Bon pouvoir hygroscopique - Bon affaiblissement acoustique - Pas d'effet négatif connu sur la santé	- Peu dégradable - Excellent bilan carbone - Coût faible	- Bonnes capacités hygroscopiques - Matériau compostable - Faiblement inflammable	- Bon isolant acoustique - Très bonne qualité hygroscopique - Pas d'effet négatif connu sur la santé	- Bon isolant acoustique - Bonne qualité hygroscopique - Pas d'effet négatif connu sur la santé
Inconvénients	- Tassement en isolation verticale - Sensible au feu	- Matériau putrescible si humidité persistante - Peut contenir des désherbants ou pesticides	- Faible disponibilité de la ressource - Peut entraîner des perturbations électromagnétiques (fils galvanisés)	- Sensible au feu - Matériau putrescible si humidité persistante	- Sensible au feu - Mode de production pouvant être polluant - Matériau putrescible si humidité persistante

Tableau I – 1 (suite) : Caractéristiques des matériaux isolants d'origine végétale (source : Infoénergie)

Nom	Béton de chanvre	Liège expansé	Fibre de bois	Fibragglos
				
Présentation et utilisation	Mélange à base de chènevotte, de chaux et d'eau (dosage en liant variable suivant l'usage : blocs préfabriqués, conglomérats projetés, enduits isolants…)	- Obtenu par traitement thermique de l'écorce de chêne (dilatation et agglomération des granulés) - Matériau parmi les plus denses en microbulles d'air isolantes	- Fibres obtenues par défibrage de chutes de bois résineux - Traitement avec du sulfate d'ammonium ou du sel de bore	- Fabriqué à partir de fines lanières de bois résineux, minéralisés puis enrobés de ciment ou chaux ou plâtre ou magnésie - Isolation extérieure avec enduit ou intérieure (parements, fonds de coffrage…)
Densité	300 à 800 kg/m³	100 à 130 kg/m³	35 à 280 kg/m³ selon les panneaux	250 à 450 kg/m³
Conductivité thermique	0,06 à 0,17 W/m.K	0,032 à 0,045 W/m.K	0,038 à 0,055 W/m.K selon les panneaux	0,08 à 0,10 W/m.K
Coût	n.c.	34 €/m²	11 à 37 €/ m²	15 à 25 €/ m²
Avantages	- Peu sensible au feu - Bon isolant acoustique - Pas d'effet négatif connu sur la santé	- Matériau imputrescible - Pas d'effet négatif connu sur la santé - Bonne résistance à la compression	- Bonne contribution au confort d'été - Stabilité dans le temps - Bon bilan carbone - Faiblement inflammable	- Bon isolant acoustique - Stabilité dans le temps - Pas d'effet négatif connu sur la santé - Peu sensible au feu
Inconvénients	- Préparation et mise en œuvre spécifiques - Matériau putrescible si humidité persistante	- Coût élevé - Faible disponibilité de la ressource	- Contient des produits ignifuges & adjuvants - Matériau putrescible si humidité persistante	- Matériau putrescible si humidité persistante - Coût de fabrication et pollution due aux liants - Recyclage inexistant

2.1.2. Matériaux isolants d'origine animale

Les isolants d'origine animale proviennent des poils de mammifères, des plumes et des duvets d'oiseaux. Les principaux isolants d'origine animale utilisés sont la laine de mouton et les plumes de canards. Ces produits isolants étant de qualité variable, leurs propriétés ne peuvent être garanties (au même titre que les isolants issus de végétaux). Ils peuvent être présentés en rouleaux, panneaux rigides ou en vrac.

Les isolants d'origine animale, comme une majorité des isolants végétaux, nécessitent d'être texturés pour assurer une cohésion et une tenue du panneau, notamment *via* l'utilisation de fibres de polyesters. Ils peuvent également recevoir des traitements complémentaires antifongiques, insecticides ou ignifugeants. Il est donc nécessaire de maîtriser la composition de ces produits isolants pour éviter tout effet sur la santé.

Ces isolants d'origine animale sont aussi relativement sensibles à l'humidité ; ils ne sont pas utilisables dans les murs ou parois humides ou dans les planchers en contact avec le sol.

Les principales caractéristiques de ces produits sont présentées dans le Tableau I-2 (les valeurs de densité et de conductivité thermique sont données à titre indicatif ; elles peuvent varier suivant le fournisseur ou le mode de mise en œuvre).

2.1.3. Matériaux isolants issus du recyclage

Il existe également des matériaux isolants issus du recyclage (Tableau I-2) : le textile recyclé ou la ouate de cellulose. Ces deux produits étant de qualité et de nature variables, leurs propriétés ne peuvent être garanties d'un lot à l'autre.

Les textiles recyclés commercialisés par une structure associative (Le Relais) dans la gamme Métisse® peuvent être présentés sous différentes formes : rouleaux, panneaux, en vrac pour être projetés ou même en bourrelets calorifuges. Les laines de textiles recyclés composées d'environ 70 % de coton, 15 % de textiles synthétiques et 15 % de liant (fibres polyesters) peuvent subir des traitements chimiques à base de chlore pour les blanchir ou d'autres traitements antifongiques, insecticides, ignifugeants ou antistatiques par exemple. Il convient donc de bien maîtriser la composition de cet isolant pour éviter tout effet sur la santé.

La ouate de cellulose est fabriquée à partir de journaux recyclés ou de coupes de papier neuf d'imprimerie. Elle reçoit divers traitements antifongiques, ignifugeants, insecticides à base de nombreux produits de synthèse (sels de bore, borax, hydroxyde d'aluminium entre autres). Elle est commercialisée soit en vrac pour projection ou en panneaux (dans ce cas, elle est liée par des fibres de polyéthylène ou polypropylène et peut également être complétée par des fibres de coton et texturée par des fibres de polyesters).

Tableau I - 2 : Caractéristiques des matériaux isolants d'origine animale ou issus du recyclage (source : Infoénergie)

Nom	Laine de mouton	Plume de canard	Textile recyclé	Ouate de cellulose
				
Présentation et utilisation	- Après lavage pour éliminer les impuretés, ajout d'additifs et d'agents de texturation - Très bon isolant naturel	- Innovation pour valoriser les déchets d'abattoir - En général, isolants avec 70 % plume de canard, 20 % laine de mouton pour l'élasticité et 10 % de liant pour la tenue	- Obtenu par transformation de textiles usagés collectés - Après tri des matières, textiles découpés, hachés et défibrés puis mélangés à du coton, laine et acrylique (+ agent texturisant)	- Issue du recyclage du papier (journaux invendus ou coupes de papier neuf) - Cellulose : meilleur rapport impact environnemental/prix (notamment pour les gros chantiers)
Densité	13 à 35 kg/m^3	20 à 34 kg/m^3	18 à 75 kg/m^3	25 à 500 kg/m^3 suivant la forme du produit
Conductivité thermique	0,035 à 0,042 W/m.K	0,032 à 0,045 W/m.K	0,035 à 0,045 W/m.K	0,038 à 0,069 W/m.K
Coût	10 à 20 €/m^2	5 à 20 €/m^2	Environ 11 €/ m^2	Environ 20 €/ m^2
Avantages	- Bon pouvoir hygroscopique - Bon isolant acoustique - Pas d'effet négatif connu sur la santé	- Bon pouvoir hygroscopique - Pas d'effet négatif connu sur la santé - Bonne résistance à la compression	- Bon isolant acoustique - Epouse les formes inégales lors de la pose - Pas d'effet négatif connu sur la santé	- Peu sensible au feu - Bon isolant acoustique - Bon bilan environnemental - Bonne contribution au confort d'été
Inconvénients	- Faible participation au confort d'été - Sensible au feu (nécessité d'un parement coupe feu) - Matériau putrescible si humidité persistante - Traitement antimite	- Tassement vertical si mauvaise accroche - Faible participation au confort d'été - Nidification de petits animaux	- Sensible au feu - Faible participation au confort d'été - Tassement vertical si mauvaise accroche	- Dégagement de produits volatils lors de la pose - Matériau capillaire et hydrophile

2.2. Matériaux isolants synthétiques

Quelques isolants de synthèse sont également utilisés dans le bâtiment : le polystyrène expansé ou extrudé, issu de ressources fossiles, le polyuréthane disponible en plaques ou les aérogels issus d'un procédé d'extraction de l'eau dans un gel de silice, remplacée par de l'air. Leurs principales caractéristiques sont présentées dans le Tableau I - 3.

Malgré un bilan carbone relativement mauvais, ces matériaux présentent un pouvoir isolant assez important avec des conductivités thermiques plutôt faibles (entre 0,011 W/m.K pour les aérogels et 0,038 W/m.K pour le polystyrène expansé) (Infoénergie).

Tableau I - 3 : Caractéristiques des isolants synthétiques (source : Infoénergie)

Nom	Polystyrène expansé	Polystyrène extrudé	Polyuréthane	Aérogels
				
Présentation et utilisation	Issu du naphta et obtenu par polymérisation des billes de styrène qui en sont issues avec de l'eau et du pentane	Issu du naphta et obtenu par polymérisation du styrène par extrusion sous pression d'une pâte de fusion grâce à un gaz lourd	Obtenu par catalyse et expansion à partir d'un mélange d'isocyanate, polyol et gaz expanseur (+stabilisant)	Procédé de fabrication développé par la NASA pour l'isolation des satellites (1931) : extraction de l'eau d'un gel de silice, remplacée par de l'air
Densité	10 à 30 kg/m^3	25 à 45 kg/m^3	25 à 50 kg/m^3	60 à 80 kg/m^3
Conductivité thermique	0,028 à 0,038 W/m.K	0,029 à 0,035 W/m.K	0,024 à 0,030 W/m.K	0,011 à 0,013 W/m.K
Coût	Environ 9 €/m^2	5 à 20 €/m^2	Environ 20 €/ m^2	1800 €/kg
Avantages	- Non altérable à l'eau - Très bonne durabilité, résistance à la compression - Mise en œuvre aisée et maitrisée	- Non altérable à l'eau - Très bonne durabilité, résistance à la compression	- Insensible à l'eau - Moulage en éléments spéciaux - Très peu perspirant	- Matériau imputrescible - Pas d'effet négatif connu sur la santé - Très bonne résistance à la compression - Bon isolant acoustique
Inconvénients	- Bilan carbone très mauvais - Dégagement de pentane - Matière première fossile limitée - Difficilement recyclable - Sensible au feu	- Bilan carbone très mauvais - Dégagement de pentane - Matière première fossile limitée - Sensible au feu - Dégradable par les rongeurs	- Bilan carbone très mauvais - Matière première fossile limitée - Difficilement recyclable - Dégradable par les rongeurs - Sensible au feu	- Coût élevé - Sensible au feu

2.3. Matériaux isolants issus de ressources minérales

Les matériaux isolants issus de ressources minérales sont parmi les plus utilisés des professionnels de l'isolation avec notamment les laines minérales (de roche ou de verre) utilisées comme isolant thermique ou acoustique pour les toitures ou les combles, ou les matériaux de structure tels que le béton cellulaire ou les briques de terre cuite.

Les principales caractéristiques de ces matériaux minéraux sont présentées dans le Tableau I - 4.

Après avoir vu ses ventes diminuer du fait de l'apparition du béton sur le marché dans les années 1980, la brique commence aujourd'hui à retrouver sa place parmi les matériaux de structure avec les nombreuses innovations apportées dans le secteur de la terre cuite (allégement des matériaux, amélioration des performances thermiques et mécaniques notamment).

Ce produit d'origine naturelle et renouvelable voit ses parts de marché augmenter : après la réglementation thermique RT 2012, la Fédération Française des Tuiles et des Briques (FFTB) a pu constater, lors de son étude de marché, que la brique faisait à nouveau partie des acteurs majeurs de la construction. En effet, pour les maisons individuelles, les briques sont utilisées à hauteur de 40 % en 2013 contre 36 % en 2010 et pour les logements collectifs, à hauteur de 20 % en 2013 contre moins de 9 % en 2010. En 2013, 1 logement sur 3 a donc été construit avec des briques de terre cuite contre 1 logement sur 4 en 2010 (source : Batirama).

Toutefois, la brique possède des propriétés thermiques plus faibles que celles du béton (0,12 W/m.K pour la brique contre 0,08 W/m.K pour le béton). Il est donc nécessaire de poursuivre l'innovation dans le secteur brique afin d'obtenir un produit de plus en plus performant pour continuer à rivaliser avec les nouveaux produits arrivant sur le marché. Les fabricants de terre cuite ont actuellement atteint une barrière technologique où il ne leur est plus possible d'améliorer les performances thermiques sans affaiblir les performances mécaniques de la brique. Ainsi, les chercheurs vont envisager de développer de nouveaux produits avec une porosité augmentée, notamment grâce à l'ajout d'agents porogènes.

Tableau I - 4 : Caractéristiques de matériaux isolants issus de ressources minérales (source : Infoénergie)

Nom	Laine minérale	Pouzzolane	Pierre ponce	Béton cellulaire	Brique terre cuite
					
Présentation et utilisation	- Laine de roche : obtenue par fusion de roche volcanique, de fondant et de coke - Laine de verre : fusion sable siliceux ou verre recyclé	- Granulat rougeâtre à brun - Parfois utilisé en béton allégé ou pour l'isolation des sols	- Matériau porteur - Composé à 92 % de pierre ponce (roche volcanique) et à 8 % de clinker - Grande porosité de la pierre ponce (85 % d'air)	- Matériau porteur - Composé de sable blanc, de chaux, de ciment, de gypse et de poudre d'aluminium - Roche alvéolaire et légère	- Matériau porteur - Utilisée depuis 5000 ans dans la construction (adobe séchée au soleil) - Innovation pour améliorer les performances
Densité	10 à 200 kg/m^3 suivant la laine	600 à 1000 kg/m^3	450 à 700 kg/m^3	350 à 825 kg/m^3	650 à 850 kg/m^3
Conductivité thermique	0,032 à 0,044 W/m.K	0,1 à 0,2 W/m.K	0,09 à 0,12 W/m.K	0,08 à 0,29 W/m.K	0,12 à 0,18 W/m.K
Coût	3 à 10 €/m^2	Environ 3€/m^2	Environ 40 €/m^2	20 à 45 €/m^2	50 €/m^2
Avantages	- Matériau imputrescible - Bon affaiblissement acoustique - Ressources abondantes	- Imputrescible - Aucune émanation - Incombustible - Bonne résistance en compression	- Imputrescible - Incombustible - Bonne résistance en compression - Bonne contribution au confort d'été	- Imputrescible - Incombustible - Bonne résistance en compression - Bon affaiblissement acoustique	- Imputrescible - Incombustible - Bonne résistance en compression - Bon affaiblissement acoustique
Inconvénients	- Dégradable par les rongeurs - Mauvaise stabilité dans le temps - Mauvais bilan carbone	- Ressources non renouvelables et limitées - Mauvais bilan carbone	- Coût élevé - Ressources naturelles non renouvelables mais abondantes	- Coût élevé - Ressources naturelles non renouvelables mais abondantes	- Coût élevé - Ressources naturelles non renouvelables mais abondantes - Energie liée à la fabrication importante

3. Les briques de terre cuite avec additifs porogènes

Afin d'augmenter la capacité isolante et donc réduire la conductivité thermique du matériau, il peut être envisagé de créer des cavités dans la structure intrinsèque de celui-ci (Gualtieri *et al.*, 2010).

Pour augmenter la porosité des briques, des additifs peuvent être ajoutés dans le mélange argileux avant l'étape de cuisson (Eliche-Quesada *et al.*, 2012a). La nature de l'agent incorporé ainsi que sa quantité ont un impact direct sur les propriétés physiques du matériau. En effet, l'ajout de matière dans la matrice argileuse, qui va brûler puis disparaître lors de la cuisson de la brique, va permettre la formation de pores dans le système et ainsi conduire à une baisse de la conductivité thermique et un allègement du matériau. Cela va malheureusement également induire une diminution de la résistance mécanique du produit (Bánhidi and Gömze, 2008; Eliche-Quesada *et al.*, 2012). Il sera donc nécessaire de trouver un compromis entre propriétés thermiques et mécaniques afin de produire une brique compétitive.

3.1. La brique de terre cuite

Avant de présenter plus en détail les briques porosées décrites dans la littérature, il est nécessaire de s'attarder sur le procédé de préparation de la brique de terre cuite.

Les produits en terre cuite sont obtenus suivant le processus de fabrication présenté à la Figure I – 3.



Figure I - 3 : Procédé de fabrication des briques de terre cuite

Les matières premières (argile et sable) sont caractérisées de manière précise par le briquetier (composition chimique par DRX, taux d'eau, densité, granulométrie notamment) puis mélangées avec de l'eau afin de former une pâte homogène. Les formulations obtenues sont ensuite façonnées (manuellement ou par extrusion) puis séchées et cuites afin d'obtenir le produit fini en terre cuite (Kornmann, 2009).

3.1.1. Extraction des matières premières

En ce qui concerne les matières premières, la matière argileuse va être extraite directement du gisement à l'aide, entre autres, de pelles mécaniques ou d'excavateurs. Une fois extraite, l'argile est acheminée à la briqueterie par camions. Par commodité, les briqueteries sont généralement installées à proximité des gisements d'argile afin de limiter les trajets et ainsi l'énergie nécessaire au transport. L'extraction de l'argile a généralement lieu durant l'été, celle-ci va donc être stockée pour l'année permettant

ainsi une étape de maturation. Ceci permet ainsi de réaliser l'extraction dans de bonnes conditions climatiques.

3.1.2. Préparation de la pâte

Après l'extraction vient la phase de préparation de la pâte argileuse. Cette préparation se fait en quatre étapes prépondérantes : le broyage, voire le mouillage, suivi du dosage et malaxage des matières premières. Le broyage permet d'homogénéiser l'argile, c'est-à-dire de casser les blocs d'argile à l'aide d'un broyeur à meules verticales ou d'un broyeur à cylindres (appelé aussi laminoir). Il va ainsi être possible d'émietter l'argile et donc d'enlever les différentes inclusions que l'on pourrait rencontrer (pyrite, chaux) et qui pourraient avoir un effet néfaste sur la structure du produit fini.

Ensuite, l'humidité de la pâte doit être ajustée, c'est l'étape du mouillage. En effet, la quantité d'eau présente dans l'argile va avoir une forte influence sur les propriétés plastiques du matériau. Cela va également modifier les conditions de mise en forme et de séchage du produit. Saiah *et al.* (2010) utilisent par exemple dans leurs formulations entre 17 et 30 %m d'eau suivant la plasticité attendue.

Une fois la matière argileuse broyée et humidifiée, des additifs peuvent être incorporés dans le mélange afin de modifier les propriétés du matériau, notamment au niveau de la couleur (avec l'ajout de pigments). Cette étape de dosage est suivie d'une étape de malaxage, qui consiste à ré-homogénéiser la matière tout en humidifiant à nouveau le mélange soit en rajoutant de l'eau directement dans le mélangeur soit en ajoutant de la vapeur sous pression, ce qui va permettre d'améliorer la plasticité du système (Kornmann, 2005).

La préparation de la matière est la phase clé de la fabrication d'une brique de terre cuite. En effet, une mauvaise homogénéité de la pâte peut entraîner la présence de fissures au cours de la suite du procédé.

3.1.3. Façonnage

La matière va ensuite être façonnée afin de lui donner la forme souhaitée. Différentes méthodes de mise en forme peuvent être employées : le moulage manuel, le pressage ou l'extrusion (Kornmann, 2005).

Le moulage manuel est la méthode la plus ancienne. Auparavant directement réalisé par l'homme, il est aujourd'hui remplacé par des machines, tout en conservant le même principe ancestral. Une quantité d'argile est insérée dans un moule en bois, préalablement sablé pour éviter que la pâte ne colle aux parois, puis tassée pour emplir convenablement le moule. L'excédent est enlevé puis le moule est retourné pour libérer la brique.

L'extrusion est, quant à elle, la méthode la plus rapide et la plus employée actuellement. L'argile est entraînée dans l'extrudeuse (ou mouleuse), sous vide, par l'hélice afin de

former une sorte de «boudin» à section rectangulaire en sortie de la filière, ou gueulard (Figure I - 4). Il va ensuite être coupé à intervalles réguliers afin de former une brique dont les côtés de sectionnement sont relativement grossiers. Cette technique est très utilisée car le rendement de fabrication est beaucoup plus important que pour les autres méthodes.

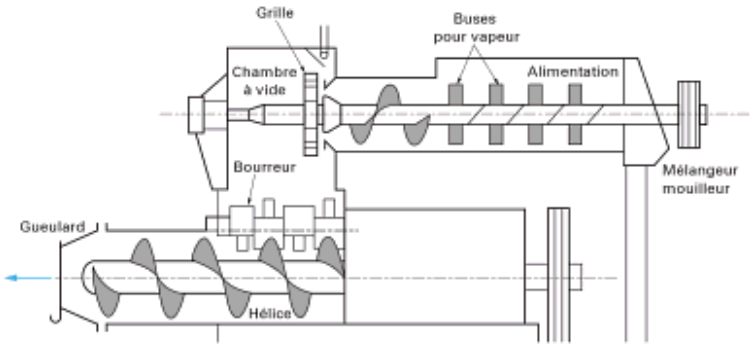

Figure I - 4 : Schéma d'une extrudeuse (Kornmann, 2005)

3.1.4. Séchage

La brique est ensuite séchée afin d'éliminer l'eau résiduelle et ainsi consolider le matériau. En effet, les produits contiennent entre 15 et 30 %m d'eau par rapport au poids sec. A la fin du séchage, il ne doit rester que 2 %m d'eau dans la matrice. Cette étape est relativement délicate : les temps et températures de séchage doivent être choisis précautionneusement afin de ne pas fragiliser le matériau et ainsi d'éviter l'apparition de fissures (Demir and Orhan, 2003).

En effet, durant le séchage, des changements au niveau de la structure même du matériau peuvent être observés avec notamment un rapprochement des particules entraînant un retrait ainsi qu'une prise de cohésion du produit. Le retrait du produit argileux (représenté à la Figure I–5) peut être divisé en trois grandes étapes :

- retrait de l'eau autour des particules argileuses où le volume de retrait correspond au volume d'eau retirée ; l'eau éliminée dans cette phase correspond à l'eau colloïdale (Figure I-5 a et b),
- diminution du retrait induisant un contact entre les particules ; le départ de l'eau est compensé par une formation de porosité, dépendant fortement de l'arrangement entre les particules lors du façonnage (Figure I-5 c),
- fin du retrait : tout le départ d'eau est compensé par la formation de porosité ; l'eau éliminée dans cette phase correspond à l'eau d'interposition (Figure I-5 d).

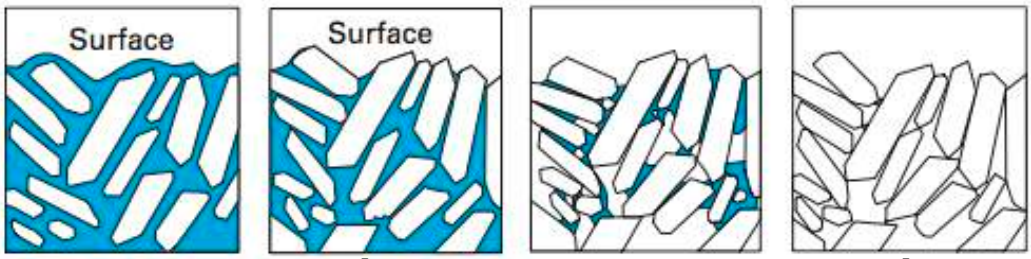

Figure I - 5 : Comportement du mélange argileux au cours du séchage* (Kornmann, 2009)

* En bleu est représentée l'eau, en noir les particules argileuses

Cette phase de séchage est assez longue dans le processus de fabrication d'une brique de terre cuite avec en moyenne 2 à 4 jours sur une durée de 5 jours environ. Habituellement, le cycle industriel de séchage peut être décomposé en trois périodes (Kornmann, 2005) :

- la première durant laquelle la température de la pièce argileuse est augmentée, dans une atmosphère humide jusqu'à atteindre la température humide de l'air. Quand la température est stabilisée, la vitesse d'évaporation reste constante tant que de l'eau est présente en surface du produit. Cette phase est quand même limitée par le phénomène de condensation pouvant avoir lieu lors de l'introduction d'une pièce froide dans un environnement chaud et humide,
- la seconde période correspond à l'apport d'air plus sec en prenant garde de ne pas former de croûte sèche en surface du matériau. Le risque de fissuration est très important lors de cette phase ; il est essentiel de maîtriser la vitesse d'évaporation pour éviter de fragiliser le matériau,
- durant la troisième et dernière période, le séchage est accéléré en augmentant la température et en diminuant l'humidité relative de l'air. Le matériau étant suffisamment résistant à ce moment, les risques de fissuration sont très faibles.

3.1.5. Cuisson

Les briques sont finalement cuites afin de leur conférer une meilleure résistance, que ce soit une résistance mécanique ou même une résistance aux conditions extérieures. La cuisson a lieu dans un four dont la température est augmentée de manière graduelle jusqu'à atteindre la température de cuisson entre 850 et 1150 °C en fonction du type d'argile utilisé.

Durant le processus de cuisson, de nombreux composés volatils sont libérés participant à la formation de pores (Demir and Orhan, 2003). En effet, sous l'effet de la température, de nombreuses réactions chimiques et physiques ont lieu conduisant à des modifications du matériau aussi bien au niveau de sa porosité, de sa masse volumique, de ses dimensions ou même de sa résistance mécanique (Kornmann, 2005) :

- jusqu'à 200 °C : dégagement de l'eau résiduelle au séchage et de l'eau d'hydratation (ou eau liée),

- entre 200 et 450 °C : élimination des matières organiques par oxydation dans l'air conduisant à une augmentation de la porosité,
- vers 350 °C : décomposition des hydrates non argileux avec notamment transformation des hydroxydes de fer en oxydes. Suivant l'oxydation du milieu, on assiste soit à une formation d'oxyde ferrique Fe_2O_3 de couleur rouge (milieu oxydant) soit à une formation de magnétite Fe_3O_4 de couleur bleu-noir. Cette coloration également appelée « cœur noir » n'a pas forcément d'influence sur les propriétés du produit final. Toutefois, le consommateur peut être gêné par ce défaut esthétique,
- entre 400 et 650 °C : destruction des minéraux argileux avec départ de l'eau de constitution. Début du retrait de cuisson : décomposition de la kaolinite, de l'illite vers 550-580 °C et de la montmorillonite vers 680 °C,
- 573 °C : point quartz correspondant à la transformation cristallographique du quartz. Aux alentours de cette température, l'argile est très peu plastique mais également peu solide voire friable. Cet état correspond au passage de la terre séchée à la céramique,
- entre 750 et 850 °C : décomposition des sulfures, sulfates, halogénures et des carbonates de chaux en chaux vive liée à un dégagement de CO_2,
- entre 800 °C et la température maximale de cuisson : vitrification liée à une diminution de la porosité ainsi qu'une augmentation du retrait de cuisson.

Après un plateau à la température maximale de cuisson, la température du four est descendue jusqu'à la température ambiante.

L'augmentation de la température de cuisson entraîne la formation de pores de plus grosse taille mais également une fermeture de ces pores et par conséquent une diminution de la porosité ouverte (Jordan *et al*., 2008).

3.2. Agents porogènes décrits dans la littérature : présentation et utilisation

Depuis une vingtaine d'années, les chercheurs se sont intéressés à incorporer dans les formulations traditionnelles de briques des agents porogènes de diverses origines. Majoritairement, leur objectif est de produire un matériau de terre cuite allégé, avec une porosité augmentée. Certains d'entre eux tentent également d'améliorer les performances thermiques par une diminution de la conductivité thermique, tout en maintenant une bonne résistance mécanique.

La plupart des additifs utilisés dans la littérature peuvent être séparés en deux groupes : ceux issus de ressources renouvelables, avec notamment des co-produits de l'agriculture, et ceux venant de ressources minérales.

En ce qui concerne la première catégorie d'additifs, leur disponibilité ainsi que leur coût sont très avantageux, tout comme leur faible impact sur l'environnement (Kornmann, 2005). Durant l'étape de cuisson, ils brûlent et disparaissent en grande partie (seule la partie minérale de l'additif reste présente) laissant des vides dans la structure de

différentes tailles et formes, appelés pores (Bánhidi and Gömze, 2008). L'énergie libérée lors de leur décomposition thermique peut également être récupérée pour alimenter les fours de cuisson du matériau (Demir *et al.*, 2005).

Les agents porogènes issus de ressources minérales participent également à la formation de pores dans la matrice suite aux gaz formés lors de leur décomposition thermique. Il est toutefois nécessaire d'en incorporer une quantité beaucoup plus importante pour observer un effet similaire à celui obtenu avec des agents renouvelables, ce qui induit un coût beaucoup plus important pour le produit fini. L'incorporation de matière minérale participe également à une modification au niveau de la plasticité du mélange de fabrication, ce qui nécessite un ajout d'eau plus important afin d'obtenir la rhéologie attendue (Demir *et al.*, 2005).

3.2.1. Additifs issus de ressources renouvelables

Le développement des productions agricoles et industrielles dans le monde conduit à la production d'une énorme quantité de déchets. La plupart de ces résidus ne sont pas traités de manière adéquate. La majorité d'entre eux sont enterrés ou brulés (Demir and Orhan, 2003; Alonso-Santurde *et al.*, 2011). De nos jours, avec les prises de conscience écologiques, les chercheurs s'intéressent de plus en plus à la valorisation de ces déchets, en particulier organiques, notamment dans le secteur des matériaux de construction (Algin and Turgut, 2008).

Parmi les agents porogènes organiques, de nombreux produits voire co-produits agricoles ont été incorporés dans les matrices argileuses étant donné leur importante disponibilité et leur faible coût.

Les additifs issus des ressources renouvelables utilisés dans les briques de terre cuite sont regroupés dans le Tableau I - 5.

Tableau I - 5 : Additifs issus des ressources renouvelables dans la littérature

Références	Nature du déchet	Code	Utilisations principales	Quantité max incorporée (%m)
Saiah *et al.*, 2010	Paille de blé	PBE	Alimentation pour bétail, litière, industrie papetière, biocarburant, énergie	5,9
	Rafles de maïs	RMS	Alimentation pour bétail, litière, production de charbon, biocarburant, source de furfural	6,0
	Graines de colza	GCA	Alimentation pour bétail, huile végétale pour alimentation, biocarburant	9,1
	Graines de maïs	GMS	Alimentation pour bétail, alimentation humaine, biocarburant, extraction d'amidon pour la préparation de plastiques ou adhésifs	9,0
	Graines de blé	GBE	Aliment de base pour l'alimentation humaine	9,1

Tableau I – 5 (suite) : Additifs issus des ressources renouvelables dans la littérature

Références	Nature du déchet	Code	Utilisations principales	Quantité max incorporée (%m)
Saiah *et al.*, 2010	Graines de tournesol	GTL	Alimentation pour bétail (tourteau), alimentation humaine, huile végétale	9,1
Demir, 2008	Herbe	HBE	Alimentation pour bétail	10,0
de la Casa *et al.*, 2012	Co-produits de l'huile d'olive	CPHO	Alimentation pour bétail, compost, bioéthanol, pesticide	12,0
La Rubia-García *et al.*, 2012				25,0
Bánhidi and Gömze, 2008	Coques de tournesol	CTL	Absorbant naturel, source d'antioxydants	7,0
Carter *et al.*, 1982	Enveloppes de riz	ERZ	Biocarburant, additif pour ciments, isolation, fertilisant	70,0
Chiang *et al.*, 2009	Cendres d'enveloppe de riz	CERZ		20,0
Sutas *et al.*, 2012	Peau de riz	PRZ		10,0
Bánhidi and Gömze, 2008				7,0
Saiah *et al.*, 2010	Fibres de résineux	FRX	Industrie papetière, isolation	7,0
Bánhidi and Gömze, 2008	Sciure	SRE	Biocarburant	7,0
Demir, 2008				10,0
Demir, 2008	Co-produits du tabac	CPTC	Pour la plupart, peu de recyclage : pollution environnementale	10,0
Kadir *et al.*, 2010	Mégots de cigarettes	MCS		10,0
Russ *et al.*, 2005	Drêches de brasserie	DDB	Alimentation pour bétail, compost, milieu de culture pour champignons, bioéthanol	3,5
Eliche-Quesada *et al.*, 2011	Bagasse de brasserie	BDB		2,5
Martínez *et al.*, 2012				10,0
Demir *et al.*, 2005	Résidus de pâte Kraft	RPK	Utilisation agricole, compost, additif pour ciments	10,0
Sutcu and Akkurt, 2009	Résidus de papiers recyclés	RPR		30,0
Shukla *et al.*, 2010	Retentâts de filtration membranaire (usine à papier)	RFM		12,0

Tableau I – 5 (suite) : Additifs issus des ressources renouvelables dans la littérature

Références	Nature du déchet	Code	Utilisations principales	Quantité max incorporée (%m)
Eliche-Quesada *et al.*, 2012a	Glycérine	GRN	Cosmétique, produit pharmaceutique	20,0
	Gâteau de filtration de biodiesel	GFB		20,0
Faria *et al.*, 2012	Cendres de bagasse de canne à sucre	CBCS	Fertilisant, additif pour bétons/ciments/mortiers	20,0
Demir, 2006	Déchets du thé	DDT	Milieu de culture pour champignons, biocarburant, fertilisant, isolation	5,0
Eliche-Quesada *et al.*, 2011	Marc de café	MDC		3,0
Phonphuak and Thiansem, 2012	Résidus de la production de charbon	RPC	Carburant, art, purification/filtration	10,0
Pérez-Villarejo *et al.*, 2012	Résidus de l'incinération de biomasse	RIB	Additif pour bétons/ciments, utilisation agricole, revêtement de routes	50,0
Mekki *et al.*, 2008	Eaux usées ou boues industrielles	EUBI	Peu de recyclage : pollution environnementale	19,5
Eliche-Quesada *et al.*, 2011				15,0
Koseoglu *et al.*, 2010				40,0
Giugliano and Paggi, 1985				15,0
Wiebusch and Seyfried, 1997				40,0
Basegio *et al.*, 2002				30,0
Weng *et al.*, 2003				40,0
Herek *et al.*, 2012				20,0

3.2.2. Agents porogènes issus de ressources minérales

Afin d'alléger les briques de terre cuite, il est également possible d'incorporer des agents porogènes issus de ressources minérales. Pendant l'étape de cuisson, ils vont se décomposer en libérant du dioxyde de carbone, issu majoritairement de la dégradation thermique du carbonate de calcium ; cela va permettre la formation de matériaux poreux avec des tailles de pores variables. Les propriétés des matériaux obtenus sont intéressantes mais dépendent avant toute chose de la nature ainsi que de la quantité d'additif incorporée.

Différents types de déchets ont été revalorisés en tant qu'additifs dans les briques de terre cuite (Tableau I - 6).

Tableau I - 6 : Additifs issus des ressources minérales présents dans la littérature

Références	Nature du déchet	Utilisations principales	Quantité max incorporée (%m)
Alonso-Santurde *et al.*, 2011	Sables de fonderie	Additif pour bétons, revêtement de routes	35,0
Quijorna *et al.*, 2012			40,0
Shih *et al.*, 2004	Scories (acier, tionite)	Additif pour ciments, agrégats	30,0
Dondi *et al.*, 2010			9,0
Domínguez and Ullman, 1996	Cendres et poussières	Additif pour ciments, agrégats, sable, revêtement de routes, dallage	20,0
Cultrone *et al.*, 2005			15,0
Lin, 2006			40,0
Koseoglu *et al.*, 2010			40,0
Uslu and Arol, 2004	Résidus de minéraux (bore, perlite, hématite)	Peu de recyclage : pollution environnementale	40,0
Menezes *et al.*, 2005			60,0
Topçu and Işıkdağ, 2007			50,0
Chen *et al.*, 2011			De 77 à 100
Saboya Jr. *et al.*, 2007	Résidus de marbre	Additif pour bétons/ciments, revêtement de routes	20,0
Montero *et al.*, 2009			35,0
Eliche-Quesada *et al.*, 2012b			20,0
Dhanapandian and Gnanavel, 2010	Résidus marbre + granite	Peu de recyclage : pollution environnementale	50,0
Lin, 2007	Déchets du verre	Additifs pour bétons, revêtement de routes, matériaux composites, isolant fibres de verre	40,0
Dondi *et al.*, 2009			5,0
Abalı *et al.*, 2007	Phosphogypse	Additif pour ciments, recouvrement de toiture	20,0

3.2.3. Préparation des briques de terre cuite porosées

Aux matières premières utilisées traditionnellement, c'est-à-dire l'argile, le sable et l'eau, sont ici ajoutés les additifs porogènes décrits précédemment.

Ces derniers (co-produits agricoles ou des déchets industriels) vont être rassemblés mais également caractérisés aussi bien au niveau de leur composition chimique (par

exemple rayons X, taux d'humidité, densité, granulométrie), que de leur comportement thermique (analyse thermogravimétrique ou calorimétrie différentielle à balayage) suivant les moyens disponibles (Kornmann, 2009).

Après incorporation des adjuvants lors de l'étape de préparation de la pâte, le procédé de fabrication des briques porosées est identique en tout point à celui des briques traditionnelles présenté au paragraphe 3.1. de ce chapitre avec les étapes de façonnage, séchage puis cuisson.

Suivant les disponibilités des appareillages, les processus de fabrication varient dans la littérature, que ce soit au niveau de la forme du produit fini (briques, cubes, pièces cylindriques ou autres) ou de la méthode de façonnage utilisée (utilisation d'une boite de moulage, moulage manuel, extrusion, pressage) ou encore des conditions opératoires pour le séchage et la cuisson. Dans la suite de cette partie, nous nous intéresserons uniquement aux briques porosées utilisant des agents issus de ressources renouvelables disponibles, ce qui sera le cas dans notre projet BIOCLAY.

Le Tableau I - 7 recense les procédés de fabrication des produits de terre cuite porosés présents dans la littérature.

Tableau I - 7 : Méthode de préparation des échantillons de terre cuite porosés dans la littérature

Références **(Code additif)**	**Dimensions du produit (mm)**	**Façonnage**	**Séchage**	**Cuisson**
Saiah *et al.*, 2010 (PBE, RMS, GCA, GMS, GBE, GTL, FRX)	n.c.	Extrusion	Entre 20 et 50 h	Entre 850 et 1150 °C
Demir, 2008 (HBE, SRE, CPTC)	100x75x40	Extrusion	21 °C et 60 %HR pendant 3 jours puis 110 °C	2 °C/min jusqu'à 600 °C puis 4 °C/min jusqu'à 900 °C
De la Casa *et al.*, 2012 (CPHO)	130x130x18	Extrusion	T_{amb} pendant 12 h puis 110 °C pendant 24 h	Jusqu'à 1020 °C (cuisson sur 24 h)
La Rubia-García *et al.*, 2012 (CPHO)	60x30x10	Pressage (10 Tm)	110 °C pendant 48 h	Jusqu'à 950 °C (cuisson sur 24h)
Bánhidi and Gömze, 2008 (CTL, PRZ, SRE)	300x300x50	Boite de moulage	T_{amb} pendant 3 jours puis 90 °C	100 °C/min jusqu'à 900 °C
Chiang *et al.*, 2009 (CERZ)	55x20	Pressage	n.c.	5 °C/min jusqu'à 800-1100 °C
Sutas *et al.*, 2012 (PRZ)	100x150x300	Moulage par coulage	n.c.	Jusqu'à 700 °C pendant 7 jours

Tableau I – 7 (suite) : Méthode de préparation des échantillons de terre cuite porosés dans la littérature

Références **(Code additif)**	**Dimensions du produit (mm)**	**Façonnage**	**Séchage**	**Cuisson**
Kadir *et al.*, 2010 (MCS)	100x100x100 225x110x75 300x100x50	Moulage manuel	105 °C pendant 24 h	Jusqu'à 1050 °C
Russ *et al.*, 2005 (DDB)	200x16	Extrusion	T_{amb} pendant 3 jours puis 130 °C pendant 3 jours	Jusqu'à 950 °C pendant 6 h
Eliche-Quesada *et al.*, 2011 (BDB, MDC, EUBI)	60x30x10	Pressage (54,5 MPa)	110 °C pendant 48 h	10 °C/min jusqu'à 950 °C
Martínez *et al.*, 2012 (BDB)	60x30x10	Pressage (54,5 MPa)	110 °C pendant 48 h	10 °C/min jusqu'à 950 °C
Demir *et al.*, 2005 (RPK)	40x33 150x25x25	Extrusion	21 °C et 40 %HR pendant 3 jours puis 105 °C	2 °C/min jusqu'à 600°C puis 5 °C/min jusqu'à 900 °C
Sutcu and Akkurt, 2009 (RPR)	85x85x10	Pressage (10 MPa)	T_{amb} pendant une nuit puis 45 °C pendant 1 h	2,5 °C/min jusqu'à 600°C puis 10 °C/min jusqu'à 1100 °C
Shukla *et al.*, 2010 (RFM)	95x48x42	Pressage	n.c.	925 °C pendant 1 h
Eliche-Quesada *et al.*, 2012a (GRN, GFB)	60x30x10	Pressage (54,5 MPa)	n.c.	3 °C/min jusqu'à 1050 °C
Faria *et al.*, 2012 (CBCS)	Diamètre du cylindre : 25	Pressage (21 MPa)	110 °C pendant 24 h	Jusqu'à 1000 °C (cuisson sur 24 h)
Demir, 2006 (DDT)	40x70x100	Extrusion	21 °C et 60 %HR pendant 3 jours puis 105 °C	2 °C/min jusqu'à 600 °C puis 5 °C/min jusqu'à 900 °C
Phonphuak and Thiansem, 2012 (RPC)	50x95x30	Moulage manuel	T_{amb} pendant 24 h puis 110 °C pendant 24 h	Jusqu'à 900, 950, 1000 ou 1100 °C
Pérez-Villarejo *et al.*, 2012 (RIB)	60x30x10	Pressage (54,6 MPa)	110 °C pendant 48 h	10 °C/min jusqu'à 950 °C
Mekki *et al.*, 2008 (EUBI)	65x45x20	n.c.	n.c.	920 °C

Tableau I – 7 (suite) : Méthode de préparation des échantillons de terre cuite porosés dans la littérature

Références (Code additif)	Dimensions du produit (mm)	Façonnage	Séchage	Cuisson
Koseoglu *et al.*, 2010 (EUBI)	140x80	Pressage (15 MPa)	107 °C pendant 24 h	1080 °C pendant 4 h
Basegio *et al.*, 2002 (EUBI)	60x20x8	Pressage (20 MPa)	110 °C pendant 24 h	1000, 1100 ou 1180 °C pendant 2 h
Weng *et al.*, 2003 (EUBI)	230x110x60	Moulage	T_{amb} pendant 24 h puis 103 °C pendant 24 h	De 880 à 1000 °C pendant 6 h
Herek *et al.*, 2012 (EUBI)	73x55x35	Extrusion	100 °C pendant 24 h	De 100 à 900 °C (cuisson sur 3 jours)

3.3. Propriétés des briques de terre cuite porosées

Une fois les échantillons préparés suivant les processus décrits au paragraphe précédent, les impacts des agents porogènes sur les propriétés de la brique finale sont étudiés.

3.3.1. Propriétés physiques

Sur les briques de terre cuite, de nombreuses propriétés physiques peuvent être mesurées : retrait linéaire, perte au feu, densité, absorption d'eau et porosité. Dans cette étude, pour chaque article de la littérature, seuls les produits présentant les meilleurs résultats seront détaillés (le pourcentage massique d'additif sera précisé pour chaque essai).

3.3.1.1. Retrait linéaire

Le retrait linéaire (**RL**) est déterminé en mesurant la longueur de l'échantillon soit avant et après l'étape de séchage, soit avant et après l'étape de cuisson, soit entre le début et la fin du procédé complet en utilisant un pied à coulisse suivant la norme ASTM C210-95.

Celui-ci apparaît lors de la cuisson, et plus particulièrement lors de la vitrification, appelée également frittage : les particules céramiques fusionnent pour ainsi se rapprocher, ce qui va entraîner un retrait linéaire au niveau de l'échantillon (Martínez *et al.*, 2012).

Dans la Figure I – 6, seuls les retraits linéaires mesurés avant et après l'étape de cuisson sont présentés, ceux-ci étant le plus étudiés dans la littérature. Ils sont exprimés en pourcentage et calculés suivant la formule suivante :

$$\mathbf{RL_{cuisson}} = \frac{\mathbf{L_{sec}} - \mathbf{L_{cuit}}}{\mathbf{L_{sec}}} \times \mathbf{100}$$

Avec $\mathbf{L_{sec}}$ la longueur de l'échantillon après l'étape de séchage (mm) et $\mathbf{L_{cuit}}$ la longueur de l'échantillon après l'étape de cuisson (mm).

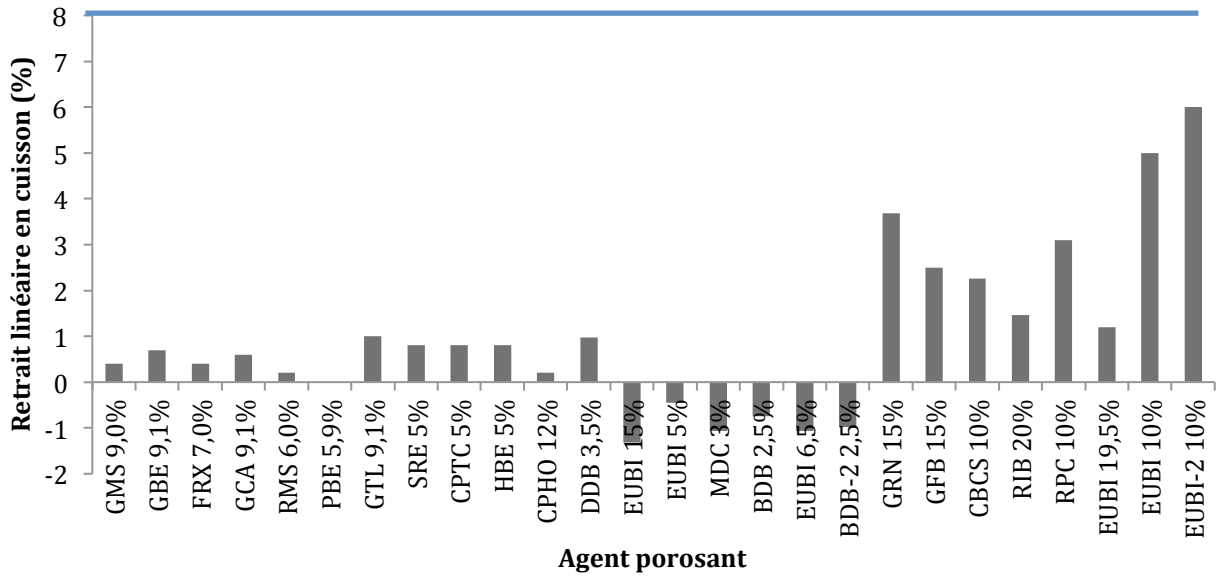

Figure I - 6 : Retrait linéaire en cuisson pour des échantillons de terre cuite contenant des agents porosants* (la droite bleue représentant la limite industrielle pour le retrait linéaire)

***** Avec les abréviations suivantes : **GMS** : graines de maïs, **GBE** : graines de blé, **FRX** : fibres de résineux, **GCA** : graines de colza, **RMS** : rafles de maïs, **PBE** : paille de blé, **GTL** : graines de tournesol (Saiah *et al*., 2010), **SRE** : sciure, **CPTC** : co-produits du tabac, **HBE** : herbe (Demir, 2008), **CPHO** : co-produits de l'huile d'olive (de la Casa *et al*., 2012), **DDB** : drèches de brasserie (Russ *et al*., 2005), **EUBI** : eaux usées ou boues industrielles, **MDC** : marc de café, **BDB** : bagasse de brasserie (Eliche-Quesada *et al*., 2011), **BDB-2** : bagasse de brasserie (Martínez *et al*., 2012), **GRN** : glycérine, **GFB** : gâteau de filtration de biodiesel (Eliche-Quesada *et al*., 2012a), **CBCS** : cendres de bagasse de canne à sucre (Faria *et al*., 2012), **RIB** : résidus de l'incinération de biomasse (Pérez-Villarejo *et al*., 2012), **RPC** : résidus de la production de charbon (Phonphuak and Thiansem, 2012), **EUBI** : eaux usées ou boues industrielles (Mekki *et al*., 2008 ; Basegio *et al*., 2002 and Weng *et al*., 2003).

D'après la Figure I – 6, on peut remarquer que pour la majorité des agents porosants, le retrait linéaire en cuisson est positif. Cette diminution des dimensions de l'échantillon formé peut être expliquée par l'évaporation de l'eau contenue dans la matrice. Il est nécessaire de préciser qu'un retrait trop important peut fragiliser le matériau en créant des tensions voire des ruptures dans sa structure (Mekki *et al*., 2008). En effet, pour conserver des propriétés mécaniques intéressantes, le retrait linéaire doit être au maximum de 8 % (Weng *et al*., 2003 ; Kornmann, 2009).

On peut également constater que l'ajout de certains additifs crée un retrait linéaire en cuisson négatif, ce qui se traduit alors par une légère expansion du matériau. Ceci peut

être expliqué par la forte teneur en quartz des argiles utilisées dans ces cas-là, qui est inerte dans les plages de température étudiées, réduisant ainsi la contraction du produit (Eliche-Quesada *et al*., 2012b).

On peut également remarquer que les retraits dépendent de l'agent porosant utilisé, de sa nature ainsi que du pourcentage incorporé. Il est délicat de réaliser des comparaisons entre les résultats obtenus. Par contre, pour chaque additif, il est important de préciser que les retraits linéaires en cuisson sont tous inférieurs à la valeur maximale préconisée de 8 %. Plus le retrait est faible, plus les propriétés mécaniques du produit fini seront intéressantes. Ainsi, les échantillons contenant des boues (EUBI 10 % - Basegio *et al*., 2002 et EUBI-2 10 % - Weng *et al*., 2003) possédant des retraits relativement importants (respectivement de 5 % et 6 %) risquent de présenter des performances mécaniques limitées ; il sera donc difficile d'envisager pour ces produits un passage à échelle autre que celle du laboratoire, sans amélioration des conditions opératoires.

3.3.1.2. Perte au feu

La perte au feu (**PF**) d'un échantillon de terre cuite est déterminée en mesurant la perte de masse du matériau entre les étapes de séchage et de cuisson. Les résultats présentés dans la littérature, exprimés en pourcentage, sont résumés dans la Figure I - 7. La perte au feu de chaque échantillon est calculée selon la formule suivante :

$$\mathbf{PF} = \frac{\mathbf{M_{sec}} - \mathbf{M_{cuit}}}{\mathbf{M_{sec}}} \times \mathbf{100}$$

Avec $\mathbf{M_{sec}}$ la masse de l'échantillon après l'étape de séchage (g) et $\mathbf{M_{cuit}}$ la masse de l'échantillon après l'étape de cuisson (g).

On peut constater que la perte au feu augmente avec l'ajout d'agents porosants dans la matrice argileuse. En effet, incorporer des composés organiques ou non dans l'argile entraîne la formation de pores durant le procédé, pendant les étapes de séchage ou de cuisson. Sous l'effet de la température, les particules se décomposent en libérant des gaz, par déshydroxylation ou par décomposition des carbonates (minéraux contenus dans l'argile ou organiques issus des additifs par exemple). Cette formation de vides dans la structure de la brique conduit à une diminution de la masse du fait que le gaz pèse moins lourd que l'argile ou que n'importe quel additif incorporé; ce qui aura des conséquences sur les propriétés mécaniques, notamment au niveau de la compression et qui risquera de fragiliser le produit formé (Lin, 2006). Afin de conserver une résistance mécanique satisfaisante, il est alors préconisé de maintenir la perte au feu inférieure à 15 % (Weng *et al*., 2003).

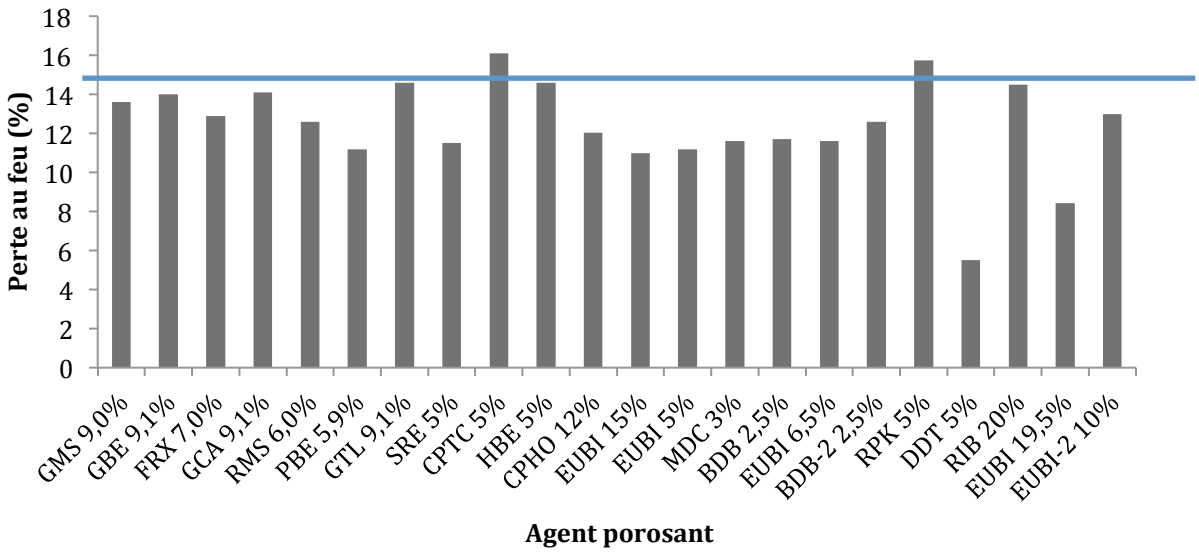

Figure I - 7 : Perte au feu pour des échantillons de terre cuite contenant des agents porosants* (la droite bleue représentant la limite industrielle pour la perte au feu)

* Avec les abréviations suivantes : **GMS** : graines de maïs, **GBE** : graines de blé, **FRX** : fibres de résineux, **GCA** : graines de colza, **RMS** : rafles de maïs, **PBE** : paille de blé, **GTL** : graines de tournesol (Saiah *et al.*, 2010), **SRE** : sciure, **CPTC** : co-produits du tabac, **HBE** : herbe (Demir, 2008), **CPHO** : co-produits de l'huile d'olive (de la Casa *et al.*, 2012), **EUBI** : eaux usées ou boues industrielles, **MDC** : marc de café, **BDB** : bagasse de brasserie (Eliche-Quesada *et al.*, 2011), **BDB-2** : bagasse de brasserie (Martínez *et al.*, 2012), **RPK** : résidus de pâte Kraft (Demir *et al.*, 2005), **DDT** : déchets de thé (Demir, 2006), **RIB** : résidus de l'incinération de biomasse (Pérez-Villarejo *et al.*, 2012), **EUBI** : eaux usées ou boues industrielles (Mekki *et al.*, 2008 and Weng *et al.*, 2003).

La plupart des agents porosants utilisés dans la littérature induisent une perte au feu inférieure à cette valeur, à l'exception des co-produits du tabac (CPDT 5% - Demir, 2008) avec une perte au feu de 16,10 % et les résidus de pâte Kraft (RPK 5 % - Demir *et al.*, 2005) avec une perte de 15,75 %.

De la même manière que pour le retrait linéaire en cuisson, il est difficile de comparer les additifs entre eux, chacun étant introduit dans des quantités différentes.

3.3.1.3. Porosité apparente ou porosité accessible à l'eau

Une autre caractéristique physique des produits de terre cuite, la porosité apparente, appelée également porosité accessible à l'eau, a été déterminée pour les échantillons testés dans la littérature. Cette grandeur est mesurée en suivant la méthode d'Archimède décrite dans la norme ASTM C373-88. Les résultats obtenus pour les différents additifs testés sont présentés dans la Figure I – 8. Cette propriété ayant été peu mesurée, on retrouve moins de résultats dans la littérature.

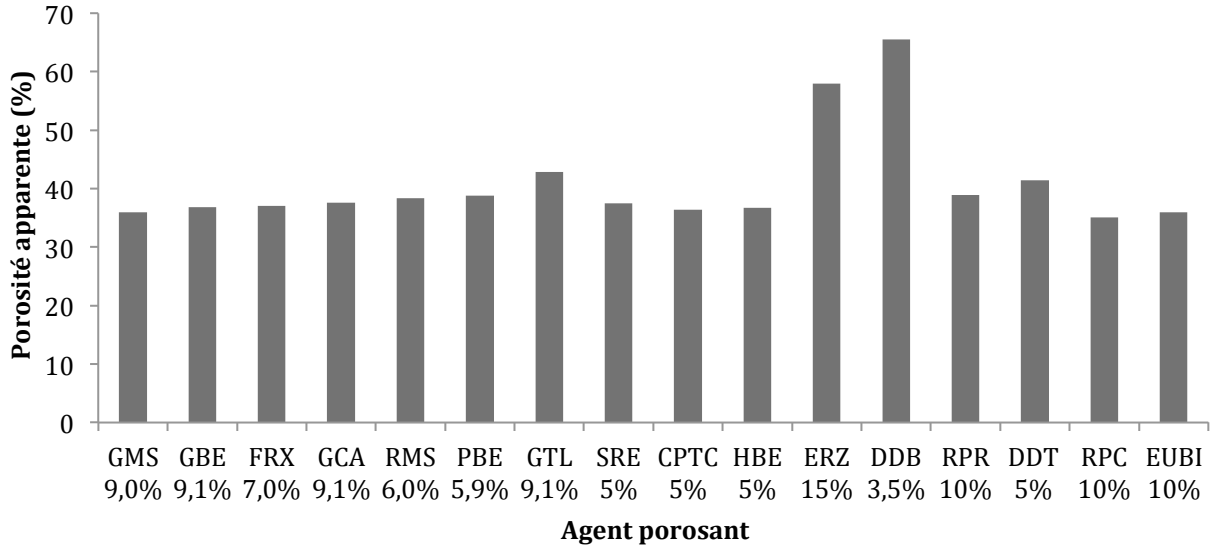

Figure I - 8 : Porosité apparente pour des échantillons de terre cuite contenant des agents porosants*

* Avec les abréviations suivantes : **GMS** : graines de maïs, **GBE** : graines de blé, **FRX** : fibres de résineux, **GCA** : graines de colza, **RMS** : rafles de maïs, **PBE** : paille de blé, **GTL** : graines de tournesol (Saiah *et al.*, 2010), **SRE** : sciure, **CPTC** : co-produits du tabac, **HBE** : herbe (Demir, 2008), **ERZ** : enveloppe de riz (Chiang *et al.*, 2009), **DDB** : drêches de brasserie (Russ *et al.*, 2005), **RPR** : résidus de papiers recyclés (Sutcu and Akkurt, 2009), **DDT** : déchets de thé (Demir, 2006), **RPC** : résidus de production de charbon (Phonphuak and Thiansem, 2012) et **EUBI** : eaux usées ou boues industrielles (Basegio *et al.*, 2002).

L'incorporation d'agents porosants dans la matrice argileuse contribue à l'augmentation de la porosité dans le produit fini.

Tous les échantillons testés dans la littérature présentent une porosité apparente comprise entre 35 % et 65 %. A l'heure actuelle, il n'existe pas de recommandation concernant la porosité à ne pas dépasser pour les produits en terre cuite. Toutefois, sachant que la formation de pores va impacter les performances mécaniques du système, une valeur trop importante risque d'être problématique. En effet, le matériau étant alors composé en plus grande partie de vide, le produit fini en sera d'autant plus fragilisé.

De ce fait, les échantillons contenant des drêches de brasserie (DDB 3,5 % - Russ *et al.*, 2005) ou des enveloppes de riz (ERZ 15 % - Chiang *et al.*, 2009), qui conduisent respectivement à une obtention de 65,5 % et 58 % de porosité apparente, ne devraient pas être envisagés pour un transfert à échelle industrielle étant donné la fragilisation attendue des produits finis. Il faut cependant toujours rapporter cette valeur de porosité à la valeur initiale du matériau argileux brut sans additif : en effet, pour ces deux adjuvants, les échantillons de terre cuite sans additif présentaient déjà une porosité relativement importante (64 % pour Russ *et al.*, 2005).

3.3.1.4. Masse volumique apparente

La masse volumique apparente des produits porosés formés est déterminée en calculant le *ratio* entre la masse sèche de la brique et son volume, selon la norme ASTM C373-88. Les résultats de masse volumique apparente ainsi que ceux présentant les variations en comparaison avec les échantillons de référence sans agent porosant sont présentés aux Figure I - 9 et Figure I – 10.

Le fait d'ajouter des agents porosants dans la matrice argileuse va diminuer la densité du matériau formé, comme présenté sur la Figure I – 10. En effet, les briques classiques, sans additif, étant des produits relativement lourds et denses, il a été envisagé de les alléger le plus possible tout en conservant des performances mécaniques satisfaisantes, pour ainsi les utiliser notamment sur des bâtiments plus hauts que ceux habituellement réalisés en briques mais également pour améliorer les conditions de manutention lors de la pose des matériaux sur chantier. Il est important de préciser que les briques étant des matériaux de structure lourds, la hauteur des bâtiments construits est très limitée (2 étages en général). Le fait de réduire leur poids, en donnant une nouvelle utilisation par la même occasion à des déchets, s'avère être une solution intéressante pour obtenir les résultats escomptés.

Pour les échantillons testés dans la littérature, la diminution de la densité n'est pas négligeable (entre 10 et 25 %) à l'exception de ceux contenant des rafles de maïs (RMS 6 % - Saiah *et al.*, 2010), des drêches de brasserie (DDB 3,5 % - Russ *et al.*, 2005) ou des cendres de bagasse de canne à sucre (CBCS 10 % - Faria *et al.*, 2012). Les résultats obtenus pour ces trois additifs sont relativement surprenants sachant que les échantillons avec des drêches présentent la valeur de porosité la plus importante, ce qui devrait normalement conduire à une importante diminution de la densité.

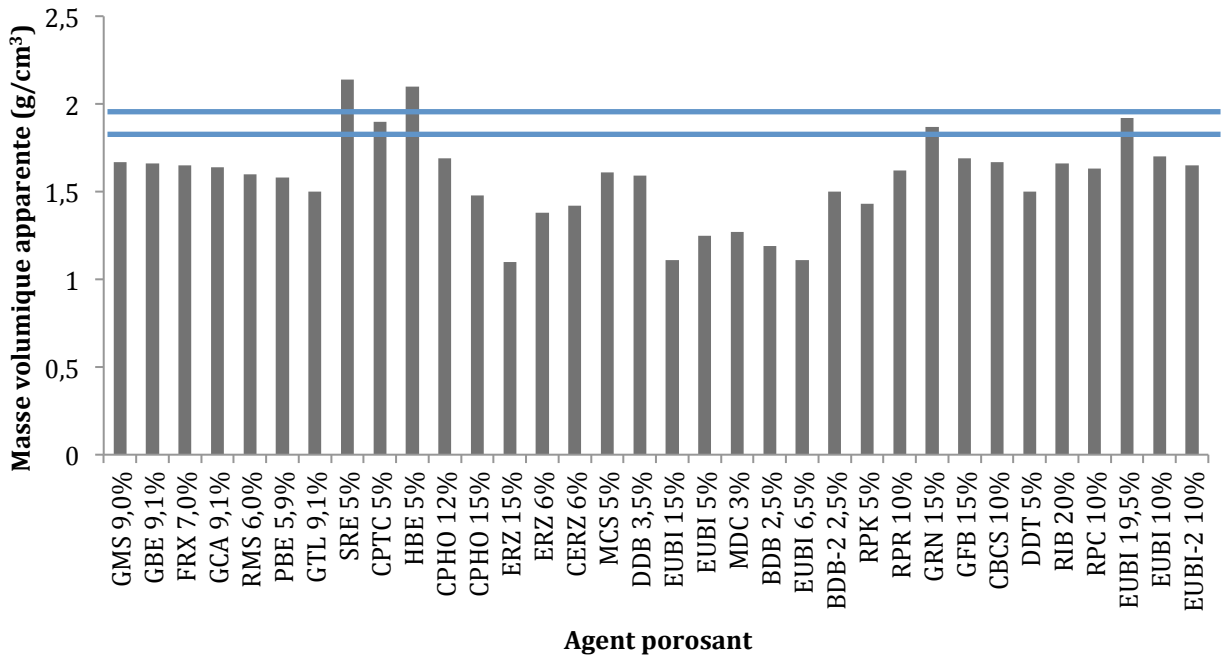

Figure I - 9 : Masse volumique apparente pour des échantillons de terre cuite contenant des agents porosants* (les droites bleues représentant les recommandations industrielles)

* Avec les abréviations suivantes : **GMS** : graines de maïs, **GBE** : graines de blé, **FRX** : fibres de résineux, **GCA** : graines de colza, **RMS** : rafles de maïs, **PBE** : paille de blé, **GTL** : graines de tournesol (Saiah *et al.*, 2010), **SRE** : sciure, **CPTC** : co-produits du tabac, **HBE** : herbe (Demir, 2008), **CPHO** : co-produits de l'huile d'olive (De la Casa *et al.*, 2012; La Rubia-García *et al.*, 2012), **ERZ** : enveloppe de riz (Chiang *et al.*, 2009 ; Sutas *et al.*, 2012), **CERZ** : cendres d'enveloppe de riz (Sutas *et al.*, 2012), **MCS** : mégots de cigarettes (Kadir *et al.*, 2010), **DDB** : drêches de brasserie (Russ *et al.*, 2005), **EUBI** : eaux usées ou boues industrielles, **MDC** : marc de café, **BDB** : bagasse de brasserie (Eliche-Quesada *et al.*, 2011), **BDB-2** : bagasse de brasserie (Martínez *et al.*, 2012), **RPK** : résidus de pâte Kraft (Demir *et al.*, 2005), **RPR** : résidus de papiers recyclés (Sutcu and Akkurt, 2009), **GRN** : glycérine, **GFB** : gâteau de filtration de biodiesel (Eliche-Quesada *et al.*, 2012a), **CBCS** : cendres de bagasse de canne à sucre (Faria *et al.*, 2012), **DDT** : déchets du thé (Demir, 2006), **RIB** : résidus de l'incinération de biomasse (Pérez-Villarejo *et al.*, 2012), **RPC** : résidus de la production de charbon (Phonphuak and Thiansem, 2012), **EUBI** : eaux usées ou boues industrielles (Mekki *et al.*, 2008 ; Basegio *et al.*, 2002 and Weng *et al.*, 2003).

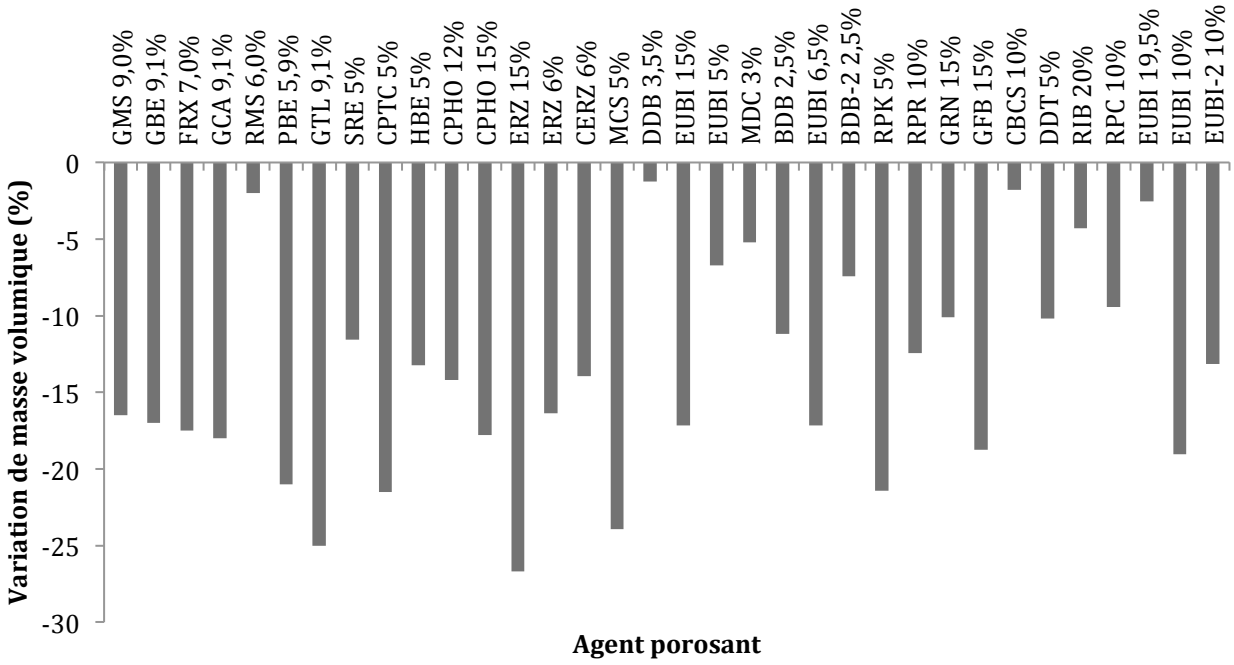

Figure I - 10 : Variation de la masse volumique pour les échantillons de briques de terre cuite contenant des agents porosants*

* Avec les abréviations présentées à la Figure I – 9.

Il est important de préciser qu'une diminution trop importante de la densité peut entraîner des défauts de la structure même du matériau et une diminution de la résistance mécanique. Il est recommandé pour une brique non porosée, c'est-à-dire sans additif incorporé, que sa densité apparente soit comprise entre 1,8 et 2 g/cm^3 (Weng *et al.*, 2003). D'après la Figure I - 9, on peut remarquer que la plupart des échantillons ne sont pas compris dans l'intervalle conseillé (représenté par les droites bleues). Les valeurs observées sont beaucoup plus faibles avec notamment les matériaux contenant des enveloppes de riz (ERZ 15 % - Chiang *et al.*, 2009) ou certains utilisant des eaux usées ou boues industrielles (EUBI 10 % ou 6,5 % - Eliche-Quesada *et al.*, 2011) qui présentent les valeurs de densité les plus faibles (de l'ordre de 1 g/cm^3).

Cette propriété physique doit être prise en considération et être corrélée aux performances mécaniques du produit fini. En effet, la caractéristique essentielle des matériaux de construction est la résistance mécanique, le but étant d'éviter l'effondrement des bâtiments qui seront construits avec ces produits.

3.3.1.5. Absorption d'eau

La détermination de la capacité des briques de terre cuite à absorber l'eau, dans la littérature, se fait suivant la norme ASTM C373-88. Les échantillons sont séchés pendant 24 heures à 110 °C puis pesés jusqu'à atteindre une masse constante. Après les avoir mis à refroidir pendant 24 heures, ils sont immergés dans un récipient rempli d'eau pendant 24 heures. Après ce laps de temps, les échantillons sont récupérés, séchés et repesés une

fois leur masse stabilisée. La quantité d'eau absorbée peut ainsi être mesurée. Les résultats pour les échantillons présentés dans la littérature sont détaillés dans la Figure I – 11.

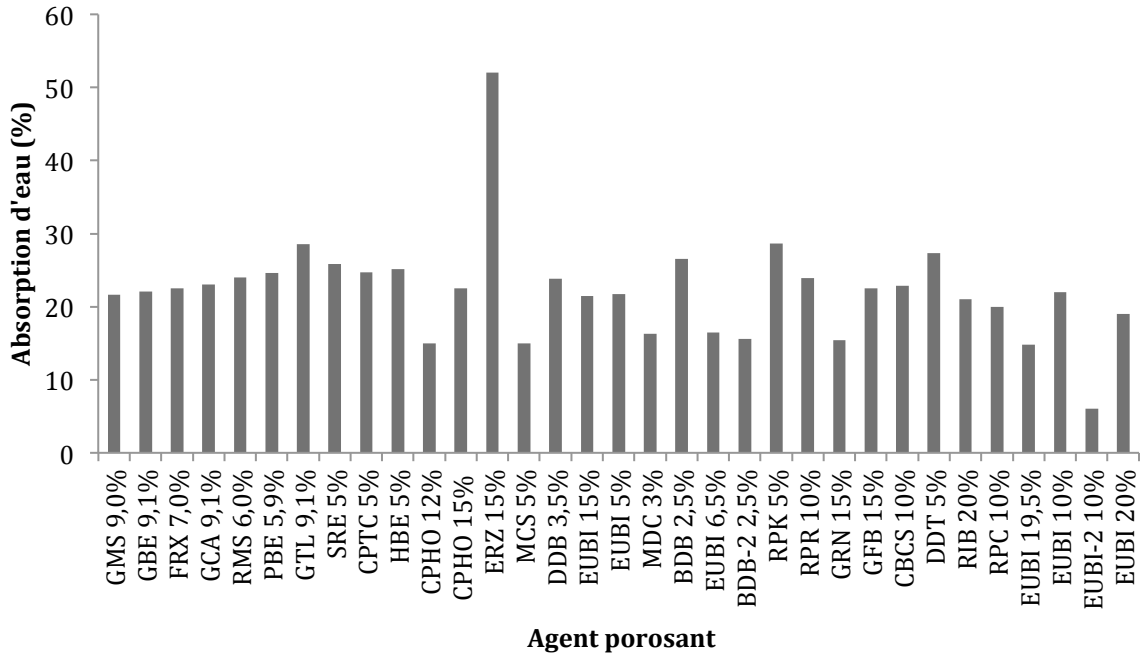

Figure I - 11 : Absorption d'eau pour des échantillons de terre cuite contenant des agents porosants*

* Avec les abréviations suivantes : **GMS** : graines de maïs, **GBE** : graines de blé, **FRX** : fibres de résineux, **GCA** : graines de colza, **RMS** : rafles de maïs, **PBE** : paille de blé, **GTL** : graines de tournesol (Saiah *et al*., 2010), **SRE** : sciure, **CPTC** : co-produits du tabac, **HBE** : herbe (Demir, 2008), **CPHO** : co-produits de l'huile d'olive (De la Casa *et al*., 2012; La Rubia-García *et al*., 2012), **ERZ** : enveloppe de riz (Chiang *et al*., 2009), **MCS** : mégots de cigarettes (Kadir *et al*., 2010), **DDB** : drêches de brasserie (Russ *et al*., 2005), **EUBI** : eaux usées ou boues industrielles, **MDC** : marc de café, **BDB** : bagasse de brasserie (Eliche-Quesada *et al*., 2011), **BDB-2** : bagasse de brasserie (Martínez *et al*., 2012), **RPK** : résidus de pâte Kraft (Demir *et al*., 2005), **RPR** : résidus de papiers recyclés (Sutcu and Akkurt, 2009), **GRN** : glycérine, GFB : gâteau de filtration de biodiesel (Eliche-Quesada *et al*., 2012a), **CBCS** : cendres de bagasse de canne à sucre (Faria *et al*., 2012), **DDT** : déchets du thé (Demir, 2006), **RIB** : résidus de l'incinération de biomasse (Pérez-Villarejo *et al*., 2012), **RPC** : résidus de la production de charbon (Phonphuak and Thiansem, 2012), **EUBI** : eaux usées ou boues industrielles (Mekki *et al*., 2008 ; Basegio *et al*., 2002 ; Weng *et al*., 2003 and Herek *et al*., 2012)

La création de porosité due à l'utilisation d'agents porosants dans la formulation des briques de terre cuite conduit à une augmentation de la capacité d'absorption d'eau. En effet, les trous créés dans la structure vont se remplir d'eau lors de l'immersion de l'échantillon. Suivant la répartition de la porosité et de la façon dont les pores sont connectés les uns aux autres, l'eau peut pénétrer la matrice de manière plus ou moins rapide, suivant un chemin préférentiel.

En se référant aux Figure I – 8 et Figure I - 11, on peut se rendre compte que les échantillons ayant une forte capacité d'absorption d'eau sont aussi caractérisés par une porosité importante notamment dans le cas de l'utilisation comme additif de l'enveloppe de riz (ERZ 15 % - Chiang *et al*., 2009) qui aboutit à une brique pouvant absorber 52 % d'eau et possédant une porosité de 58 %.

Ces deux propriétés, porosité et absorption d'eau, semblent liées. En effet, on peut remarquer que les échantillons caractérisés par Saiah *et al.* (2010), représentés par les histogrammes GMS (graines de maïs) à GTL (graines de tournesol), présentent un profil croissant similaire pour les mesures de porosité (Figure I – 8) et de capacité d'absorption d'eau (Figure I – 11). *A contrario*, les échantillons contenant des drêches de brasserie (DDB 3,5 % - Russ *et al*., 2005) possèdent la valeur la plus élevée de porosité apparente (65,53 %) mais absorbent uniquement 23,83 % d'eau, ce qui est une valeur loin d'être parmi les plus élevées des échantillons testés dans la littérature. Ceci peut sans doute être expliqué par la distribution du réseau poreux avec notamment la taille des pores ou les connexions entre eux.

Aucune valeur maximale d'absorption d'eau n'est indiquée dans les normes. Cependant, une capacité trop importante à absorber l'eau peut être pénalisante pour la brique formée. En effet, trop d'eau dans le système peut affecter sa durabilité ainsi que sa résistance aux conditions naturelles (Pérez-Villarejo *et al*., 2012).

3.3.2. Propriétés mécaniques

Afin de s'assurer de la qualité et de la performance des matériaux développés, notamment pour une utilisation dans le secteur du bâtiment, il est essentiel de considérer l'impact des additifs sur les propriétés mécaniques du produit. Les résistances en compression mesurées dans la littérature sont présentées dans la Figure I - 12. Certains auteurs ont étudié les résistances en flexion, mais très peu de résultats sont disponibles pour en faire une réelle comparaison.

Comme nous avons pu l'expliquer précédemment, la diminution observée pour la densité apparente, liée à la formation de pores dans la matrice des briques expérimentales, a un effet direct sur la résistance mécanique du produit. En effet, les échantillons ayant les plus faibles résistances en compression notamment ceux contenant des enveloppes de riz (ERZ 15 % ou 6 % - Chiang *et al*., 2009 ; Sutas *et al*., 2012) ou des cendres d'enveloppe de riz (CERZ 6 % - Sutas *et al*., 2012) possèdent également une faible masse volumique apparente, comme c'est le cas pour l'échantillon contenant des enveloppes de riz ERZ 15 % (Figure I – 9). Les propriétés mécaniques s'effondrent complètement pour des échantillons trop allégés, c'est-à-dire avec une masse volumique apparente trop faible.

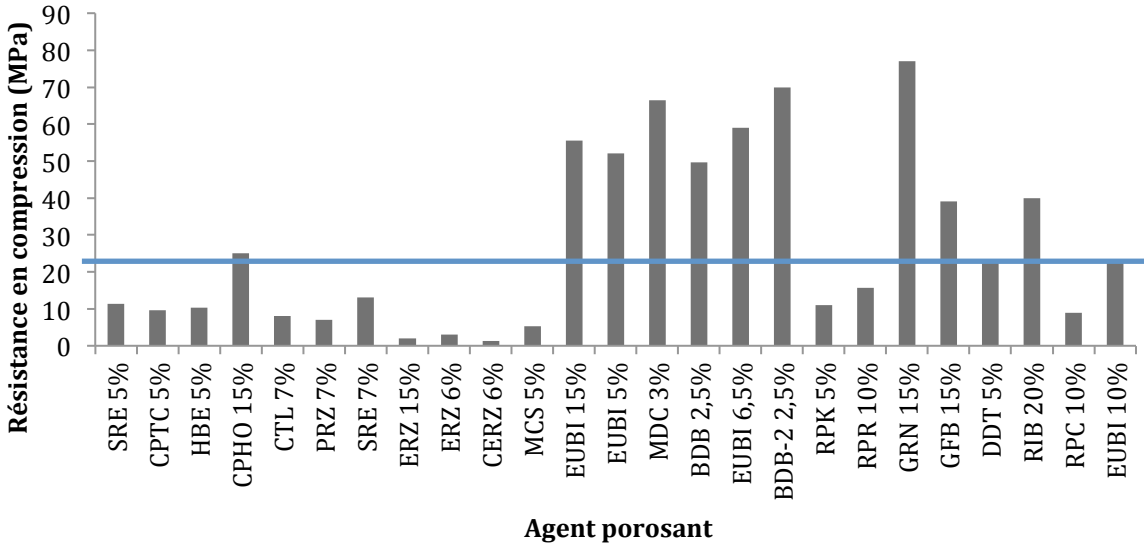

Figure I - 12 : Résistance en compression pour des échantillons de terre cuite contenant des agents porosants*

* Avec les abréviations suivantes : **SRE** : sciure, **CPTC** : co-produits du tabac, **HBE** : herbe (Demir, 2008), **CPHO** : co-produits de l'huile d'olive (La Rubia-García *et al*., 2012), **CTL** : coques de tournesol, **PRZ** : peau du riz, **SRE** : sciure (Bánhidi and Gömze, 2008), **ERZ** : enveloppe de riz (Chiang *et al*., 2009 ; Sutas *et al*., 2012), **CERZ** : cendres d'enveloppe de riz (Sutas *et al*., 2012), **MCS** : mégots de cigarettes (Kadir *et al*., 2010), **EUBI** : eaux usées ou boues industrielles, **MDC** : marc de café, **BDB** : bagasse de brasserie (Eliche-Quesada *et al*., 2011), **BDB-2** : bagasse de brasserie (Martínez *et al*., 2012), **RPK** : résidus de pâte Kraft (Demir *et al*., 2005), **RPR** : résidus de papiers recyclés (Sutcu and Akkurt, 2009), **GRN** : glycérine, **GFB** : gâteau de filtration de biodiesel (Eliche-Quesada *et al*., 2012a), **DDT** : déchets du thé (Demir, 2006), **RIB** : résidus de l'incinération de biomasse (Pérez-Villarejo *et al*., 2012), **RPC** : résidus de la production de charbon (Phonphuak and Thiansem, 2012), **EUBI** : eaux usées ou boues industrielles (Weng *et al*., 2003).

Il sera donc nécessaire de faire des compromis entre l'allégement du matériau et la résistance mécanique attendue afin d'éviter de produire des matériaux trop fragiles. En effet, d'après les normes industrielles, une brique classique, sans agent porogène, doit avoir une résistance en compression au minimum égale à 100 kg/cm^2, ce qui correspond à environ 10 MPa (Weng *et al*., 2003). Dans notre projet, la valeur inférieure définie par les industriels pour la résistance en compression est fixée à 25 MPa. La plupart des échantillons présentés sur la Figure I – 12 ont une résistance en compression inférieure à celle recommandée par les industriels : on peut supposer que soit le pourcentage de matière incorporée est trop important, soit l'additif utilisé n'est pas suffisamment efficace dans les conditions où il est employé.

Au contraire, certains échantillons testés présentent une résistance mécanique satisfaisante (Eliche-Quesada *et al*., 2011 et Martínez *et al*., 2012). Il est quand même intéressant de noter que les références non porosées de ces auteurs ont également des

valeurs de résistance en compression très élevées (61,2 MPa pour Eliche-Quesada *et al.*, 2011 et 65 MPa pour Martínez *et al.*, 2012).

3.3.3. Performance thermique

L'impact de l'addition de déchets dans les briques de terre cuite sur les propriétés thermiques a aussi été très peu étudié dans la littérature ; les résultats disponibles sont présentés à la Figure I - 13. L'isolation thermique est mesurée en déterminant la conductivité thermique ; diverses méthodes peuvent être utilisées suivant les appareils disponibles (plaque chaude gardée, fil chaud par exemple).

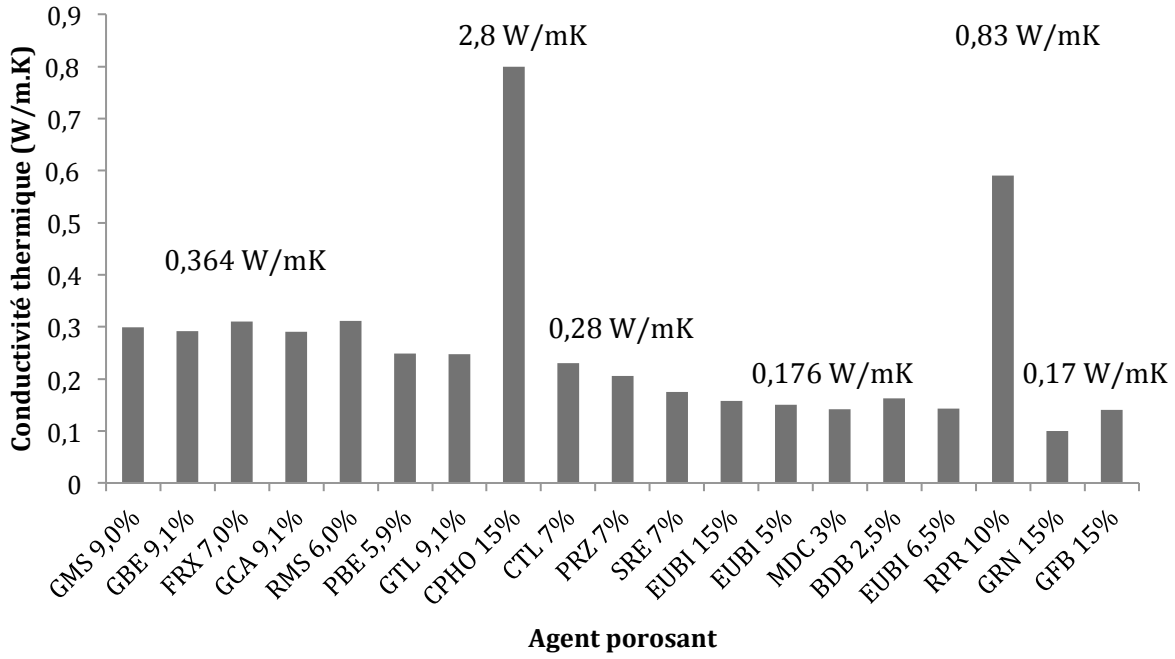

Figure I - 13 : Conductivité thermique des échantillons de terre cuite avec agents porosants* (la valeur au dessus des histogrammes correspondant à la valeur pour la référence sans additif)

* Avec les abréviations suivantes : **GMS** : graines de maïs, **GBE** : graines de blé, **FRX** : fibres de résineux, **GCA** : graines de colza, **RMS** : rafles de maïs, **PBE** : paille de blé, **GTL** : graines de tournesol (Saiah *et al.*, 2010), **CPHO** : co-produits de l'huile d'olive (La Rubia-García *et al.*, 2012), **CTL** : coques de tournesol, **PRZ** : peau du riz, **SRE** : sciure (Bánhidi and Gömze, 2008), **EUBI** : eaux usées ou boues industrielles, **MDC** : marc de café, **BDB** : bagasse de brasserie (Eliche-Quesada *et al.*, 2011), **RPR** : résidus de papiers recyclés (Sutcu and Akkurt, 2009), **GRN** : glycérine, **GFB** : gâteau de filtration de biodiesel (Eliche-Quesada *et al.*, 2012a).

En comparant les résultats obtenus par rapport aux références sans matière végétale, on peut se rendre compte que l'incorporation de porosant conduit à une diminution de la conductivité thermique. En effet, l'augmentation de porosité (peu importe la taille des pores ou leur connexion) a un effet sur les propriétés thermiques du produit fini. L'isolation thermique va donc être améliorée.

En fonction de la nature et de la quantité de porosant incorporée dans la matrice argileuse, différents comportements ont été observés. Les diminutions au niveau de la conductivité ont été relevées pour les échantillons contenant des co-produits de l'huile d'olive (grignons d'olive) avec une baisse de 70 % par rapport à la référence (La Rubia-García *et al*., 2012), pour ceux contenant de la glycérine (Eliche-Quesada *et al*., 2012a) ou de la sciure (Bánhidi and Gömze, 2008) qui voient leur conductivité thermique diminuer de près de 40 %. En revanche, les impacts les moins importants sur les propriétés isolantes ont été remarqués sur les échantillons contenant des drêches de brasserie ou des boues industrielles (Eliche-Quesada *et al*., 2011).

Les briques classiques sont caractérisées par des conductivités thermiques comprises entre 0,8 et 0,3 W/m.K. Dans la Figure I – 13, la plupart des porosants présentent une valeur inférieure à la valeur minimale de référence, ce qui est particulièrement intéressant. En effet, avec l'évolution des règlementations thermiques visant à produire des matériaux toujours plus isolants, l'incorporation d'additifs permettant de créer de la porosité et par conséquent de participer à une meilleure isolation peut s'avérer une solution innovante et efficace pour développer des produits encore plus performants.

4. L'Analyse de Cycle de Vie (ACV)

Dans le but de développer un nouveau procédé de production de briques de terre cuite, il est nécessaire de réaliser une étude de ses impacts sur l'environnement et de le comparer au procédé existant. Pour cela, une Analyse de Cycle de Vie doit être menée.

4.1. Définition

L'Analyse de Cycle de Vie (ACV) consiste en une évaluation des impacts environnementaux potentiels d'un produit, service ou système, fournissant une fonction particulière, en considérant les différentes étapes de son cycle de vie. Elle peut être utilisée pour améliorer un produit existant en déterminant les points bloquants, au niveau de l'environnement, ou pour développer de nouveaux produits (Jolliet *et al.*, 2005).

Le cycle de vie représente les différentes étapes de la vie d'un produit ou service. Il peut être schématisé selon la Figure I-14.

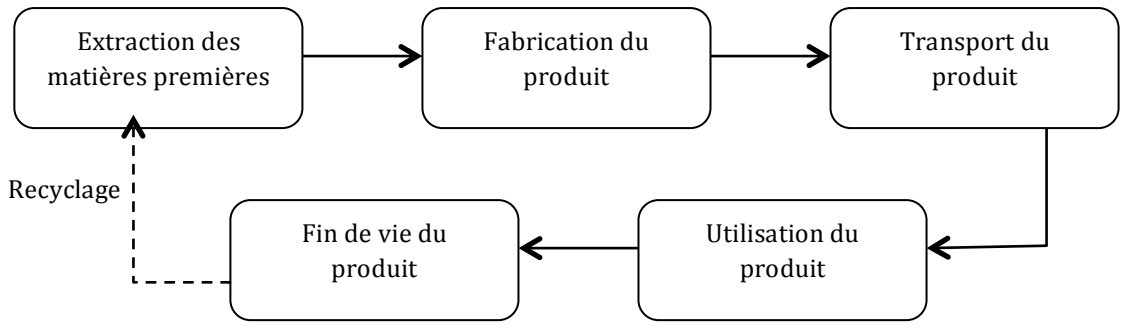

Figure I - 14 : Représentation schématique des différentes étapes du cycle de vie du produit

L'approche de pensée du cycle de vie permet d'avoir une meilleure vision des impacts sur l'environnement et notamment d'identifier les déplacements de pollution liés aux différentes étapes.

L'ACV peut être utilisée pour différentes applications avec par exemple :

- l'éco-conception des produits ou procédés permettant une prise en compte des critères environnementaux dès la conception d'un nouveau produit (Jacquemin, 2012; Schlanbusch *et al.*, 2014),
- l'amélioration des produits ou procédés *via* une observation des points faibles pour l'environnement tout au long du cycle de vie (Dinca, 2006; Renou, 2006; Hong *et al.*, 2014),
- la sélection du produit ou procédé avec le moins d'impacts sur l'environnement parmi plusieurs choix possibles, en comparant leurs cycles de vie (Ding, 2014; Principi and Fioretti, 2014),

- l'élaboration de stratégies politiques industrielles ou publiques (choix de conception, choix de procédés, choix de voies de valorisation ou développement de labels par exemple) (Gazulla Santos, 2014).

Le choix de l'application dépend totalement de la cible visée (consommateur, producteur ou gouvernement).

D'un point de vue normatif, suite aux premières études ACV dans les années 1970 et au développement croissant des considérations environnementales, les chercheurs et utilisateurs de la méthode ont mis en place un processus de normalisation de la méthodologie d'Analyse de Cycle de Vie à travers les normes ISO 14040 (2006) et ISO 14044 (2006). La première consiste à définir les principes ainsi que le cadre général et la seconde décrit les différentes étapes de l'analyse. Cette série de normes a permis de mettre en place une rigueur ainsi qu'une homogénéité au niveau méthodologique.

4.2. Méthodologie

La réalisation d'une Analyse de Cycle de Vie peut être décomposée en quatre étapes, détaillées par les normes de la série ISO 14040 : la définition des objectifs et du champ de l'étude, l'inventaire, l'évaluation des impacts et l'interprétation (Figure I-15).

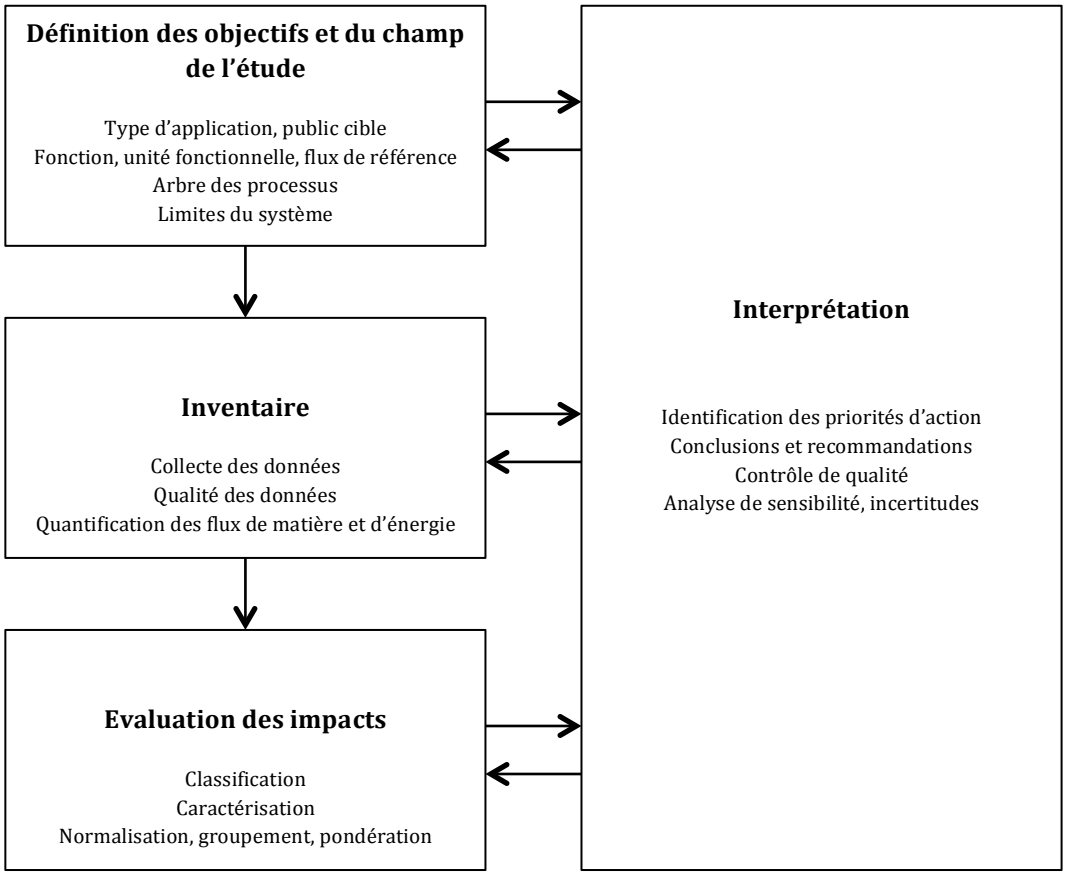

Figure I - 15 : Etapes de la réalisation d'une ACV (adapté de ISO 14040, 2006)

4.2.1. Définition des objectifs et champ de l'étude

La première étape de l'Analyse de Cycle de Vie, essentielle à la qualité de l'étude, est la **définition des objectifs et du champ de l'étude**. Elle permet de poser clairement le problème et de fixer un cadre rigoureux à l'étude : quel est son but ? Pourquoi est-elle réalisée ? Pour quelle(s) application(s) ? Pour quel public ? Avec quels acteurs ?

Après avoir défini les objectifs de l'étude, il convient selon la norme ISO 14044 (2006) de déterminer la **fonction du système** qui va permettre de fixer une unité sur laquelle les différents scénarios vont être comparés : **l'unité fonctionnelle**. Cette grandeur mesurable et additive permet de quantifier la fonction et ainsi de fournir une référence sur laquelle tous les flux entrants et sortants sont rapportés. Il est essentiel de bien choisir cette unité fonctionnelle ; les conclusions découlant de l'étude dépendent fortement de ce choix (Burgess and Brennan, 2001). En parallèle à cette unité fonctionnelle, des **flux de référence** peuvent être définis pour chaque scénario. Il s'agit des quantités de produits nécessaires pour remplir la fonction du système. Sur la base de ces flux de référence, il est alors possible de réaliser l'inventaire complet des flux entrants (*input*) et sortants (*output*) pour réaliser la fonction.

Enfin, il est nécessaire de définir **l'arbre des processus**. Ce diagramme regroupant les différents processus unitaires et les flux échangés dans le système, permet d'avoir une meilleure visualisation des différents scénarios de l'ACV. Sur cet arbre, sont définies les **limites du système**, les conclusions de l'étude étant fortement corrélées à ces frontières.

Selon les limites fixées à l'étude, trois types d'ACV peuvent être employés (Figure I-16) :

- l'ACV « du berceau à la tombe » (*cradle to grave*) qui étudie le produit sur son cycle de vie complet, de l'extraction des matières premières à la fin de vie du produit ou son recyclage,
- l'ACV « du berceau à la porte » (*cradle to gate*) qui étudie le produit sur un nombre restreint d'étapes du cycle de vie mais qui comprend les étapes d'extraction et de fabrication (jusqu'à la porte de l'usine),
- l'ACV « de la porte à la porte » (*gate to gate*) qui étudie le produit sur une seule étape de son cycle de vie.

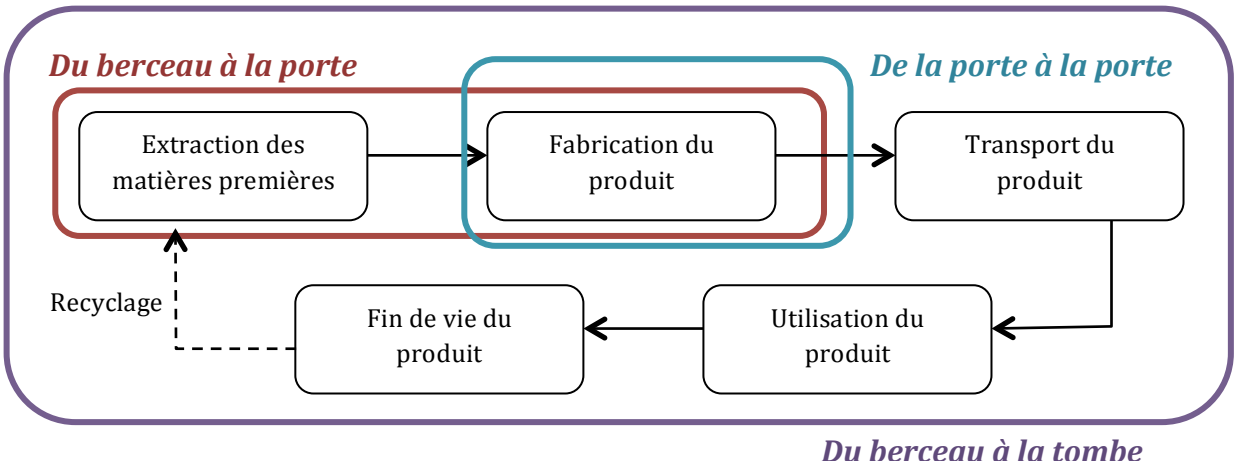

Figure I - 16 : Différents types d'ACV suivant les limites de l'étude (vision ACV produit)

4.2.2. Inventaire du cycle de vie

La deuxième phase de l'ACV, **l'Inventaire du Cycle de Vie** (ICV), consiste à quantifier les flux de matière, d'énergie et de polluants en se basant sur les flux de référence définis au préalable (Jolliet *et al.*, 2005). Deux méthodes de construction de l'inventaire sont principalement utilisées : **l'approche processus** ou **l'approche *input/output***. L'approche processus est basée sur le calcul des flux physiques du système grâce à la réalisation de bilan « matière et énergie ». L'approche input/output est, quant à elle, plutôt basée sur les flux monétaires induits par le produit ou le procédé de l'étude (Rebitzer and Hunkeler, 2003).

Dans la suite du manuscrit, c'est l'approche processus qui est utilisée et qui est présentée ci-après.

4.2.2.1. Inventaire de production

Réaliser **l'inventaire de production** consiste à déterminer les différents intrants et émissions directes du système, en prenant comme base l'unité fonctionnelle et les flux de référence définis dans la partie 4.2.1. de ce chapitre.

En utilisant l'arbre des processus qui regroupe les différents processus unitaires ainsi que leurs flux associés, il est plus facile de compléter cet inventaire et ainsi de mettre en place le **vecteur « inventaire de production » (p)** contenant les intrants et les émissions directes du système étudié.

4.2.2.2. Données d'émission et d'extraction

Les **données d'émission et d'extraction** regroupent les quantités de chaque substance émise ou extraite par unité d'intrant utilisé. Ces données peuvent être obtenues auprès des partenaires industriels, dans la littérature ou dans les bases de données disponibles.

Parmi les bases de données existantes, nous utilisons la base Ecoinvent 3.01 qui répertorie un grand nombre de produits et de services. Elle reste limitée à l'Europe de

l'Ouest et certaines valeurs sont spécifiques à un pays ou une région (notamment l'électricité).

Ces données permettent de construire la **matrice des émissions et extractions (E)**, qui contient les facteurs d'émissions et d'extractions par unité de flux répertoriés dans l'inventaire de production.

4.2.2.3. Résultat de l'inventaire

Le résultat de l'inventaire (**I**) est obtenu par le produit matriciel de la matrice des émissions et extractions (**E**) par le vecteur « inventaire de production » (**p**).

$$\mathbf{I} = \mathbf{E}.\mathbf{p}$$

4.2.3. Evaluation des impacts

Après la réalisation de l'ICV, il convient de se demander comment interpréter les différentes données recueillies dans l'inventaire ou même comment les relier aux impacts environnementaux.

Le but de cette troisième étape de l'ACV est donc de relier les données de l'inventaire aux dommages environnementaux causés par les substances inventoriées (Jolliet *et al.*, 2005).

4.2.3.1. Classification des impacts et des dommages

La classification implique l'attribution d'impacts environnementaux spécifiques à chaque composant de l'ICV, avec en premier lieu le choix d'une série pertinente de **catégories d'impacts environnementaux intermédiaires** correspondant aux problèmes environnementaux retenus. Les flux de l'inventaire des émissions et extractions sont alors classifiés dans ces catégories d'impact, chacune pouvant contribuer à plusieurs catégories (Figure I-17). La méthode de caractérisation employée et le nombre de catégories d'impacts étudié peuvent varier.

Il est ensuite possible de procéder à une **classification des dommages** (*endpoint*). Cette dernière se divise généralement en trois grands groupes : épuisement des ressources, dommages sur la santé humaine et dommages sur les écosystèmes.

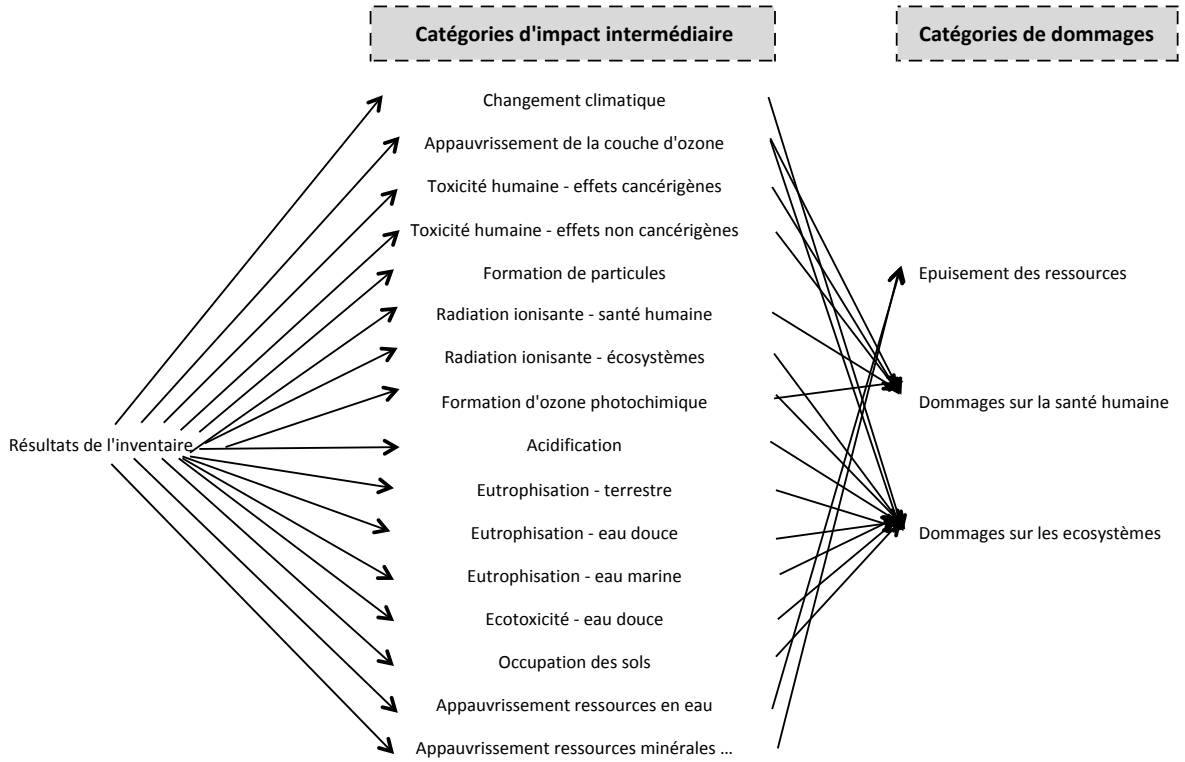

Figure I - 17 : Démarche générale de l'analyse de l'impact des émissions sur les grandes catégories de dommages environnementaux, inspirée de la méthode ReCiPe (Jolliet *et al.*, 2005)

4.2.3.2. Caractérisation intermédiaire

La **caractérisation intermédiaire**, ou *midpoint*, consiste à définir quantitativement les facteurs de caractérisations intermédiaires afin de pondérer la contribution des différents flux de l'inventaire des émissions et extractions au sein de chaque catégorie (Figure I-17). Les masses émises ou extraites sont multipliées par ces facteurs et sommées dans chaque catégorie pour donner un score d'impact intermédiaire :

$$\mathbf{SI_i} = \sum_{\mathbf{s}} (\mathbf{FI_{s,i}} \times \mathbf{M_s})$$

Avec $\mathbf{SI_i}$ le score de caractérisation intermédiaire pour la catégorie i, $\mathbf{FI_{s,i}}$ le facteur de caractérisation intermédiaire de la substance s dans la catégorie i et $\mathbf{M_s}$ la masse émise ou extraite de la substance s.

4.2.3.3. Caractérisation des dommages

La **caractérisation des dommages**, ou *endpoint*, consiste à évaluer la contribution des différentes catégories intermédiaires lors de la classification à une ou plusieurs catégories de dommages (Figure I-17) sur une entité vulnérable de l'environnement (ressources, santé humaine ou écosystèmes). Il s'agit alors de quantifier les dommages engendrés par unité des différentes substances de référence (facteur de caractérisation de dommages) et de les multiplier par les scores d'impact intermédiaire :

$$\mathbf{SD_d} = \sum_{\mathbf{i}} (\mathbf{FD_{i,d}} \times \mathbf{SI_i})$$

Avec $\mathbf{SD_d}$ le score de caractérisation de dommages pour la catégorie de dommages d, $\mathbf{FD_{i,d}}$ le facteur de caractérisation d'un dommage d pour une catégorie intermédiaire i et $\mathbf{SI_i}$ le score de caractérisation intermédiaire pour la catégorie i.

4.2.3.4. Etapes optionnelles : normalisation, regroupement et pondération

La **normalisation** consiste à comparer la contribution de chaque impact environnemental aux dommages globaux. Les scores obtenus pour les différentes caractérisations (*midpoint* ou *endpoint*) sont alors divisés par une valeur de référence ou valeur de normalisation déterminée sur la base d'une zone géographique et sur une période donnée.

Le **regroupement** reflète l'importance donnée par la société aux différentes catégories d'impact. Cette méthode qualitative ou semi-quantitative implique des tris ou affectations de rangs aux différents impacts et ainsi une hiérarchisation des scores d'impact.

La **pondération** a pour but de définir l'importance relative des scores de caractérisation en se basant sur la valeur sociale relative accordée aux différentes catégories d'impacts ou de dommages grâce à l'utilisation de facteurs de pondération. Avant toute pondération, une normalisation sur les dommages totaux est nécessaire.

4.2.4. Interprétation des résultats

L'interprétation du cycle de vie consiste à analyser les résultats obtenus, à tirer des conclusions en fonction des objectifs de l'étude ainsi que des hypothèses et des limites du système. Elle permet notamment d'identifier les étapes du cycle de vie sur lesquelles il serait judicieux d'intervenir pour réduire l'impact environnemental du produit ou du système (Jolliet *et al.*, 2005).

Il faut toutefois être vigilant à bien nuancer les conclusions obtenues grâce à des études de sensibilité afin de tester la fiabilité des résultats et leur sensibilité aux données, hypothèses et modèles choisis. Une analyse des incertitudes peut également être réalisée, par une analyse de qualité des données ou par la méthode statistique de Monte-Carlo permettant d'obtenir l'incertitude globale sur les scénarios étudiés.

4.2.4.1. Analyse de la qualité des données

Les indicateurs de qualité utilisés dans cette étude sont ceux développés par Weidema et Wesnaes (1996). Ils concernent la fiabilité des données, leur exhaustivité, les corrélations géographiques, temporelles et technologiques et enfin la taille des échantillons.

Pour chaque indicateur, un score de 1 (meilleur score) à 5 (score le moins bon) est attribué, selon les critères présentés au Tableau I-8. A chaque score d'indicateur est ensuite associé un facteur d'incertitude.

Tableau I - 8 : Indicateurs de qualité des données et facteurs d'incertitude associés (Weidema et Wesnaes, 1996)

Score de qualité	1	2	3	4	5
Fiabilité	Données vérifiées basées sur des mesures **U = 1,00**	Données vérifiées partiellement basées sur des hypothèses ou données non vérifiées basées sur des mesures **U = 1,05**	Données non vérifiées partiellement basées sur des hypothèses **U = 1,10**	Estimation qualifiée (par exemple par un expert industriel) **U = 1,20**	Estimation non qualifiée **U = 1,50**
Exhaustivité	Données représentatives d'un échantillon suffisant d'entreprises sur une période adéquate **U = 1,00**	Données représentatives d'un petit nombre d'entreprises mais pour des périodes adéquates **U = 1,02**	Données représentatives pour un nombre adéquat d'entreprises mais pour des périodes plus courtes **U = 1,05**	Données représentatives mais pour un petit nombre d'entreprises et pour des courtes périodes ou données incomplètes pour un nombre adéquat d'entreprises et périodes **U = 1,10**	Représentativité inconnue ou données incomplètes provenant d'un petit nombre d'entreprises et/ou pour des périodes plus courtes **U = 1,20**
Corrélation temporelle	Moins de 3 ans de différence avec l'année d'étude **U = 1,00**	Moins de 6 ans de différence **U = 1,03**	Moins de 10 ans de différence **U = 1,10**	Moins de 15 ans de différence **U = 1,20**	Age des données inconnu ou plus de 15 ans de différence **U = 1,50**
Corrélation géographique	Données de la zone de l'étude **U = 1,00**	Données moyennes d'une zone plus large dans laquelle la zone d'étude est incluse **U = 1,01**	Données d'une zone ayant des conditions similaires **U = 1,02**	Données d'une zone ayant des conditions légèrement similaires **U = n.c.**	Données d'une zone inconnue ou zone avec des conditions de production très différentes **U = 1,10**

Tableau I - 8 (suite) : Indicateurs de qualité des données et facteurs d'incertitude associés (Weidema et Wesnaes, 1996)

Score de qualité	1	2	3	4	5
Corrélation technologique	Données d'entreprises, de processus et matériaux à l'étude **U = 1,00**	Données de processus et matériaux à l'étude mais de différentes entreprises **U = n.c.**	Données de processus et matériaux à l'étude mais de différentes technologies **U = 1,20**	Données sur des processus ou matériaux relatifs mais de technologies identiques **U = 1,50**	Données sur des procédés ou matériaux relatifs mais de technologies différentes **U = 2,00**
Taille de l'échantillon	> 100 mesures continues **U = 1,00**	> 20 **U = 1,02**	> 10 **U = 1,05**	≥ 3 **U = 1,10**	Inconnu **U = 1,20**

n.c. : non communiqué

Un facteur supplémentaire est ensuite ajouté afin de caractériser l'incertitude de base qui dépend de la substance émise ou extraite (généralement faible pour des gaz dont les processus de combustion sont bien connus mais élevée pour des substances telles que les métaux lourds dont les émissions dépendent de nombreux paramètres).

La variance avec un intervalle de confiance de 95 % est alors calculée selon l'équation suivante (Frischknecht *et al.*, 2007):

$$\mathbf{SD_{95}} = \mathbf{exp}\sqrt{\mathbf{ln(U_1)^2} + \mathbf{ln(U_2)^2} + \mathbf{ln}(\boldsymbol{U_3})^2 + \mathbf{ln(U_4)^2} + \boldsymbol{ln}(\boldsymbol{U_5})^2 + \boldsymbol{ln}(\boldsymbol{U_6})^2 + \boldsymbol{ln}(\boldsymbol{U_b})^2}$$

Avec $\mathbf{U_1}$ l'incertitude sur la fiabilité, $\mathbf{U_2}$ l'incertitude sur l'exhaustivité, $\mathbf{U_3}$ l'incertitude sur la corrélation temporelle, $\mathbf{U_4}$ l'incertitude sur la corrélation géographique, $\mathbf{U_5}$ l'incertitude sur la corrélation technologique, $\mathbf{U_6}$ l'incertitude sur la taille de l'échantillon et $\mathbf{U_b}$ l'incertitude de base.

Déterminer cette variance va permettre de réaliser une analyse de Monte-Carlo, permettant de propager les incertitudes liées à la distribution statistique des données d'entrée.

4.2.4.2. Méthode statistique de Monte-Carlo

La méthode statistique de Monte-Carlo permet de déterminer l'incertitude globale du résultat final en se basant sur les incertitudes des paramètres d'entrée du modèle. Elle permet également de déterminer dans quelle mesure une différence entre deux scénarios est significative.

L'analyse de Monte-Carlo consiste tout d'abord à identifier l'ensemble des paramètres d'entrée p_1, p_2, p_3... du modèle. Une valeur pour chaque paramètre d'entrée est ensuite tirée aléatoirement, suivant la distribution de probabilité de la variable considérée (normale, log-normale...). Le set de valeurs obtenu ($p_{1,i}$, $p_{2,i}$, $p_{3,i}$...) constitue les données

d'entrée du modèle et le résultat correspondant S_i est calculé. L'opération est répétée un grand nombre de fois, supérieur à 1000 fois et l'analyse statistique des résultats obtenus permet de définir la distribution sur le résultat final S.

Afin de déterminer dans quelle mesure la différence entre deux scénarios est significative, il convient d'effectuer la comparaison sur la différence relative entre les deux scénarios A et B. Cela consiste alors à calculer, pour un même set de valeurs des paramètres d'entrée, le score de chacun des scénarios (S_A et S_B) ainsi que la différence relative entre les scénarios $(S_B - S_A)/S_A$. L'opération est répétée un grand nombre de fois et l'analyse de la distribution de la différence relative permet de déterminer la probabilité que $(S_B - S_A)/S_A$ soit inférieur ou supérieur à 0.

5. Analyse de Cycle de Vie du bâtiment – Etat de l'art

5.1. Historique

Les premiers projets en ACV du bâtiment sont apparus en Europe (Allemagne, Pays-Bas et France) dans les années 1990 avec notamment le projet européen *Buildings and the Environment* (Cole *et al.*, 1992). Une méthodologie commune pour l'ACV du bâtiment a été proposée par Peuportier *et al.* (1997) à travers le projet européen REGENER.

Par la suite, d'autres projets ont permis une démocratisation de l'ACV dans le secteur de la construction et l'élaboration de nouveau outils : EASE – *Education of Architects in Solar Energy and environment* (Peuportier *et al.*, 1996), PRESCO - *Practical Recommendations for Sustainable Construction* (Peuportier *et al.*, 2004) et ECO-HOUSING (Peuportier, 2005).

Au niveau des outils, un premier logiciel a été développé en France en 1995 par les Mines de Paris (Polster, 1995) en utilisant des données du projet REGENER. Le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) de Grenoble a également mis en place une base de données française sur les produits de construction (INIES) et un logiciel (ELODIE) en 2008. Il existe aussi la base de données DIOGEN mise en place en 2011 par l'AFGC (Association Française de Génie Civil). Ces bases de données sont directement alimentées par les industriels du bâtiment.

5.2. Normatif

Le secteur du bâtiment s'est surtout intéressé à la méthode d'Analyse de Cycle de Vie suite à la Loi Grenelle II (LOI n° 2010-788, 2010) qui instaura de nouveaux articles (L111-9; L111-10) dans le Code de la construction et de l'habitation, visant à la création d'un label qui prend en compte l'ensemble du cycle de vie du bâtiment.

Bien que défini par les normes ISO 14040 (2006) et ISO 14044 (2006) pour l'ACV et la norme ISO 14025 (2000) pour la communication environnementale, le secteur du bâtiment a traduit ces normes internationales en une norme nationale NF P 01-010 (2001) à l'initiative de l'Association des Industries de Produits de Construction (AIMCC). Cette norme régit la réalisation des Fiches de Déclarations Environnementales et Sanitaires (FDES) ainsi que la communication liée à ces dernières.

Les FDES visent à informer les professionnels sur les caractéristiques environnementales et sanitaires d'un produit. Il s'agit d'un document standardisé qui présente à la fois les résultats de l'ACV et des informations sanitaires grâce à des indicateurs d'impacts sanitaires et de confort (qualité de l'air intérieur, de l'eau, confort acoustique, visuel ou olfactif par exemple). Ces informations constituent un outil multicritère majeur pour aider les professionnels dans leur mise en œuvre de bâtiments plus durables.

Dans un marché global ne se limitant plus au marché français, une harmonisation réglementaire est devenue nécessaire avec la norme NF EN 15804 (2011). En plus de rectifier les manques de la NF P 01-010, elle a pour objectif d'harmoniser l'ACV dans le domaine des produits de construction au niveau européen. Ce changement de norme rend notamment nécessaire la validation par un tiers des données fournies par le fabricant. Cette norme a tenu compte de l'utilisation de l'ACV notamment dans les domaines scientifiques ; l'utilisateur n'est plus obligé d'évaluer l'ensemble du cycle de vie du produit mais selon l'objectif de l'étude, il a la possibilité de centrer son étude sur une étape de son cycle de vie (ACV *gate to gate*).

5.3. ACV des matériaux de construction

Avec les soucis environnementaux actuels (réchauffement climatique, augmentation de la couche d'ozone ou accumulation des déchets par exemple), les acteurs du secteur du bâtiment se voient de plus en plus contraints d'envisager de nouvelles manières de réduire leurs consommations énergétiques. En effet, en Europe, le secteur du bâtiment est responsable de 40 à 45 % de la consommation d'énergie primaire, ce qui contribue à des émissions significatives de gaz à effet de serre (UNEP, 2006).

Il devient alors nécessaire d'évaluer les impacts environnementaux de ces matériaux de construction, par l'Analyse de Cycle de Vie. De nombreuses études scientifiques traitant de l'ACV de ces produits ont pour but de comparer les différents matériaux entre eux pour faire ressortir ceux présentant le moins d'impact sur l'environnement. La majorité d'entre elles est recensée dans la *review* de Cabeza *et al.* (2014). Le Tableau I-9 résume une partie de ces recherches.

Tableau I - 9 : Différentes Analyses de Cycle de Vie sur les matériaux de construction issues de la littérature

Références	Produit	Limite de l'étude	Unité fonctionnelle	Base de données	Méthode d'évaluation	Logiciel
Jönsson *et al.*, 1997	Matériaux de revêtement de sol (linoleum, vinyle et parquet)	*Cradle to grave*	1 m² de sol recouvert	Producteurs, autorités et littérature	1 – EPS 2 – *Environmental theme method* 3 – *Ecological scarcity method*	n.c.
Venta and Eng, 1998	Brique et mortier	*Cradle to gate*	1 tonne de produits finis à produire et transporter	Sites de production et étude des procédés	n.c.	Athena
Nicoletti *et al.*, 2002	Matériaux de sol : carreaux en céramique et marbre	*Cradle to grave*	1 m² de sol recouvert	Site de production	Orientée problème	n.c.

Tableau I - 9 (suite) : Différentes Analyses de Cycle de Vie sur les matériaux de construction issues de la littérature

Références	Produit	Limite de l'étude	Unité fonctionnelle	Base de données	Méthode d'évaluation	Logiciel
Nebel *et al.*, 2006	Produits de revêtement de sol en bois	*Cradle to grave*	1 m² de sol recouvert	Site de production, littérature, base de données du logiciel	CML 2000	GaBi
Koroneos and Dompros, 2007	Brique de terre cuite	*Cradle to gate* (production)	Produire une tonne de produits finis	Site de production	Eco-indicator 95	n.c.
Babaizadeh and Hassan, 2013	Vitres recouvertes de dioxyde de titane	*Cradle to grave*	1 m² de verre recouvert de dioxyde de titane	Site de production et littérature	BEES 4.0	n.c.
Sabapathy and Maithel, 2013	Mur avec différents matériaux	*Cradle to gate* (mise en œuvre)	1 m² de mur	Site de production et littérature	*Environmental Suitability Index* (ESI)	n.c.
Ximenes and Grant, 2013	Maison	*Cradle to grave* (sauf usage)	Fournir les éléments de construction d'une maison pendant 50 ans	ICV australien, Ecoinvent et littérature	Indicateur : réchauffement climatique	SimaPro 7.1.
Kua and Kamath, 2014	Brique (par substitution au béton)	*Cradle to grave*	1 kg de briques	Littérature, producteurs, Ecoinvent 2010	n.c.	n.c.
Kumbhar *et al.*, 2014	Brique de terre cuite	*Cradle to gate*	1 kg de briques	Sites de production	Eco-indicator 99	SimaPro 7.3.3.
Pargana *et al.*, 2014	Matériaux d'isolation thermique	*Cradle to gate*	1 m² d'isolant de résistance thermique = 1 m².K/W	Ecoinvent, site de production	CML 2001	SimaPro

n.c. : non communiqué

Au niveau des produits de revêtement de sol, des matériaux avec des profils environnementaux intéressants ont pu être mis en évidence lors de ces études avec notamment le parquet en comparaison avec le linoleum ou le polychlorure de vinyle (PVC) (Jönsson *et al.*, 1997) et le marbre par rapport à la céramique (Nicoletti *et al.*, 2002). En effet, ces ACV ont permis de souligner les points négatifs de chaque produit avec notamment, une production importante de déchets dangereux, de composés organiques volatils, de dioxyde de soufre et de dioxyde de carbone pour le linoleum et le PVC, et, des émissions d'arsenic liées à l'utilisation de glaise pour la réalisation de carreaux céramiques. Les travaux de Nebel *et al.* (2006), centrés sur la comparaison de différents produits de revêtement en bois, n'ont pas permis d'observer de différences majeures entre les matériaux, mais une attention toute particulière a été portée sur la

nécessité de choisir une unité fonctionnelle judicieuse, les conclusions de l'analyse en dépendant fortement.

Les études portant sur les briques de terre cuite ont plutôt été axées sur la détermination des étapes du cycle de vie présentant les impacts les plus néfastes. La production est présentée comme l'activité la plus énergivore avec plus particulièrement les étapes de séchage et de cuisson (Kumbhar *et al.*, 2014; Kua and Kamath, 2014; Koroneos and Dompros, 2007 et Venta and Eng, 1998). En effet, l'utilisation d'électricité et de combustible pour l'alimentation des fours, entre autres, a des effets indésirables sur l'environnement (réchauffement climatique ou acidification par exemple).

En ce qui concerne la problématique de cette thèse, c'est-à-dire le développement de nouvelles briques de construction à base d'agents porogènes issus de la biomasse, peu de données sont présentes dans la littérature au niveau des ACV. Toutefois, deux concurrents de notre partenaire industriel TERREAL ont été identifiés comme utilisant des matières biosourcées dans leurs formulations argileuses, en l'occurrence de la sciure de bois. Les produits concernés sont la Porotherm R37 de Wienerberger (2010) et la Monomur 37,5 à joint mince de Imerys (2011). Tous deux ont réalisé une ACV au travers des FDES de leurs produits.

6. Synthèse

Les briques de terre cuite sont utilisées depuis plus de 5000 ans en tant que matériaux de construction, permettant aux hommes de bâtir des abris et ainsi de se protéger. Ces produits, relativement abordables, ont de tout temps été reconnus pour leurs performances (résistance mécanique et isolation thermique), mais de nos jours, avec l'apparition de nouveaux matériaux sur le marché du bâtiment, les briques de terre cuite doivent être de plus en plus compétitives avec notamment une amélioration de leurs propriétés.

Durant les trente dernières années, avec le développement des prises de conscience écologique, les briques ont été modifiées grâce à l'incorporation de déchets non valorisés, issus de ressources renouvelables ou minérales. Ces agents porogènes, principalement utilisés pour alléger le matériau, modifient également les propriétés intrinsèques du produit (porosité, absorption d'eau, masse volumique apparente, résistance mécanique et aussi résistance thermique). Pour ces nouveaux matériaux, il est indispensable de faire des compromis entre les résultats obtenus en conductivité thermique et en résistance mécanique (flexion ou compression) afin de développer un produit avec, à la fois, de bonnes performances thermiques et mécaniques.

L'incorporation de co-produits dans les matériaux de construction peut s'avérer être une manière intéressante de réduire les problèmes de pollution. Toutefois, il est important de ne pas considérer uniquement le produit développé mais également tout le procédé, avec notamment les effets négatifs de la production (émissions de gaz durant les étapes de séchage et de cuisson, consommation électrique, transport des matières premières). Des études complémentaires devront être réalisées pour mieux comprendre les impacts environnementaux liés à l'incorporation de déchets, avec par exemple une Analyse de Cycle de Vie comparative entre une brique de terre cuite avec agents porosants et une brique de référence.

CHAPITRE 2

Briques porosées à base d'additifs biosourcés bruts

Ce chapitre a pour objectif le développement de nouvelles briques de construction à base d'agents porogènes issus de la biomasse végétale.

Dans la première partie, les matières premières nécessaires à la préparation de ces briques, que ce soit l'argile ou les matières végétales ayant été sélectionnées pour répondre aux attentes du projet, sont étudiées. Les résultats obtenus, pour les différentes analyses menées, physiques ou chimiques, sont présentés et comparés à la littérature.

Dans la seconde partie, l'incorporation des matières végétales sélectionnées dans les briques de terre cuite est étudiée et l'impact de la nature de l'agent incorporé, de sa granulométrie ainsi que du taux de matière ajoutée est présenté. Les échantillons de terre cuite produits par le Centre de Recherche et de Développement (CRED) de notre partenaire industriel TERREAL sont caractérisés aussi bien d'un point de vue physique, mécanique et thermique. A la suite de cette étude, des formulations optimales, avec matière végétale brute, non modifiée, sont dégagées.

PARTIE A : Matières premières et caractérisations

1. L'argile

Le terme « argile » est relativement large : il peut à la fois désigner des minéraux avec des structures et propriétés particulières ou des roches argileuses contenant ces minéraux.

De manière générale, les argiles sont des matériaux sédimentaires issus de la couche superficielle de l'écorce terrestre. Ces matériaux sont issus de la dégradation physique ou chimique des minéraux de roches telles que le granite ou le basalte par l'action des eaux surfaciques. Ils vont ensuite être déplacés par différents moyens (eau, vent) pour se déposer dans les bassins de sédimentation (Kornmann, 2005).

1.1. Le minéral argile

Le minéral argile est constitué d'un motif de base appelé cristallite, lui-même décomposé en deux parties : une partie composée de feuillets (*layer*) et l'autre d'interfeuillets (*interlayer*). Les feuillets sont formés de deux ou trois couches cristallisées superposées, ces couches pouvant être organisées de différentes manières.

Il existe deux types de couches :

- la couche tétraédrique (présentée Figure II A-1) à base de tétraèdres composés de quatre anions d'oxygène (O^{2-}) sur les sommets qui entourent un cation de silicium (Si^{4+}),

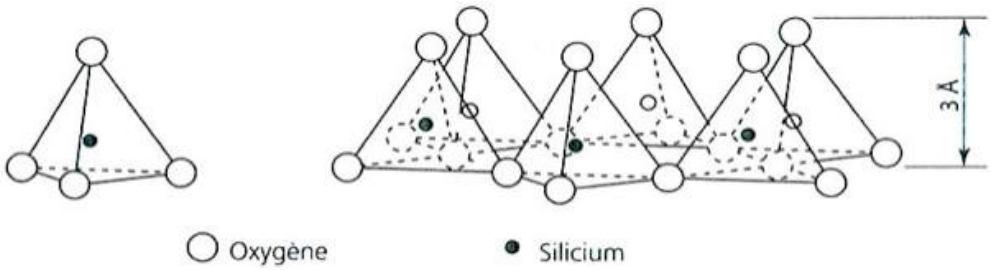

Figure II A - 1 : Couche tétraédrique (ct) : tous les tétraèdres pointent dans le même sens (adapté de Kornmann, 2005)

- la couche octaédrique (présentée Figure II A-2) à base d'octaèdres avec sur les sommets des groupements hydroxyles HO^- et au centre soit un ion aluminium Al^{3+} (on parle ici de gibbsite $Al(OH)_3$) ou un ion magnésium Mg^{2+} (on parle alors de brucite $Mg(OH)_2$).

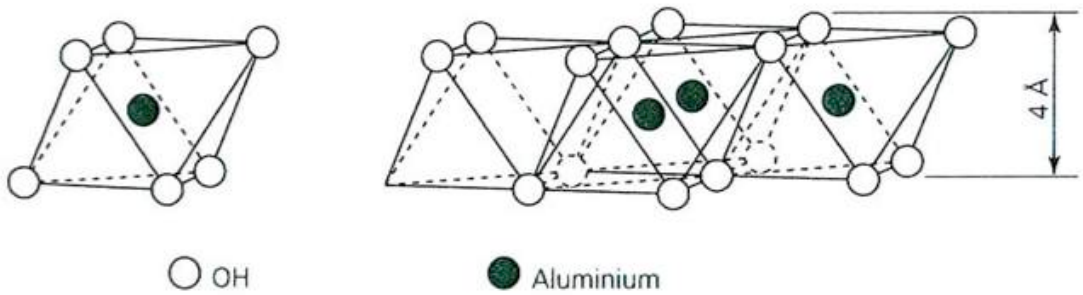

Figure II A - 2 : Couche octaédrique (co) composée d'octaèdres de gibbsite $Al(OH)_3$ ou de brucite $Mg(OH)_2$ (adapté de Kornmann, 2005)

Les couches tétraédriques (ct) et octaédriques (co) peuvent s'empiler de différentes manières. On distingue deux types de minéraux argileux :

- le **type co-ct** (appelé également **1:1**) formé d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique. Ce type est représenté par les kaolinites et les serpentines,
- le **type ct-co-ct** (appelé également **1:2**) formé d'une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques. Ce type est entre autres représenté par les illites, smectites, chlorites.

Après avoir brièvement décrit les motifs de base des minéraux argileux, les plus répandus d'entre eux vont être présentés dans le Tableau II A-1.

Tableau II A - 1 : Description des principaux minéraux argileux (kaolinite, illite et smectite) (adapté de Kornmann, 2005)

Nom	Structure	Feuillets	Espace interfoliaire	Propriétés
Kaolinite	$[Si_2O_5]Al_2(OH)_4$	2 couches ct-co	vide	- Epaisseur unité structurelle : 7,2 Å - Stable (argile non gonflante) - Plasticité intéressante - Faibles retraits au séchage et en cuisson
Illite	$K_xAl_2[Si_{4-x}Al_xO_{10}](OH)_2 - yH_2O$	3 couches ct-co-ct	Compensation des charges : ions K^+	- Epaisseur unité structurelle : 10 Å - Plasticité intéressante
Smectite (ex : Montmorillonite)	$M^+_x[(Al_{2-x}Mg_x)Si_4O_{10}(OH)_2]^{-x}.nH_2O$	3 couches ct-co-ct	- Compensation des charges : ions K^+ et Na^+ - Capacité à fixer l'eau	- Epaisseur unité structurelle : 10 à 21 Å - Grande absorption d'eau (retrait et gonflement) - Pouvoir liant

1.2. La roche argileuse

Pour l'utilisation en tant que matériau de terre cuite, ce sont des roches argileuses qui sont utilisées et non des minéraux argileux. En effet, à ces minéraux argileux, tels que définis précédemment, s'ajoutent des minéraux divers tels que du sable, des silicates, du calcaire ou des carbonates mais également des matériaux organiques tels que de l'humus par exemple. Ces minéraux vont surtout dépendre du mode et du lieu de sédimentation de la roche.

Suivant leur lieu de sédimentation, les compositions chimiques des argiles vont être différentes. Quelques unes d'entre elles sont répertoriées dans le Tableau II A-2.

Tableau II A - 2 : Comparaison de la composition chimique d'argiles suivant leur lieu de sédimentation

Origine	Verone (Italie)	Bologne (Italie)	Bailén (Espagne)	Hang Dong (Thaïlande)	Turgutlu (Turquie)	Lamalama (Philippines)
SiO_2 (%)	47,4	53,1	55,8	59,9	61,7	41,6
Al_2O_3 (%)	12,8	16,0	12,1	20,8	15,7	25,2
CaO (%)	10,8	3,60	9,2	0,2	2,2	0,5
Fe_2O_3 (%)	5,5	6,2	4,8	4,9	6,8	8,1
MgO (%)	4,4	4,2	1,5	-	2,3	1,1
K_2O (%)	2,0	2,9	2,8	2,2	2,4	0,5
Na_2O (%)	0,9	1,2	0,5	-	-	0,5
TiO_2 (%)	0,6	0,7	0,8	0,8	0,8	-
Source	Gualtieri *et al.*, 2010	Gualtieri *et al.*, 2010	Eliche-Quesada *et al.*, 2011	Phonphuak and Thiansem, 2012	Sutcu and Akkurt, 2009	Menchavez and Intong, 2010

Pour ce projet, les argiles utilisées proviennent de deux carrières différentes de notre partenaire industriel TERREAL, Colomiers (Haute-Garonne) et Lasbordes (Aude).

Seule l'argile de Colomiers a été caractérisée ; cette argile allant être retenue pour le passage à échelle industrielle des différentes formulations présentées dans ce manuscrit.

1.2.1. Composition chimique

La caractérisation chimique, ou analyse d'oxydes, de l'argile de Colomiers a été réalisée au sein du LMDC (paragraphe PE.1.2.1.). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau II A-3.

Tableau II A - 3 : Composition chimique de l'argile de Colomiers (en %m)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	MgO	TiO_2	Na_2O
Colomiers	42,9	23,3	11,8	8,9	2,8	4,1	2,7	1,1

On peut remarquer que cette argile est majoritairement composée de silice (42,9 %m) et d'alumine (23,3 %m), ce qui correspond également à ce que nous avions pu observer dans la littérature (Tableau II A-2). Le rapport massique SiO_2/Al_2O_3 est égal à 1,8. Cette valeur proche de 2 laisse supposer que l'argile en question correspond à une illite (de structure 2/1, c'est-à-dire deux couches de silice pour une couche d'alumine).

D'autres oxydes sont également présents en faibles quantités (oxydes de fer, calcium, potassium, magnésium, titane et sodium).

1.2.2. Composition minéralogique

La composition minéralogique de cette roche argileuse a été observée par analyse DRX (diffractométrie des rayons X, paragraphe PE.1.2.1.) dont le diffractogramme est présenté sur la Figure II A-3.

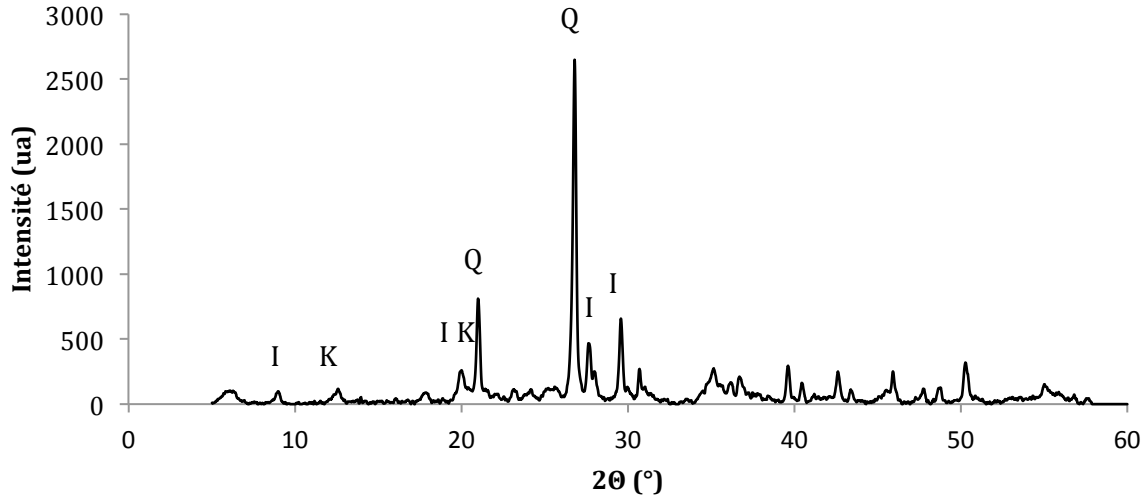

Figure II A - 3 : Diffractogramme de l'argile de Colomiers (avec I : illite, K : kaolinite et Q : quartz)

Celui-ci révèle les pics caractéristiques du quartz Q (20,98 ° et 26,80 °, pic majoritaire), de la kaolinite K (12,50 ° et 20,20 °) ainsi que de l'illite I (8,32 °, 19,86 °, 27,62 ° et 29,56 °).

Dans notre cas, il est relativement complexe de déterminer le type d'argile utilisée. En effet, au vu du diffractogramme, il semblerait que cela corresponde à un mélange de plusieurs argiles (avec notamment la kaolinite ou l'illite). Il semblerait toutefois que les pics d'illite soient majoritaires, ce qui avait été constaté avec les analyses d'oxydes (Tableau II A-3).

1.2.3. Observation de la morphologie de l'argile

La morphologie de l'argile de Colomiers a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB) au CIRIMAT (paragraphe PE.1.3.1.2).

Les particules d'argile sont constituées d'un empilement de plaquettes, présentant des formes plus ou moins rectangulaires avec des contours irréguliers (Figure II A-4). Ces plaquettes sont formées par un empilement de feuillets, composés majoritairement de silice, aluminium et oxygène. Ces feuillets sont liés entre eux par des liaisons faibles (hydrogène ou de Van der Walls) ou par des cations interfoliaires (Le Troedec, 2009).

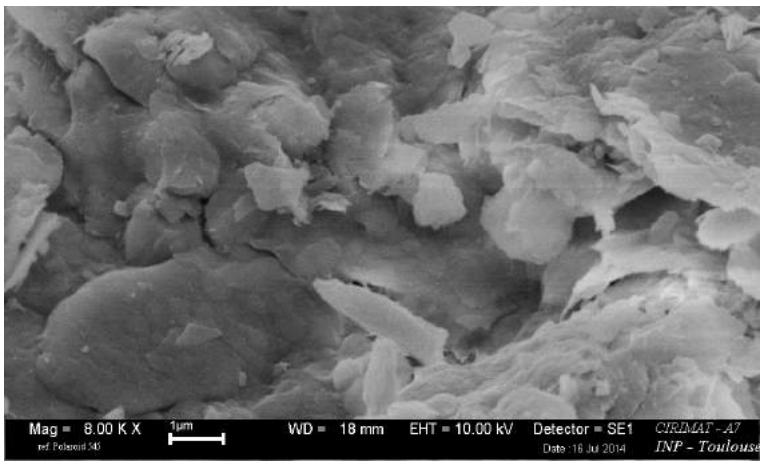

Figure II A - 4 : Observation au MEB de particules d'argile de Colomiers

1.2.4. Comportement thermique

Le comportement de l'argile de Colomiers vis à vis d'une augmentation de température a été étudié par une analyse thermogravimétrique ou ATG (paragraphe PE.1.3.5.1.), effectuée au LMDC (Figure II A-5).

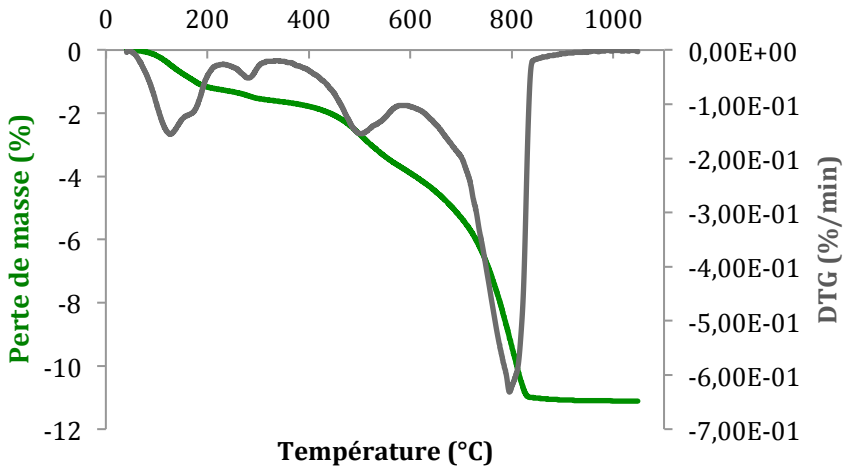

Figure II A - 5 : Analyse thermogravimétrique de l'argile de Colomiers (perte de masse et DTG en fonction de la température)

Pour la décomposition thermique de l'argile de Colomiers, un premier pic situé entre 100 et 150 °C est observé sur la courbe de DTG (*Derivative Thermogravimetric Analysis*). Il correspond à l'évaporation de l'eau de constitution. Le pic majoritaire situé ici vers 800 °C correspond à l'élimination des groupements OH présents dans l'argile (déshydroxylation). La position de ce pic, généralement présent entre 400 et 800 °C, dépend essentiellement du type de structure de l'argile (kaolinite, illite ou montmorillonite par exemple) (Fernandez *et al*., 2011).

2. Les matières végétales

Les propriétés d'isolation d'un matériau dépendent essentiellement de sa composition intrinsèque et plus particulièrement de la quantité d'air emprisonnée dans des pores au sein même de sa matrice. Pour obtenir des matériaux plus isolants, il a été envisagé d'ajouter à la formulation de base de la brique de terre cuite des additifs qui vont permettre de former des cavités ou pores lors des étapes de séchage et de cuisson.

Nous avons choisi d'utiliser des porosants issus de co-produits agricoles. Les matières choisies devaient être disponibles de manière abondante, locale et à un coût abordable. Trois matières premières ont été sélectionnées (Figure II A-6) : la paille de blé, le tourteau de tournesol et la farine de noyaux d'olive ; les deux premières nous ayant été fournies par la coopérative agricole ARTERRIS partenaire du projet et la farine par les établissements BARDON.



Figure II A - 6 : Matières végétales utilisées dans le projet (a : paille de blé, b : tourteau de tournesol et c : farine de noyaux d'olive)

La paille de blé et le tourteau de tournesol ayant été livrés sous forme commerciale (longs brins pour la paille et pellets pour le tourteau), ils ont été broyés sur une grille d'ouverture 2 mm à la halle d'AGROMAT à Tarbes et tamisés pour obtenir trois fractions granulométriques (une de granulométrie inférieure à 0,5 mm, une de granulométrie comprise entre 0,5 et 1,0 mm et une de granulométrie supérieure à 1,0 mm) (paragraphe PE.1.1.). Les échantillons obtenus sont codifiés pour toute la suite de ce rapport avec les premières lettres de la matière végétale (**PB** pour Paille de Blé, **TT** pour Tourteau de Tournesol et **FNO** pour Farine de Noyaux d'Olive) ainsi que leur granulométrie (**< 0,5** pour la fraction la plus fine, **[0,5 ; 1,0]** pour la fraction intermédiaire et **> 1,0** pour la plus grosse fraction granulométrique).

Ces matières végétales présentent des propriétés chimiques et physiques différentes. Une fois incorporées dans les formulations argileuses, il sera intéressant d'étudier l'influence de ces différences sur les propriétés des matériaux obtenus.

2.1. Généralités

2.1.1. La paille de blé

- Au niveau macroscopique :

La paille de blé est constituée par la tige, l'épi, les feuilles et les nœuds. D'une culture à l'autre, les caractéristiques du brin de paille varient : pour la longueur entre 70 et 120 mm, pour le diamètre entre 3,0 et 3,5 mm et pour la masse entre 1,3 et 2,0 g.

La tige est un cylindre creux (avec une épaisseur annulaire d'environ 0,5 mm) constituée de couches concentriques et divisée en plusieurs zones limitées par les nœuds et les entre-nœuds, sur lesquels vont se développer les feuilles. En général, sur un plant arrivé à maturité, on peut compter 5 à 6 nœuds.

- Au niveau microscopique :

La structure microscopique de la paille (Figure II A-7) est constituée de couches concentriques appelées l'épiderme, le sclérenchyme, le parenchyme et la moelle, respectivement de l'extérieur vers l'intérieur. Chaque couche possède un ensemble de cellules de natures différentes.

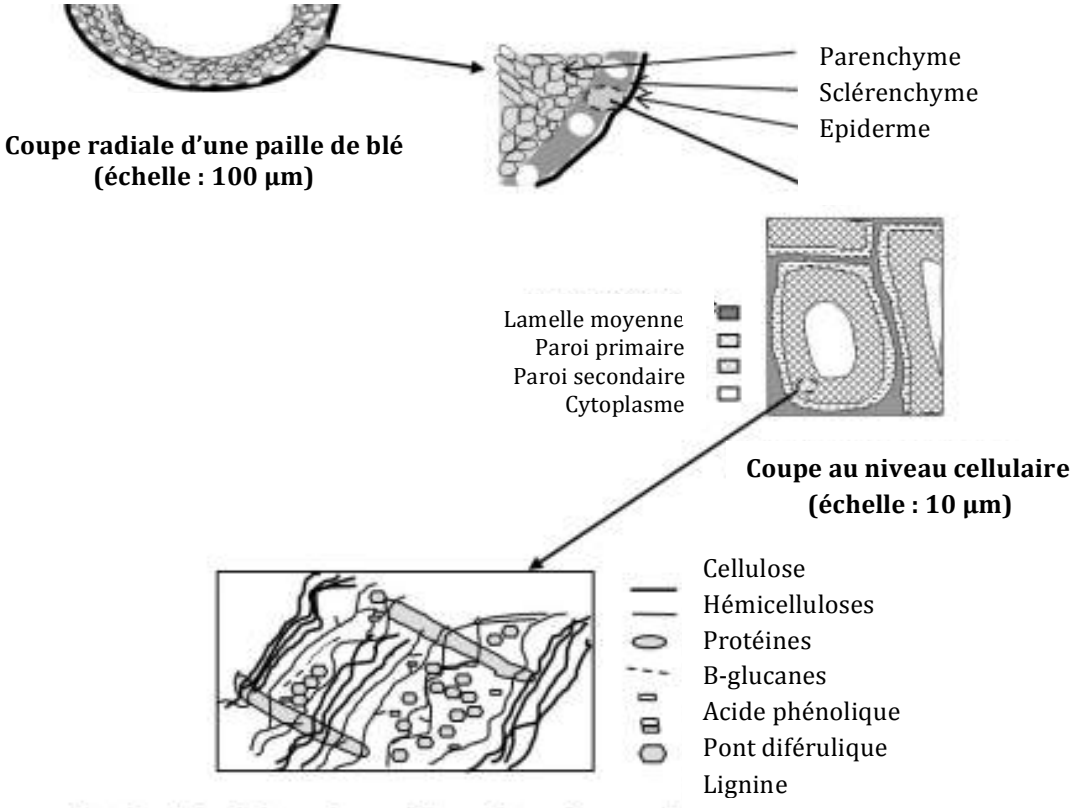

Figure II A - 7 : Structure microscopique et moléculaire de la paille de blé (adapté de Robson and Hague, 1993)

Les cellules de l'épiderme et du parenchyme sont les plus petites et possèdent peu de composés pariétaux alors que celles du sclérenchyme sont les plus grandes et les plus rigides du fait de leur taux en cellulose important (Montané *et al*., 1998).

- Utilisations principales :

La paille de blé est valorisée dans des domaines relativement variés.

Elle peut être utilisée directement sur le lieu de la récolte en étant enfouie dans le sol ou brûlée sur place, afin d'apporter quelques minéraux ou composés organiques au sol.

De plus, elle peut être utilisée pour des applications agricoles comme litière pour le bétail ou encore comme aliment pour les ruminants. Toutefois, au niveau de l'alimentation animale, la paille est plutôt à utiliser lors de pénurie de foin car elle a une valeur nutritive plutôt faible. Elle peut aussi servir en tant que protection de sol en régulant la température de celui-ci lors de chocs thermiques mais également en limitant l'évaporation de l'eau.

Avec les problématiques actuelles de développement durable et de raréfaction des ressources pétrochimiques, la paille de blé est de plus en plus valorisée que ce soit pour la production de biocarburant (Saha *et al*., 2005; Talebnia *et al*., 2010), biohydrogène ou biogaz (Kaparaju *et al*., 2009), l'utilisation comme agromatériaux (Mo *et al*., 2003) ou en tant que matière première pour le fractionnement et la valorisation de molécules d'intérêt telles que le xylose (Persson *et al*., 2009).

2.1.2. Le tourteau de tournesol

- Le tournesol plante entière :

Le tournesol (présenté Figure II A-8) est constitué de trois parties :

- le capitule qui joue le rôle de système reproducteur. Il réunit toutes les fleurs et mesure entre 15 à 30 cm de diamètre,
- l'appareil végétatif aérien composé de la tige (2 à 7 cm de diamètre) sur laquelle s'insèrent les feuilles (on en compte 20 à 30 par tige),
- le système racinaire.

Il existe deux types de fleurs différentes : les fleurs ligulées (ou en languette), stériles, qui vont former une corolle autour du capitule (on en compte quelques dizaines) et les fleurs tubulées (ou en tube), qui portent les organes reproducteurs, qui forment le centre du capitule (on en compte environ 2000 par plant de tournesol).

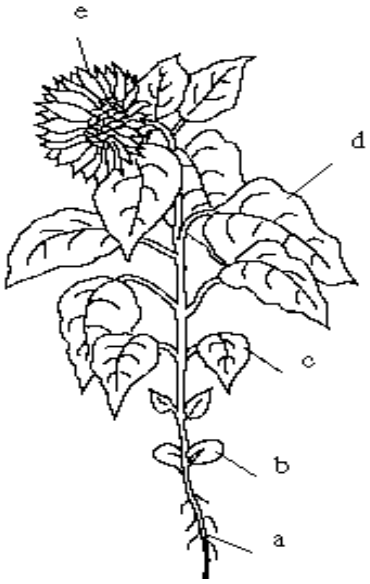

Figure II A - 8 : Représentation de la structure de la plante entière de tournesol (a : racine, b : cotylédons, c : premières feuilles opposées, d : feuilles supérieures alternées, e : inflorescence en capitule large avec fleurs ligulées sur l'extérieur et fleurs tubulées au centre) (INRA)

Le cycle végétatif du tournesol (présenté Figure II A-9) qui dure entre 120 et 150 jours se fait en cinq étapes majeures : la germination et la levée où l'on note l'émergence des cotylédons et des premières feuilles visibles, la phase végétative marquée par l'apparition des feuilles, la phase bouton floral avec son apparition et son développement, la floraison correspondant à l'épanouissement du capitule et à l'apparition des graines et enfin la maturation où les graines se remplissent d'huile et où la plante sèche petit à petit.

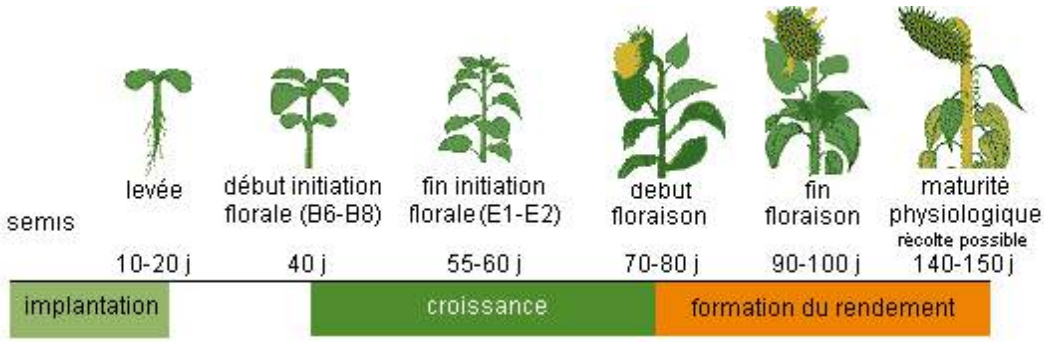

Figure II A - 9 : Cycle végétatif du tournesol (CETIOM)

- <u>Le tourteau de tournesol</u> :

Le tourteau de tournesol est préparé suivant le procédé industriel détaillé ci-après :

- Préparation des graines : récolte et séparation.

Les graines de tournesol sont récoltées, à l'aide d'une moissonneuse-batteuse, entre fin août et début octobre selon le climat.

Elles sont ensuite nettoyées grâce à plusieurs étapes de tamisage pour éliminer les corps étrangers. Suivant la quantité d'eau contenue dans les graines, une étape de séchage sera peut être nécessaire ; la teneur en eau idéale pour un procédé huilier est de 8 à 9 %.

- Trituration : aplatissage (transformation en flocons), cuisson (88 °C), séchage (110 °C) et pressage des graines

Les étapes de cuisson et de séchage sont requises pour permettre une meilleure élimination de l'huile lors du pressage, dont les produits obtenus sont une huile dite de pression et des « écailles de presse » ou tourteau. L'huile encore contenue dans ces dernières va être extraite à l'hexane. Avant d'être préparé et conditionné sous forme de pellets, le tourteau va être une dernière fois séché et les restes d'hexane éliminés.

Le tourteau utilisé au cours de cette étude est de type pailleux issu de graines non décortiquées. On observe donc un mélange hétérogène composé de fragments de coques agglomérés avec une poudre d'amande (Geneau, 2006).

- Utilisations principales du tourteau de tournesol :

Le tourteau de tournesol est majoritairement utilisé dans l'alimentation animale. Toutefois, il n'est pas utilisable pour une consommation de masse car il présente de nombreux inconvénients (taux en composés phénoliques très important ce qui le rend néfaste d'un point de vue nutritionnel, taux en composés ligno-cellulosiques très important ce qui empêche une bonne digestibilité (Geneau-Sbartaï *et al.*, 2008)).

De nouvelles applications voient le jour par exemple au niveau cosmétique avec l'utilisation d'extrait alcoolique ou aqueux de tourteau pour lutter contre le vieillissement de la peau (Bonne *et al.*, 1991), au niveau agro-matériau avec le développement d'objets thermoformés par injection-moulage (Rouilly *et al.*, 2006; Geneau, 2006).

2.1.3. La farine de noyaux d'olive

- L'olive :

L'olive (Figure II A-10) est une drupe, c'est-à-dire un fruit charnu à noyau, comme l'amande ou la prune. Elle est constituée de plusieurs couches : l'épicarpe (ou peau) qui passe du vert au noir suivant la maturation, le mésocarpe (ou pulpe/chair) qui est constitué de cellules dans lesquelles est stockée l'huile et enfin l'endocarpe enveloppant le noyau. Ce dernier, très dur voire osseux, contient une amande (ou amandon) qui pourra donner un nouvel olivier si les conditions sont favorables. La forme et la taille des olives dépendent des conditions de culture.

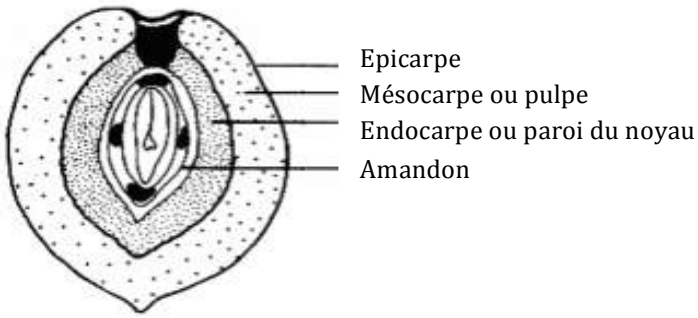

Figure II A - 10 : Structure interne d'une olive (adapté de Maymone *et al.*, 1961)

Les olives sont majoritairement utilisées pour produire de l'huile d'olive. Durant le pressage, les noyaux sont broyés et éliminés avec les autres co-produits de l'industrie de l'huile d'olive. Les noyaux peuvent aussi être séparés par élimination directe de la pulpe ; cette opération est réalisée afin d'obtenir une huile plus douce et plus stable à l'oxydation (Barreca and Fichera, 2013).

- Utilisations principales des noyaux d'olive :

Les farines de noyaux d'olive, issues du broyage des noyaux, ne sont que peu valorisées : additifs pour des composites poly(L-lactique) (Perinović *et al.*, 2010) ou pour des pièces thermoplastiques (Jaubert and Piaia, 2003).

Les noyaux d'olive, quant à eux, présentent un nombre plus important d'applications. Ils sont en grande partie à ce jour utilisés en tant que combustible, desquels résultent quelques désagréments (pollution atmosphérique du fait de la libération de monoxyde de carbone ou d'oxydes d'azote).

Il existe cependant de nouvelles voies de valorisation de cette matière première (Rodríguez *et al.*, 2008). Utilisés bruts, les noyaux peuvent être des précurseurs pour la préparation de charbons actifs (El-Sheikh *et al.*, 2004), ou même pour une application cosmétique de par leurs propriétés exfoliantes (Aroma-zone) ou pour une amélioration des propriétés thermiques de mortier cimentaire (Barreca and Fichera, 2013). Les noyaux d'olive peuvent aussi être utilisés après fractionnement notamment pour la synthèse de polyuréthanes ou polyesters (Matos *et al.*, 2010).

2.2. Caractéristiques physico-chimiques

Les matières végétales du projet (paille de blé, tourteau de tournesol et farine de noyaux d'olive) ont dans un premier temps été caractérisées en déterminant leur **composition chimique** (paragraphe PE.1.2.2.). Du fait de la nature différente des matières étudiées qui vont être ajoutées dans la matrice argileuse, il sera intéressant de corréler ces propriétés à celles de la brique finale.

Le Tableau II A-4 synthétise les données bibliographiques sur la composition chimique des trois porosants étudiés ; si la paille de blé et le tourteau de tournesol ont largement

été décrits dans la littérature, peu de données sont disponibles pour la farine de noyaux d'olive.

Tableau II A - 4 : Synthèse bibliographique sur la composition chimique des différentes matières végétales étudiées (les valeurs étant exprimées en pourcentage par rapport à la matière sèche)

Entrée	***Matière végétale***	***Cellulose (%/MS)***	***Hémicel-lulose (%/MS)***	***Lignine (%/MS)***	***Protéines (%/MS)***	***Lipides (%/MS)***	***Cendres (%/MS)***	***Référence***
1	***Paille de blé***	41,8	33,3	14,6	2,6	n.d.	7,2	Harper and Lynch, 1981
2		37,8	32,6	14,1	1,7	n.d.	7,9	Lawther *et al.*, 1995
3		43,0	28,7	12,7	2,6	n.d.	3,2	Magro, 1995
4		33,7	30,4	17,1	n.d.	n.d.	8	Montané *et al.*, 1998
5		40,8	31,7	10,0	2,4	n.d.	5,9	Maréchal, 2001
6		29,2	34,9	17,8	2,1	n.d.	7,5	Jacquemin *et al.*, 2012
7	***Tourteau de tournesol***	28,3	n.d.	11,0	33,2	1,4	7,6	Evrard *et al.*, 1986
8		22,3	9,9	6,1	35,9	0,75	7,2	Leyris, 1998
9		22,3	18,5	5,2	34,4	1,0	7,6	Rouilly *et al.*, 2003
10		18,3	10,9	9,1	35,0	1,5	7,2	Geneau, 2006
11	***Farine de noyaux d'olive***	Environ 90% de composés pariétaux			n.d.	n.d.	n.d.	Perinović *et al.*, 2010
12		51,5	22,2	17,1	1,2	3,5	1,7	Résultats antérieurs LCA

n.d. : non déterminé

La paille de blé ainsi que la farine de noyaux d'olive présentent une teneur en fibres, c'est-à-dire cellulose, hémicelluloses et lignine, très importante (entre 80 et 90 % pour la paille *[entrées 1 à 6]* et environ 90 % pour la farine par rapport à leur taux de matière sèche *[entrées 11 et 12]*) avec une majorité de cellulose et d'hémicelluloses pour la paille

alors que la farine contient une large majorité de cellulose (51,5 % *[entrée 12]*) par rapport aux deux autres composés pariétaux. Le tourteau de tournesol *[entrées 7 à 10]* quant à lui ne contient que 40 % en moyenne de fibres. Il possède cependant une proportion importante de protéines (30 à 35 % par rapport à la matière sèche) en comparaison des deux autres matières premières (1 à 3 % que ce soit pour la paille ou pour la farine). Le taux de cendres varie beaucoup d'une matière à l'autre (environ 2 % pour la farine de noyaux d'olive et 7 à 8 % pour les deux autres).

Les lots reçus au début de ce projet ont été caractérisés et les valeurs obtenues comparées à celles décrites dans la littérature (Tableau II A-4). Les résultats des compositions chimiques des trois matières végétales ont été regroupés dans le Tableau II A-5 (taux de matière sèche, fibres, protéines, lipides et cendres).

Tableau II A - 5 : Composition chimique des différentes matières végétales utilisées dans ce projet

Matière végétale	***Granulo-métrie (mm)***	***MS (%)***	***Cellulose (%/MS)***	***Hémi-cellulose (%/MS)***	***Lignine (%/MS)***	***Protéines (%/MS)***	***Lipides (%/MS)***	***Cendres (%/MS)***
Paille de blé	*< 0,5*	91,3 ± 0,0	38,3 ± 0,1	27,0 ± 0,7	10,1 ± 0,4	2,5 ± 0,1	0,5 ± 0,0	9,9 ± 0,1
	[0,5 ; 1,0]	91,3 ± 0,0	41,2 ± 0,1	28,7 ± 0,9	11,4 ± 0,2	2,3 ± 0,1	0,6 ± 0,1	7,1 ± 0,1
	> 1,0	92,0 ± 0,0	43,1 ± 0,2	29,0 ± 0,1	10,8 ± 0,3	2,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1	8,4 ± 0,1
Tourteau de tournesol	*2 (sortie broyeur)*	90,9 ± 0,0	27,8 ± 1,5	11,0 ± 3,8	7,4 ± 0,4	34,1 ± 0,2	2,6 ± 0,2	7,2 ± 0,1
Farine de noyaux d'olive	*Environ 0,1*	94,6 ± 0,0	36,8 ± 0,1	25,6 ± 0,1	31,2 ± 0,2	1,2 ± 0,0	3,5 ± 0,4	1,0 ± 0,0

Pour le tourteau de tournesol, seule la fraction en sortie du broyeur (avec une ouverture de grille de 2 mm) a été caractérisée ; en effet, comme il sera présenté à la partie B de ce chapitre, le tourteau de tournesol n'a pas été retenu pour la suite des essais de briques porosées. Dans un souci de clarté, nous avons préféré présenter l'impact de la granulométrie uniquement sur la paille de blé ; pour le tourteau, la suite des caractérisations sera réalisée sur la fraction la plus fine (< 0,5 mm).

Les valeurs obtenues expérimentalement pour la paille de blé et le tourteau de tournesol sont du même ordre de grandeur que celles issues de la bibliographie, présentées dans le Tableau II A-4.

En revanche, les valeurs pour la farine de noyaux d'olive sont relativement éloignées de celles obtenues dans un ancien projet du LCA (Tableau II A-4 *[entrée 12]*). On observe certes toujours un taux de fibres de l'ordre de 90 %, mais la répartition en composés pariétaux n'est pas la même. En effet, dans la littérature, il y avait une majorité de cellulose (51,5 %) alors que la farine que nous avons testée expérimentalement est constituée d'environ 30 % de chaque composé (36,8 % de cellulose, 25,6 % d'hémicelluloses et 27,8 % de lignine). Ces résultats confirment bien l'importance de l'utilisation d'un lot unique pour tous nos essais au cours de ce projet, au vu des différences de composition suivant la provenance ou même la préparation d'un même échantillon.

En ce qui concerne la paille de blé et la caractérisation des différentes fractions granulométriques, on observe que les fines particules contiennent un taux de cendres plus important que les particules les plus grosses. Dans une plus faible mesure, il en est de même pour le taux de protéines. Au contraire, en ce qui concerne les fibres (cellulose, hémicelluloses et lignine), elles sont présentes en plus grandes quantités dans la classe des particules de plus grande taille.

Une **analyse thermogravimétrique** (paragraphe PE.1.3.5.1.) a ensuite été réalisée sur ces trois co-produits agricoles (Figure II A-11). Le spectre de thermogravimétrie différentielle est présenté ici.

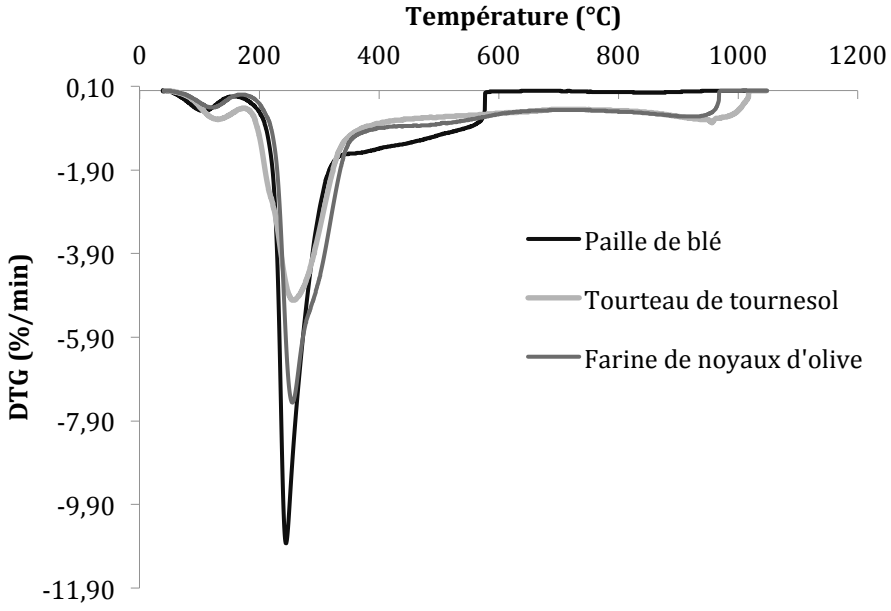

Figure II A - 11 : Analyse thermogravimétrique différentielle (DTG) des trois co-produits (paille de blé, tourteau de tournesol et farine de noyaux d'olive)

L'ATG nous permet de confirmer la présence des différents constituants chimiques des matières végétales :

- le premier pic, vers 100-115 °C, selon la biomasse, correspond à l'évaporation de l'eau libre contenue dans les fibres,
- le pic principal, observé à environ 250 °C, correspond à la décomposition thermique de la cellulose, avec la dépolymérisation en dérivés anhydroglucoses et leur évaporation (Kim *et al*., 2006). Le plus grand pic est obtenu pour la paille de blé tandis que le plus petit correspond au tourteau de tournesol. Ces résultats concordent avec la composition chimique des matières végétales présentée dans le Tableau II A-5, avec la paille de blé qui est plus riche en cellulose (41 % de moyenne) en comparaison avec le tourteau (27,8 % de cellulose),
- l'épaulement apparaissant juste avant le pic cellulosique est caractéristique de la décomposition des hémicelluloses, cires ou même pectines qui sont thermiquement moins stables que la cellulose (Yao *et al*., 2008; Burhenne *et al*., 2013),
- la décomposition de la lignine a lieu à plus haute température, entre 250 et 500 °C (Kim *et al*., 2006).

2.3. Caractéristiques physiques

2.3.1. Observations – Forme des particules végétales

La forme des particules est un paramètre important à connaître avant d'envisager une incorporation dans une formulation de terre cuite, notamment pour anticiper l'étape d'extrusion qui pourra poser certaines contraintes.

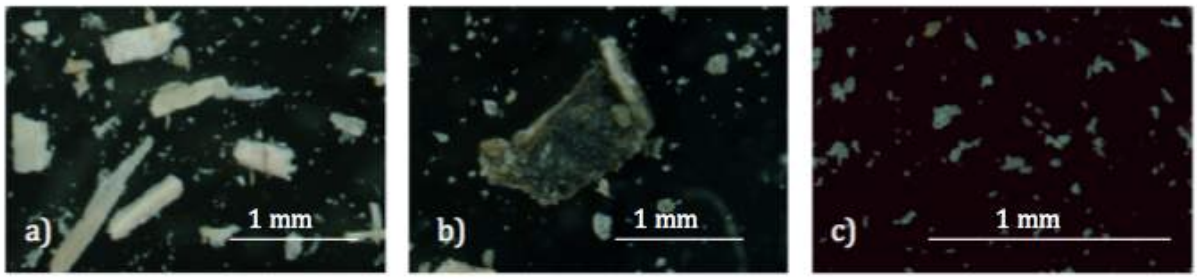

Figure II A - 12 : Observation des particules de matières végétales au microscope optique (a : paille de blé, b : tourteau de tournesol et c : farine de noyaux d'olive)

L'observation au microscope optique (paragraphe PE.1.3.1.1.) permet de mettre en évidence la disparité des formes des particules (Figure II A-12). La paille de blé est constituée de particules allongées et rectangulaires et le tourteau de particules plus compactes et relativement irrégulières, avec des contours bien définis. Les particules de farine de noyaux d'olive sont, quant à elles, de forme très irrégulières avec des contours flous.

2.3.2. Répartition granulométrique des particules végétales

Les différentes matières végétales ayant été préparées soit industriellement (farine de noyaux d'olive) soit au laboratoire par broyage puis tamisage (paille de blé et tourteau de tournesol), il est nécessaire de connaître précisément la distribution de taille des particules.

Une analyse granulométrique a tout d'abord été réalisée par tamisage (paragraphe PE.1.3.2.1.) pour les différentes matières végétales (PB < 0,5 mm, PB [0,5 ; 1,0] mm, PB > 1,0 mm, TT 2 mm et FNO à granulométrie industrielle). Les résultats sont présentés sur la Figure II A-13.

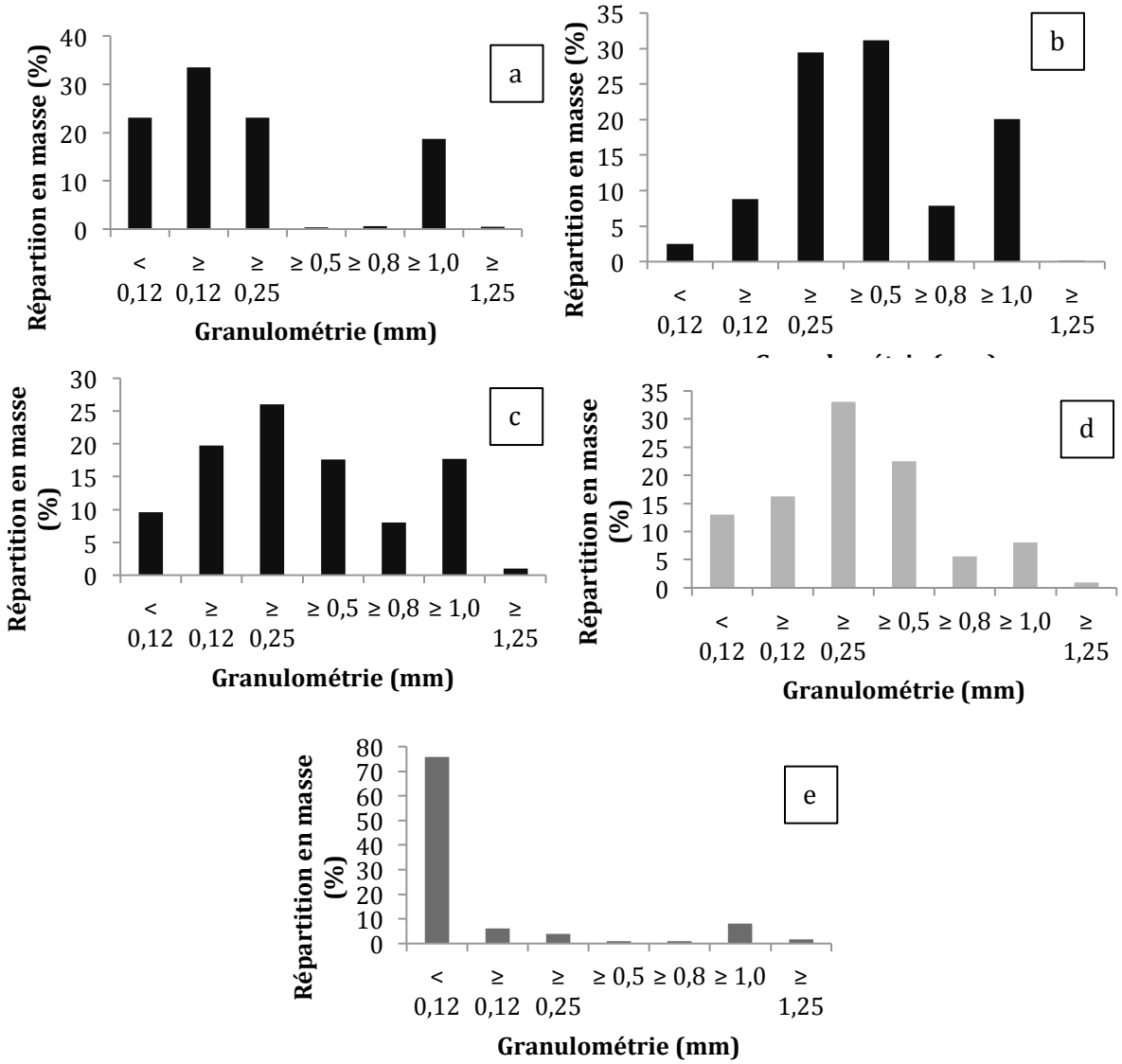

Figure II A - 13 : Répartition granulométrique par tamisage (a : PB < 0,5 mm, b : PB [0,5 ; 1,0] mm, c : PB > 1,0 mm, d : TT 2 mm et e : FNO)

L'observation des histogrammes (Figure II A-13) nous permet de mieux connaître la répartition granulométrique par tamisage des particules végétales et de confronter les résultats obtenus aux valeurs attendues.

Dans l'ensemble, on constate que la majorité des particules se situe dans la gamme de granulométrie attendue (PB < 0,5 mm avec 80 % des particules inférieures à 0,5 mm *(histogramme a)*, PB [0,5 ; 1,0] mm avec environ 60 % des particules réparties entre 0,5 et 1,25 mm *(histogramme b)*). Au contraire, seulement 20 % des particules de PB > 1,0 mm ont une granulométrie supérieure à 1,0 mm. La fraction restante est majoritairement comprise entre 0,25 et 0,5 mm *(histogramme c)*.

Pour le tourteau de tournesol broyé à 2 mm et non tamisé, on peut remarquer que la majorité des particules est inférieure à 2 mm avec une majorité d'entre elles (33 %) comprise entre 0,25 et 0,5 mm *(histogramme d)*. La farine de noyaux d'olive présente une granulométrie bien fine avec une large majorité des particules (76 %) inférieure à 0,12 mm *(histogramme e)*.

Il est toutefois important de préciser que la méthode par tamisage n'est pas la plus appropriée pour les particules aplaties ou allongées, telles que celles de paille de blé. En effet, les particules peuvent s'orienter dans le sens de la longueur ou se positionner en travers des mailles du tamis, faussant ainsi les résultats obtenus.

Pour confirmer les résultats précédents, une analyse granulométrique par granulométrie laser (paragraphe PE.1.3.2.2.) a été réalisée (Tableau II A-6).

Tableau II A - 6 : Répartition granulométrique par granulométrie laser

	PB < 0,5	**PB [0,5 ; 1,0]**	**PB > 1,0**	**TT 2**	**FNO**
Diamètre moyen D(4,3) (mm)	0,47 ± 0,07	0,81 ± 0,04	0,76 ± 0,04	0,98 ± 0,04	0,07 ± 0,02

La répartition granulométrique grâce à l'utilisation d'un granulomètre laser nous confirme la tendance établie avec le tamisage. En effet, le diamètre moyen des particules se situe pour la plupart dans la fraction granulométrique majoritaire déterminée sur la Figure II A - 13, à l'exception de PB > 1,0 mm et du tourteau de tournesol qui présentent un diamètre moyen respectif de 0,76 mm et 0,98 mm alors que la taille de leurs particules était majoritairement comprise entre 0,25 et 0,5 mm.

Il est cependant relativement complexe de comparer ces deux mesures, par granulométrie tamis ou par granulométrie laser. En effet, la mesure par tamis nous indique une répartition des particules en masse, alors que celle par laser une répartition des particules en volume (possibilité de la connaître en nombre également). On peut quand même bien se rendre compte de l'orientation de la paille de blé dans le tamisage.

En effet, le diamètre moyen de PB [0,5 ; 1,0] est supérieur PB > 1,0 (0,81 mm contre 0,76 mm).

2.3.3. Densité des particules végétales

La densité des particules végétales a été mesurée suivant deux techniques : la densité par pycnométrie hélium (paragraphe PE.1.3.3.2.), appelée également densité vraie ainsi que la densité tapée (paragraphe PE.1.3.3.1.) (Tableau II A-7).

Tableau II A - 7 : Densité des particules végétales (vraie et tapée)

	PB < 0,5	**PB [0,5 ; 1,0]**	**PB > 1,0**	**TT < 0,5**	**FNO**
Densité vraie (g/cm³)	1,48 ± 0,02	1,42 ± 0,02	1,44 ± 0,01	1,42 ± 0,01	1,43 ± 0,00
Densité tapée (g/cm³)	0,17 ± 0,00	0,16 ± 0,00	0,16 ± 0,00	0,54 ± 0,00	0,63 ± 0,00

La densité vraie représente la densité de la matière végétale en elle-même et de ses particules alors que la densité tapée tient compte du phénomène de compaction entre ces dernières ; ce qui explique la différence entre les résultats obtenus pour les deux mesures.

Les densités vraies sont pour toutes les matières végétales du même ordre de grandeur quelle que soit la granulométrie de la particule étudiée (entre 1,42 et 1,48 g/cm^3 pour toutes les matières). Le tourteau de tournesol, en le comparant aux fractions les plus fines, a toutefois une densité légèrement plus faible que les autres (1,42 g/cm^3 pour le tourteau contre 1,48 et 1,43 g/cm^3 pour respectivement la paille de blé et la farine de noyaux d'olive); celle-ci pourra entraîner une sensibilité à l'eau un peu plus importante du fait de sa structure légèrement plus poreuse.

En ce qui concerne les densités tapées, la paille présente la densité la plus faible (entre 0,16 et 0,17 g/cm^3 suivant la granulométrie et le taux d'incorporation), ce qui démontre sa grande capacité de compaction en comparaison avec les deux autres matières végétales.

2.3.4. Affinité des particules végétales pour l'eau

Une autre caractéristique importante des matières végétales étudiées est leur affinité avec l'eau. En effet, ce paramètre va avoir un impact direct sur la préparation des formulations de briques porosées, l'eau étant ajoutée au mélange argile-additifs afin de conférer au produit la plasticité adéquate avant extrusion.

Les isothermes de sorption et désorption de vapeur d'eau (paragraphe PE.1.3.4.1.) sont présentés pour les trois matières végétales sur la Figure II A-14 (les traits pleins

caractérisant la sorption et les traits en pointillés la désorption). Il a été privilégié dans cette partie de n'étudier que l'impact de la nature de la matière végétale ; pour cela uniquement les particules de plus faible granulométrie ont été caractérisées.

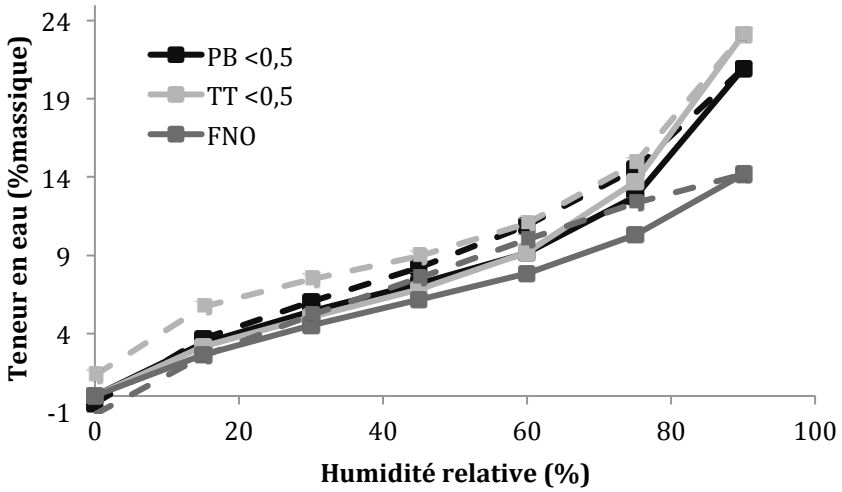

Figure II A - 14 : Isothermes de sorption/désorption de vapeur d'eau des matières végétales

Les isothermes mettent en évidence une teneur en eau plus importante pour le tourteau de tournesol que pour la paille de blé ou la farine de noyaux d'olive. Le tourteau de tournesol a donc tendance à capter plus d'eau que les deux autres matières, ce qui peut entraîner certaines complications pour le conditionnement ou le stockage de la matière première dans un environnement plus ou moins contrôlé.

Ces résultats sont en accord avec ceux du taux de gonflement (paragraphe PE.1.3.4.2.) présentés au Tableau II A-8 : le taux de gonflement le plus élevé est obtenu pour le tourteau de tournesol (170 %) tandis que le plus faible est obtenu pour la farine de noyaux d'olive (120 %).

Tableau II A - 8 : Taux de gonflement des matières végétales

	PB < 0,5	**TT < 0,5**	**FNO**
Taux de gonflement (%)	145 ± 5	170 ± 1	120 ± 8

Ces propriétés montrent l'interaction entre la particule entière de matière végétale et l'eau, sous forme vapeur pour la mesure de sorption/désorption ou liquide pour le taux de gonflement. Ces résultats sont également des résultats dépendant du temps.

Il est également utile de connaître l'affinité en surface de la particule avec l'eau, notamment par la mesure de l'angle de mouillage ou angle de goutte, dont le protocole est présenté au paragraphe PE.1.3.4.3. (Tableau II A-9).

Tableau II A - 9 : Angle de goutte des matières végétales

	PB < 0,5	TT < 0,5	FNO
Angle de goutte (°)	97 ± 1	47 ± 5	42 ± 2

Si l'angle de goutte est supérieur à 90 °, la particule est dite hydrophobe ; au contraire si l'angle de goutte est inférieur à 90 °, la particule est dite hydrophile.

Ici, seule la paille de blé possède un angle de goutte supérieur à 90 °. Ce caractère légèrement hydrophobe, pouvant être expliqué par la présence d'une couche de cire protectrice, pourra être intéressant pour une application dans les briques porosées. En effet, une matière hydrophobe aura moins tendance à affecter la plasticité du matériau lors de la fabrication des échantillons : l'eau sera moins captée par la particule végétale que par les particules d'argile et il devrait donc y avoir moins de problème durant l'extrusion.

2.3.5. Comportement thermique des matières végétales

Dans une perspective d'utilisation en tant qu'agents porogènes pour des briques de terre cuite, il est primordial de connaître le comportement thermique des matières végétales. Il faut en effet bien veiller à ce que toutes les particules soient décomposées au cours du procédé.

Une analyse thermogravimétrique (paragraphe PE.1.3.5.1.) a donc été réalisée afin de mesurer la perte de masse des particules végétales en fonction de la température de chauffe (Figure II A-15).

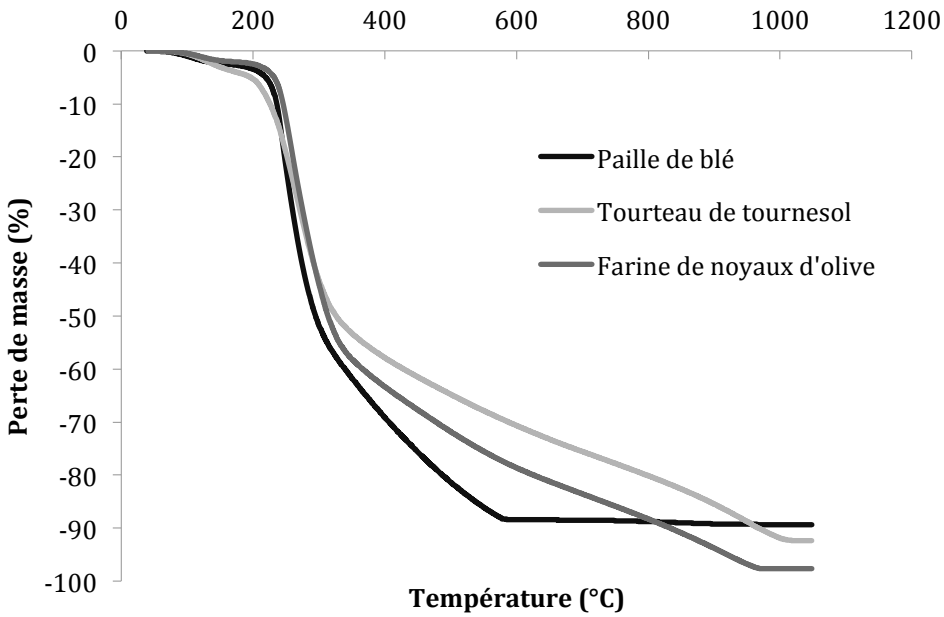

Figure II A - 15 : Evolution de la perte de masse en fonction de la température (mesurée par ATG) pour les matières végétales

Des comportements différents sont observés en ce qui concerne la décomposition thermique des trois biomasses étudiées : la paille de blé présente une dégradation rapide qui commence à 240 °C pour atteindre une perte de masse maximale de 87 % à une température de 570 °C. La dégradation de la farine de noyaux d'olive et du tourteau de tournesol est quant à elle relativement plus lente, la perte de masse atteignant un pallier aux alentours de 1000 °C.

A la température de cuisson des briques de terre cuite (aux alentours de 1000 °C suivant les procédés), il semblerait que toutes les particules soient bien décomposées sous forme de cendres. Les particules végétales étant englobées dans un réseau de particules argileuses, il est toutefois compliqué d'estimer une décomposition totale de la biomasse lors de la cuisson.

Lors de la combustion des particules végétales, de l'énergie va être dégagée, susceptible d'être récupérée au cours du procédé. Cette énergie libérée peut être caractérisée par la mesure des pouvoirs calorifiques supérieurs (PCS) et inférieurs (PCI) (paragraphe PE.1.3.5.2) ; les résultats obtenus étant détaillés au Tableau II A-10.

Tableau II A - 10 : Pouvoirs calorifiques supérieur (PCS) et inférieur (PCI) des différentes matières végétales

	PB < 0,5	**PB [0,5 ; 1,0]**	**PB > 1,0**	**TT < 0,5**	**FNO**
PCS (sur sec) (J/g)	17 530	18 070	18 050	19 380	20 440
PCI (sur sec) (J/g)	16 370	16 890	16 870	18 130	19 190

On peut constater que toutes les matières végétales ont des valeurs du même ordre de grandeur, aucune d'entre elles ne semble particulièrement se dégager par rapport aux autres. Ainsi, il n'est pas possible de privilégier une matière végétale par rapport à une autre si l'on veut obtenir une meilleure réutilisation de l'énergie produite lors de l'étape de cuisson.

3. Synthèse

Cette partie nous a permis de présenter les principales caractéristiques des matières premières utilisées pour la préparation de briques porosées à base d'agents porogènes biosourcés.

L'argile, fournie par le partenaire industriel TERREAL, a tout d'abord été présentée à l'échelle du minéral argileux. Celui-ci est constitué d'un ensemble de feuillets de compositions différentes suivant la nature du minéral étudié. Le mélange argileux mis à notre disposition a ensuite été caractérisé d'un point de vue chimique, minéralogique et thermique. La morphologie de l'échantillon a également pu être observée par MEB.

Afin d'améliorer les performances mécaniques et thermiques des briques de terre cuite, des matières végétales de différentes natures ont été incorporées au mélange argile/sable/eau : la paille de blé, le tourteau de tournesol et la farine de noyaux d'olive. Ces co-produits agricoles ont été choisis pour leur faible coût et leur grande disponibilité au niveau local. La paille de blé et le tourteau de tournesol ont été fournis par la coopérative agricole partenaire ARTERRIS. La farine de noyaux d'olive a été fournie par les établissements BARDON.

Pour une utilisation en tant qu'adjuvant dans des briques, les matières végétales livrées par ARTERRIS, sous forme de pellets ou de longues tiges, ont tout d'abord été préparées par broyage et tamisage. Trois fractions granulométriques ont été obtenues : une fraction fine avec une granulométrie inférieure à 0,5 mm, une fraction intermédiaire avec une granulométrie comprise entre 0,5 et 1,0 mm et une fraction plus large avec des particules de granulométrie supérieure à 1,0 mm. La farine de noyaux d'olive a été conservée dans sa forme industrielle, c'est-à-dire à une granulométrie d'une centaine de micromètres.

Ces trois matières végétales ont ensuite été caractérisées tout d'abord d'un point de vue chimique par le dosage classique de leurs constituants (composés pariétaux, protéines, lipides, matières minérales) ou par analyse thermogravimétrique. Des différences ont pu être remarquées au niveau de la composition chimique des trois matières avec notamment un produit très protéique (le tourteau de tournesol avec environ 30 % de protéines) et deux autres très riches en fibres (entre 80 et 90 % de composés pariétaux pour la paille de blé et la farine – la paille étant majoritairement constituée de cellulose).

Les caractérisations physiques ont également été réalisées sur ces trois co-produits agricoles avec une observation microscopique des particules végétales révélant une différence au niveau de la forme des particules (allongées et rectangulaires pour la paille de blé, plutôt sphériques et irrégulières pour les deux autres). Une étude de la répartition granulométrique des différentes fractions préparées (broyage/tamisage) a été réalisée par analyse granulométrique sur tamis comparée à une granulométrie laser. Leurs densités ont également pu être étudiées. Les densités vraies des différentes matières sont du même ordre de grandeur (légèrement plus faible pour le tourteau de

tournesol) alors que les densités tapées montrent des valeurs plus faibles pour la paille de blé, traduisant son importante capacité de compaction.

L'affinité des particules végétales pour l'eau a été analysée par trois techniques différentes : isothermes de sorption et désorption de vapeur d'eau mesurée par sorption dynamique de vapeur, détermination du taux de gonflement des matières à l'eau et mesure de l'angle de mouillage ou angle de goutte, représentant le comportement à l'eau de la surface des particules. Des comportements différents ont pu être mis en évidence. Le tourteau de tournesol présente une affinité à l'eau plus importante que les deux autres matières (sorption de vapeur plus importante et plus rapide et taux de gonflement plus important). La paille de blé, quant à elle, présente une légère hydrophobicité qui pourra s'avérer intéressante pour une application dans des briques de terre cuite.

Le comportement thermique des matières végétales a été finalement étudié par analyse thermogravimétrique. La décomposition de la paille de blé a lieu de manière plus rapide que les deux autres, ce qui pourra avoir des répercussions sur les propriétés des matériaux développés par la suite. La mesure des pouvoirs calorifiques a également été réalisée afin de déterminer les apports énergétiques des différents adjuvants, pour une potentielle revalorisation industrielle de cette énergie libérée en combustion.

PARTIE B : Développement de briques porosées à base d'additifs végétaux bruts

Après la caractérisation des différents co-produits agricoles (paille de blé, tourteau de tournesol et farine de noyaux d'olive), cette partie décrit l'incorporation de ceux-ci dans les formulations de terre cuite.

Par ailleurs, nous expliciterons les propriétés physiques, mécaniques et thermiques des plaquettes obtenues, comme indiqué au paragraphe PE.2.1.1., à partir des additifs végétaux bruts.

1. Essais d'extrusion préliminaires – Campagne 1

Lors de la réalisation des premiers essais d'extrusion de plaquettes biosourcées, il a été envisagé d'étudier l'influence de différents paramètres : la nature de la matière végétale incorporée, sa granulométrie ainsi que son taux d'incorporation massique.

Pour ce faire, deux granulométries ont été testées pour la paille de blé et le tourteau de tournesol (< 0,5 mm et [0,5 ; 1,0] mm); la farine de noyaux d'olive étant à sa granulométrie industrielle, d'environ 100 µm. Deux taux d'incorporation ont été testés : 4 %m et 8 %m. Il a été constaté qu'une incorporation supérieure à 10 %m impactait le façonnage ainsi que les propriétés même du produit. Nous avons donc sélectionné ces deux taux d'incorporation afin d'observer un effet sur les performances du matériau.

Toutes les formulations ont été réalisées avec le mélange argileux contenant 50 %m d'argile Colomiers et 50 %m d'argile Lasbordes (50/50 Colomiers/Lasbordes) avec une teneur en sable de Bordeneuve de 30 %m.

Les compositions ainsi que les dénominations des échantillons de cette première campagne ont été résumées dans le Tableau II B-1.

Tableau II B - 1 : Compositions des échantillons de la campagne 1

	Ref.	**4-PB-<0,5**	**8-PB-<0,5**	**4-PB-0,5/1**	**4-TT-<0,5**	**4-TT-0,5/1**	**4-FNO**	**8-FNO**
Sable (%m)	30	30	30	30	30	30	30	30
PB (%m)	-	4	8	4	-	-	-	-
TT (%m)	-	-	-	-	4	4	-	-
FNO (%m)	-	-	-	-	-	-	4	8
Eau (%m)	15,9	19,1	22,2	19,5	20,3	19,8	17,3	19,0

Le taux d'eau présenté dans le Tableau II B-1 correspond à l'eau rajoutée au mélange de fabrication pour assurer une plasticité permettant une extrusion correcte des échantillons. Suivant les porosants utilisés et leur granulométrie, on peut observer une variation de cette quantité qui peut être expliquée par un comportement différent des matières végétales à l'eau.

1.1. Propriétés physiques – Campagne 1

Le **retrait linéaire (RL)** au séchage (paragraphe PE.2.2.2.1.), représentant la variation des dimensions de l'échantillon avant et après l'étape de séchage, est une propriété critique. En effet, une contraction trop importante du matériau peut entraîner des tensions voire des ruptures (Mekki *et al.*, 2008). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau II B-2.

Tableau II B - 2 : Retrait linéaire (RL) et perte au feu (PF) des échantillons de la campagne 1

	Ref.	**4-PB-<0,5**	**8-PB-<0,5**	**4-PB-0,5/1**	**4-TT-<0,5**	**4-TT-0,5/1**	**4-FNO**	**8-FNO**
RL (%)	5,8 ± 0,1	4,4 ± 0,2	3,3 ± 0,1	4,1 ± 0,1	5,5 ± 0,1	5,4 ± 0,1	5,2 ± 0,1	5,3 ± 0,1
PF (%)	7,7 ± 0,1	10,5 ± 0,0	13,5 ± 0,0	10,6 ± 0,0	10,5 ± 0,0	10,6 ± 0,0	10,8 ± 0,0	14,5 ± 0,1

En comparant les valeurs de retrait linéaire de référence avec les valeurs des autres échantillons, il apparaît que ces dernières sont toujours inférieures à la valeur pour l'échantillon de référence sans matière végétale (5,8 % pour la référence contre de 3,3 % à 5,5 % pour les produits porosés). L'ajout de matière végétale dans la matrice argileuse, et par conséquent la diminution de la part argile, entraîne donc une diminution du retrait linéaire au séchage (Görhan and Şimşek, 2013). Le matériau est alors moins contracté avec l'incorporation de biomasse en comparaison à un échantillon de référence contenant uniquement de l'argile et du sable.

Ces résultats sont en accord avec les travaux de Faria *et al.* (2012) ou de Görhan and Şimşek, (2013). La matière végétale a, dans la matrice, un rôle de charge voire d'inerte ; elle diminue la plasticité des mélanges et ainsi le contact entre les particules d'argile au même titre que le sable, et donc, diminue le retrait linéaire de séchage dans notre cas, mais également le retrait total sur le procédé entier (Samara, 2007).

Ce retrait linéaire caractérise l'évaporation de l'eau hors de la matrice lors du séchage. Il est donc grandement lié à la quantité d'eau nécessaire à la préparation de la formulation. En effet, les échantillons contenant du tourteau de tournesol (4-TT-<0,5 et 4-TT-0,5/1) présentent les retraits les plus importants mais également la teneur en eau la plus grande (en comparaison avec les autres échantillons contenant le même taux d'incorporation) (Tableau II B-1), comme l'ont également montré les travaux de Saiah *et*

al. (2010). On peut supposer, sachant que le tourteau de tournesol présente le taux de gonflement le plus important (Tableau II A – 8), qu'une quantité plus importante d'eau doit être ajoutée lors du façonnage pour obtenir une plasticité de la pâte argileuse comparable aux échantillons contenant les deux autres biomasses. En effet, l'eau aura peut-être tendance à être piégée préférentiellement par la matière végétale et moins par l'argile.

Les industriels préconisent une valeur limite de retrait linéaire égale à 8 % (Weng *et al*., 2003; Kornmann, 2009). Dans notre cas, tous les échantillons présentent un retrait linéaire inférieur à cette valeur avec un maximum obtenu pour l'échantillon de référence (5,8 %).

La **perte au feu (PF)**, représentant la diminution en poids de l'échantillon après cuisson (paragraphe PE.2.2.2.2.), est également présentée dans le Tableau II B-2.

L'incorporation de co-produits agricoles augmente la perte au feu, en comparaison avec la référence sans additifs. En effet, les matières végétales se décomposent sous l'effet de la température, entre 570 et 1000 °C (Figure II A – 15). Cette décomposition se traduit par la formation de pores dans la matrice, que ce soit du fait de la déshydroxylation ou décarbonatation des végétaux ou plus simplement du fait de leur combustion. Seule la partie minérale de la biomasse, représentant 1 à 10 %m de la quantité de matière végétale introduite (Tableau II A-5), reste présente dans la matrice après cuisson.

L'impact du taux d'incorporation peut être souligné : par exemple pour la paille de blé à la granulométrie inférieure à 0,5 mm, une valeur de PF de 10,5 % est obtenue pour un taux d'incorporation de 4 %m contre une valeur de 13,5 % pour 8 %m de paille. La même observation peut être faite pour la farine de noyaux d'olive avec une perte au feu de 10,8 % pour 4 %m et 14,5 % pour 8 %m de farine. Il peut en être déduit que plus la quantité de biomasse ajoutée est importante, plus la perte au feu augmente.

La nature de l'agent porosant semble donc avoir un impact sur la perte au feu suivant les taux d'incorporation utilisés. Pour une incorporation de 4 %m de biomasse, tous les échantillons présentent une perte au feu du même ordre de grandeur comprise entre 10,5 % et 10,8 % suivant la matière végétale incorporée. Pour une incorporation de 8 %m, on peut constater que la farine de noyaux d'olive entraîne une diminution en masse de l'échantillon plus importante que la paille de blé avec une perte au feu de 14,5 % pour 8-FNO contre 13,5 % pour 8-PB-<0,5. Ceci peut être expliqué par la différence de quantité de matières minérales entre les deux matières végétales (1,0 % pour FNO contre 9,9 % pour PB < 0,5 comme présenté dans le Tableau II A – 5). L'incorporation d'une quantité plus importante de porosant pourrait confirmer cet effet concernant la nature de l'additif. Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, l'incorporation d'une quantité plus importante de matière végétale impacterait trop les propriétés physiques des matériaux.

Les industriels recommandent une valeur limite de perte au feu égale à 15 % (Weng *et al.*, 2003). Dans notre cas, tous les échantillons présentent bien une perte au feu inférieure à ces 15 % avec des valeurs comprises entre 7,7 % pour Ref. et 14,5 % pour 8-FNO.

L'incorporation d'agents porogènes biosourcés dans la matrice argileuse entraîne également des modifications au niveau d'autres propriétés caractéristiques des briques de terre cuite telles que la **porosité accessible à l'eau (ε)** (paragraphe PE.2.2.2.3.), la **masse volumique apparente (ρ)** (paragraphe PE.2.2.2.3.) ainsi que l'**absorption d'eau (AE)** (paragraphe PE.2.2.2.4.). Les résultats obtenus pour les différentes plaquettes réalisées dans le cadre de ce projet sont présentés dans le Tableau II B-3.

Tableau II B - 3 : Propriétés physiques des échantillons de la campagne 1

	Ref.	**4-PB-<0,5**	**8-PB-<0,5**	**4-PB-0,5/1**	**4-TT-<0,5**	**4-TT-0,5/1**	**4-FNO**	**8-FNO**
ε (%)	25,6	35,2	43,5	35,9	31,6	33,2	32,7	38,9
ρ (g/cm³)	1,95	1,69	1,46	1,64	1,70	1,70	1,77	1,62
AE (%)	12,5	20,6	30,0	22,0	19,0	19,5	17,8	24,1

Comparée à la valeur de l'échantillon de référence, la porosité augmente avec l'incorporation de matière végétale : une valeur de 25,6 % est obtenue pour l'échantillon Ref. contre une valeur de 31,6 % pour 4-TT-<0,5 et de 43,5 % pour 8-PB-<0,5. La masse volumique apparente passe, quant à elle, de 1,95 g/cm^3 pour la référence à des valeurs entre 1,46 g/cm^3 et 1,77 g/cm^3 pour respectivement les échantillons 8-PB-<0,5 et 4-FNO. En ce qui concerne l'absorption d'eau, elle augmente avec le porosage : la référence ayant une valeur de 12,5 % et les échantillons porosés des valeurs comprises entre 17,8 % et 30,0 %.

L'addition de matière végétale dans la matrice conduit donc à une augmentation de la porosité et de l'absorption d'eau, corrélée à une diminution de la masse volumique apparente des échantillons, et ainsi à un allègement du matériau. En effet, lors du procédé de fabrication des échantillons de terre cuite, et plus particulièrement pendant les étapes de séchage et de cuisson, les particules végétales se décomposent laissant des pores dans la matrice argileuse, ce qui se traduit par une augmentation de la porosité accessible à l'eau (ε). Du fait de la création de ces vides, le matériau est plus à même d'absorber l'eau, suivant la manière dont les pores sont connectés les uns aux autres, ce qui correspond à une augmentation de l'absorption d'eau (AE). Cette augmentation de porosité est directement reliée à une diminution de la masse volumique apparente du matériau, le gaz étant plus léger que l'argile.

Selon les valeurs présentées dans le Tableau II B-3, il peut être remarqué que le taux d'incorporation, dans la limite de nos essais, a un impact beaucoup plus important que la nature ou encore la granulométrie de la matière végétale. En effet, l'ajout de 4 %m de biomasse de n'importe quelle nature ou granulométrie conduit à une augmentation de la porosité comprise entre 29 et 49 %, de l'absorption d'eau entre 42 et 76 % et de la masse volumique entre – 9 et – 16 %. En comparaison, une incorporation de 8 %m de biomasse conduit à des écarts beaucoup plus grands avec une augmentation de la porosité entre 60 et 80 %, de l'absorption d'eau entre 93 et 140 % et de la masse volumique entre – 17 et – 25 %.

En se concentrant uniquement sur la nature de l'agent porogène (à des granulométries et taux d'incorporation identiques), il apparaît que les échantillons contenant de la paille de blé présentent une porosité ainsi qu'une capacité d'absorption d'eau plus importante. Ceci semble pouvoir être expliqué par la taille des particules mais également par la décomposition plus rapide de la paille par rapport aux autres matières dont le maximum est atteint vers 570 °C (Figure II A – 15). Il est en effet préférable que la matière végétale se soit décomposée avant le point quartz situé à 573 °C afin d'éviter de fragiliser le matériau lors de la transformation irréversible de l'argile en céramique.

1.2. Propriétés mécaniques et thermiques – Campagne 1

Le but premier de ce travail étant de produire des échantillons à haute performance thermique et mécanique, les propriétés de ces nouveaux produits ont été étudiées. Les résultats obtenus en **résistance en flexion (σ)** (paragraphe PE.2.2.2.5.) et de **conductivité thermique (λ)** (paragraphe PE.2.2.2.6.) sont présentés dans le Tableau II B-4.

Tableau II B - 4 : Propriétés mécaniques et thermiques des échantillons de la campagne 1

	Ref.	**4-PB-<0,5**	**8-PB-<0,5**	**4-PB-0,5/1**	**4-TT-<0,5**	**4-TT-0,5/1**	**4-FNO**	**8-FNO**
σ (MPa)	12,1	9,9	5,3	9,2	10,1	10,8	10,9	7,6
λ (W/m.K)	0,51	0,32	0,28	0,30	0,20	0,30	0,38	0,33

En ce qui concerne les résultats mécaniques, une diminution de la contrainte en flexion peut être observée pour tous les échantillons. Si la plupart des résultats restent raisonnables, quelques valeurs (pour 8-PB-<0,5, 4-PB-0,5/1 et 8-FNO) sont quand même inférieures à la valeur de 10 MPa préconisée par les normes industrielles. Dans ces cas, les échantillons correspondants peuvent être considérés comme trop fragiles pour être utilisés à échelle industrielle.

En ce qui concerne cette fois les résultats thermiques, la conductivité thermique a été diminuée pour tous les échantillons grâce à l'ajout de matières végétales avec des

valeurs variant entre 0,2 et 0,38 W/m.K, en comparaison avec 0,51 W/m.K pour la référence (sans additif), ce qui représente une diminution intéressante entre 25 et 60 %.

Les grandeurs influant le plus la conductivité thermique sont la masse volumique apparente et la porosité (Sutcu and Akkurt, 2009). Au vu des résultats présentés au Tableau II B-3, il pourrait être supposé que l'échantillon présentant la porosité la plus importante et la densité la plus faible (c'est-à-dire le 8-PB-<0,5) serait celui qui aurait le pouvoir isolant le plus important, c'est-à-dire la conductivité thermique la plus faible. Or, l'échantillon le plus isolant est le 4-TT-<0,5. Ce résultat, *a priori* contradictoire, semble donc indiquer que la porosité accessible à l'eau ou porosité ouverte que nous avons mesurée n'est peut-être pas la grandeur la plus significative mais il faudrait s'intéresser plutôt à la mesure de la porosité totale, comprenant également la porosité fermée. De plus, il semblerait qu'au-delà de la densité apparente, la composition minéralogique des échantillons ainsi que la nature des pores, par leur taille ou leur distribution, aient une influence considérable (Wagh, 1993; Dondi et al., 2004; Gualtieri et al., 2010).

Ces résultats nous montrent qu'un compromis est donc nécessaire afin d'établir la meilleure formulation avec des résultats acceptables aussi bien d'un point de vue thermique que mécanique. Ici, le meilleur compromis semblerait être l'incorporation de 4 %m de tourteau de tournesol à la granulométrie la plus faible (< 0,5 mm) qui conduirait à une plaquette de conductivité thermique de 0,2 W/m.K et une résistance en flexion de 10,1 MPa.

Par ailleurs, il est à noter que l'incorporation de matières végétales dans la matrice argileuse entraîne la formation de cœurs noirs. La présence de ces zones sombres au cœur même de l'échantillon peut être expliquée par l'importante augmentation de température et la libération de dioxyde de carbone, du fait de la décomposition des matières végétale. Ce dégagement de gaz entraîne alors la formation d'un milieu réducteur aboutissant à la coloration sombre de l'échantillon (Saiah et al., 2010; Barbieri *et al*., 2013). Ceci peut également causer des éventuels problèmes esthétiques pour les consommateurs.

A l'issue de cette campagne d'extrusion, il est essentiel de préciser que des difficultés d'extrudabilité ont pu être observées, notamment sur les échantillons de briquettes « Monomur ». Ceci pourrait être expliqué par le manque de plasticité dû à l'ajout de matière végétale, se comportant comme un « inerte » au même titre que le sable.

2. Campagnes d'extrusion intermédiaires

Suite à ces problèmes d'extrudabilité sur briquettes « Monomur » en présence de matières végétales, il a été nécessaire d'optimiser le taux de sable présent dans les formulations (pour une formulation de référence sans agent porogène, le taux de sable est de 30 %m). Par la suite, l'impact des différents facteurs attenant à la matière végétale (granulométrie et taux d'incorporation) a été étudié sur plaquettes. Les campagnes d'extrusion intermédiaires ainsi que les facteurs mis en jeu sont détaillés dans le Tableau II B-5.

Ces travaux ont été focalisés sur les deux matières végétales fournies par ARTERRIS.

Tableau II B - 5 : Campagnes d'extrusion intermédiaires (A, B et C)

	Objectif	**Matière végétale**	**Sable (%m)**	**Granulométrie (mm)**	**Taux de MV (%m)**
Campagne A	Impact du taux de sable	PB et TT	15 à 25	[0,5 ; 1,0]	4
Campagne B	Impact de la granulométrie	PB et TT	20	Fines à larges*[1]	4
Campagne C	Impact du taux de MV	PB	Adapté au taux de MV*[2]	> 1	4 à 8

Les cases en vert sont les paramètres étudiés pour chaque campagne

*[1] Pour la campagne B sur l'impact de la granulométrie, des granulométries fines à larges ont été étudiées. Pour la paille de blé : 4 granulométries différentes (micronisée, < 0,5 mm, [0,5 ; 1,0] mm et > 1,0 mm) ; pour le tourteau de tournesol : 2 granulométries (< 0,5 mm et [0,5 ; 1,0] mm).

*[2] Pour la campagne C sur l'impact du taux de MV, le taux de sable a été adapté au taux de matière végétale incorporée afin de préserver une plasticité correcte pour chaque formulation (entre 5 et 20 %m suivant le taux de MV).

Les essais de ces 3 campagnes intermédiaires ont été réalisés avec le mélange argileux 50/50 Colomiers/Lasbordes, comme décrit précédemment.

2.1. Campagne A – Impact du taux de sable

Il a été constaté dans la campagne 1 qu'un taux de sable de 30 %m, habituellement utilisé par TERREAL pour une formulation de terre cuite sans additif, n'était pas adapté à une utilisation avec incorporation de matière végétale. La plasticité obtenue ne permettait pas une extrusion correcte des échantillons de briquettes « Monomur » (comme présentée à la Figure II B-1).



Figure II B - 1 : Défaut d'extrudabilité sur briquettes « Monomur » lié à la plasticité en présence de matières végétales

Pour un taux d'incorporation de 4 %m de matière végétale, il a été décidé de diminuer le taux de sable par palier de 5 %m jusqu'à obtenir une plasticité visuellement correcte. Il a été constaté qu'une diminution de 10 %m, soit un taux de sable de 20 %m dans le mélange, assurait une extrusion correcte. La caractérisation des propriétés des échantillons obtenus (porosité, densité apparente, résistance en flexion, conductivité thermique) n'a pas montré de différences majeures entre une diminution de 10 %m ou de 15 %m, soit des taux de sable respectivement de 20 %m ou 15 %m.

Pour ne pas perturber le séchage ou même la durabilité du produit, il a été préféré de conserver un taux de sable de 20 %m (pour un taux d'incorporation de 4 %m de biomasse).

2.2. Campagne B – Impact de la granulométrie de la matière végétale

Des premiers essais avec le tourteau de tournesol ont montré l'apparition de moisissures en surface des échantillons extrudés. Celles-ci pourraient être dues au fort et rapide gonflement à l'eau du tourteau (comme nous l'avions vu lors de la caractérisation de l'affinité à l'eau des matières végétales à travers la Figure II A-14 et Tableau II A–8) qui aurait tendance à perturber le séchage des échantillons. Afin d'éviter d'ultérieurs problèmes avec cette matière végétale, il a été préféré par TERREAL de ne plus utiliser le tourteau de tournesol pour la suite des essais.

En ce qui concerne les essais avec la paille de blé, il a été constaté que l'utilisation de faibles granulométries conduit à des échantillons avec une masse volumique importante ainsi qu'une résistance en flexion qui tend même à être améliorée par rapport à un matériau sans agent porogène.

L'augmentation de la taille des particules végétales entraîne, quant à elle, une augmentation de la porosité du matériau mais également de la résistance thermique. Pour des granulométries importantes, une chute des propriétés mécaniques peut être observée.

Il est donc nécessaire de réaliser des compromis afin d'obtenir des performances intéressantes à la fois d'un point de vue mécanique et thermique.

Un élément à ne pas négliger reste toutefois les coûts de préparation des matières végétales. En effet, il n'est pas envisageable industriellement d'utiliser une fraction micronisée malgré les avantages certains qu'elle présente. Cette-ci représente en effet un coût de préparation de 500 euros pour 2 kg de paille micronisée avec un diamètre moyen de 50 µm. En ce qui concerne les autres fractions granulométriques testées (< 0,5 mm, [0,5 ; 1,0] mm et > 1,0 mm), elles ont été préparées par broyage puis tamisage. Cette double étape de préparation induit un coût de mise en forme plus important qu'une simple étape de broyage par exemple.

Pour la suite des essais, il a donc été envisagé de ne conserver que la fraction se rapprochant le plus d'une granulométrie obtenue directement en sortie de broyeur : la fraction de particules de granulométrie supérieure à 1,0 mm. Une validation des acquis a également été réalisée pour confirmation sur deux fractions directement obtenues en sortie de broyeur avec des grilles d'ouverture respectivement de 2 mm et 6 mm.

2.3. Campagne C – Impact du taux d'incorporation de la matière végétale

Au cours de cette campagne d'extrusion, seule la paille de blé, à une granulométrie supérieure à 1,0 mm, a été incorporée aux formulations argileuses. Différents taux d'incorporation, entre 4 et 8 %m, ont alors été étudiés. Les caractérisations des échantillons obtenus sont présentées au Tableau II B-6.

Tableau II B - 6 : Porosité et résistance en flexion des échantillons de la campagne C

	Ref. 30SB	**4-PB->1 20SB**	**6-PB->1 15SB**	**8-PB->1 15SB**	**8-PB->1 5SB**	**6-PB-2 15SB**	**6-PB-6 15SB**
ε (%)	24,3	35,0	39,3	47,0	42,1	39,9	39,8
σ (MPa)	12,1	11,3	10,4	6,8	8,9	9,4	8,6

SB représentant le taux de sable de Bordeneuve contenu dans la formulation

En utilisant, pour des raisons de coût de préparation, des particules de paille de blé relativement volumineuses de granulométrie supérieure à 1 mm, il a été observé que l'augmentation du taux d'incorporation de biomasse entraînait une forte diminution des propriétés mécaniques corrélée à une forte augmentation de la porosité du matériau.

En effet, pour un échantillon contenant 4 %m de PB > 1,0 mm (avec 20 %m de sable), la porosité est estimée à 35,0 % et la contrainte en flexion à 11,3 MPa. En doublant la quantité de paille incorporée (taux d'incorporation = 8 %m et 15 %m de sable), une porosité de 47,0 % a été obtenue et ainsi qu'une contrainte en flexion de 6,8 MPa. Pour une quantité de biomasse multipliée par deux, une augmentation de porosité de 34 % et de flexion de – 40 % a donc été constatée.

Au vu des limites industrielles concernant les propriétés mécaniques (10 MPa pour la résistance en flexion), il apparaît que pour la paille de blé avec une granulométrie

supérieure à 1,0 mm, le taux optimal d'incorporation de cette matière est de 6 %m (avec un taux de sable de 15 %m). Celui-ci permet ainsi de maintenir une résistance en flexion correcte de 10,4 MPa.

Des conclusions similaires ont également été retrouvées pour une utilisation de particules directement issues d'une sortie de broyeur (2 mm et 6 mm).

Il a été possible d'ajuster à la fois le taux de sable, la granulométrie des biomasses ainsi que leur taux d'incorporation afin d'obtenir les meilleurs résultats d'un point de vue mécanique et thermique, en accordant une grande importance au facteur coût de préparation de la matière végétale.

Pour la formule optimale de terre cuite composée de 6 %m de paille de blé à une granulométrie supérieure à 1,0 mm (avec 15 %m de sable), il a été obtenu :

- une porosité de 39,3 %, soit une augmentation de 62 % par rapport à la référence,
- une conductivité thermique de 0,31 W/m.K, soit une diminution de 19 % par rapport à la référence,
- une résistance en flexion de 10,4 MPa, soit une diminution de 14 % par rapport à la référence,
- une résistance en compression de 17,2 MPa, soit une diminution de 39 % par rapport à la référence sans agent porogène.

Il est toutefois important de préciser que l'utilisation de particules de plus faibles granulométries aurait permis d'améliorer les propriétés du matériau notamment d'un point de vue mécanique (la résistance en compression de la formule optimale étant en deçà des 25 MPa, valeur recommandée par les industriels de la terre cuite).

Cependant, pour que la brique soit économiquement viable et pour répondre aux attentes industrielles, la formulation décrite à l'issue de la campagne C semble être celle présentant les résultats les plus prometteurs.

3. Campagne d'extrusion finale

Pour envisager un passage à échelle pilote ou industrielle, il est nécessaire de ne conserver qu'une seule argile. Dans cette dernière campagne d'essais à échelle laboratoire, le mélange argileux de Colomiers sera utilisé. En effet, dans les campagnes d'extrusion précédentes, cette argile de Colomiers était combinée à part égale à celle de Lasbordes.

De plus, afin d'améliorer au maximum le matériau porosé obtenu, l'utilisation de la farine de noyaux d'olive a été reconsidérée. En effet, cette biomasse présente une granulométrie intéressante, industrielle, d'environ 100 µm, qui pourra participer à l'amélioration des propriétés mécaniques du matériau, comme vu précédemment.

Les compositions ainsi que les dénominations des échantillons de cette campagne finale ont été résumées dans le Tableau II B-7.

Tableau II B - 7 : Compositions des échantillons de la campagne finale

	Ref.	**1-PB-<0,5**	**3-PB-<0,5**	**5-PB-0,5/1**	**7-PB-<0,5**	**2-FNO**	**4-FNO**	**5-FNO**	**8-FNO**
Sable (%m)	30	10	5	10	5	10	5	10	5
PB (%m)	-	1	3	5	7	-	-	-	-
FNO (%m)	-	-	-	-	-	2	4	5	8
Eau (%m)	16,2	17,0	18,6	20,2	21,3	17	17,6	17,6	18,8

3.1. Echantillons à base de paille de blé < 0,5 mm

A matière végétale et granulométrie fixées (paille de blé à une granulométrie inférieure à 0,5 mm), le taux d'incorporation de la matière végétale a été modifié et les propriétés des différents échantillons obtenus ont été caractérisées. Les résultats obtenus sont synthétisés dans les graphiques présentés à la Figure II B-2.

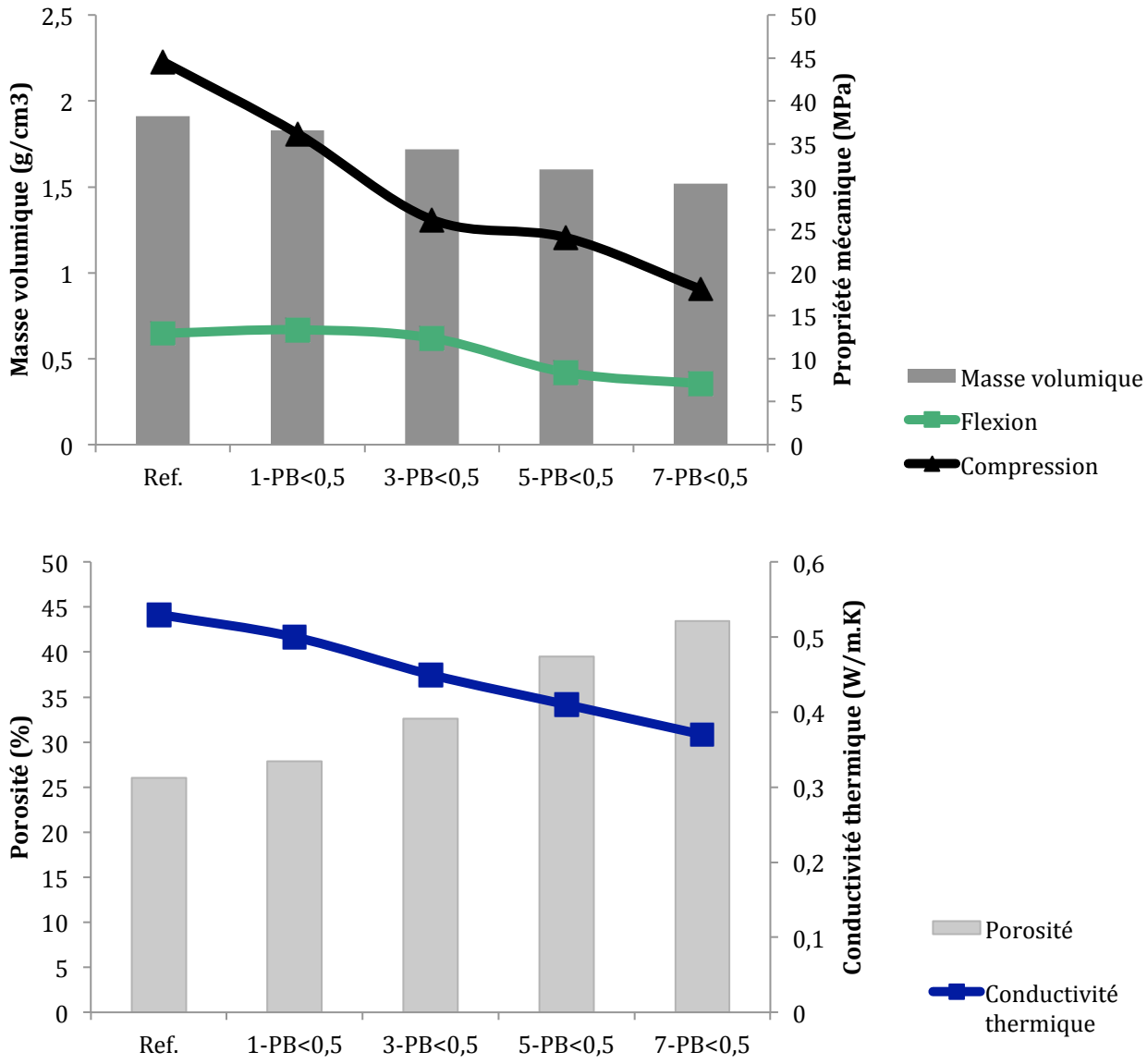

Figure II B - 2 : Caractérisations des échantillons porosés à base de paille de blé < 0,5 mm

Avec l'augmentation du taux d'incorporation, de 1 à 7 %m, la masse volumique ne cesse de diminuer. Cette diminution peut être mise en parallèle de la diminution des propriétés mécaniques (flexion et compression). Une légère augmentation de la résistance en flexion peut toutefois être constatée pour l'échantillon contenant 1 %m de paille. Cela pourrait être dû à une répartition plus homogène du réseau poreux au sein de la matrice argileuse et notamment la formation d'une nouvelle phase cristalline (García-Ten et al., 2010).

En ce qui concerne la porosité, comme nous avons pu le constater précédemment, elle augmente avec l'augmentation du taux d'incorporation. De plus, plus la porosité augmente, plus l'échantillon a une résistance thermique élevée, c'est-à-dire une conductivité thermique faible.

En corrélant les résultats obtenus aux normes industrielles relatives aux résistances mécaniques (10 MPa pour la résistance en flexion et 25 MPa pour la résistance en

compression), le taux d'incorporation optimum de paille de blé semble être de l'ordre de 3 %m. Cet échantillon présente une contrainte en flexion de 12,4 MPa et une résistance en compression de 26,2 MPa. En effet, l'incorporation de 5 %m de paille conduit à des résistances mécaniques de 8,4 MPa et 24,1 MPa pour respectivement la flexion et la compression ; ces valeurs sont inférieures aux normes industrielles recommandées.

L'échantillon de terre cuite optimisé, dans nos conditions de travail, contenant 3 %m de paille de blé < 0,5 mm (avec 10 %m de sable) possède :

- une porosité de 32,6 %, soit une augmentation de 25 % par rapport à la référence,
- une conductivité thermique de 0,45 W/m.K, soit une diminution de 15 % par rapport à la référence,
- une résistance en flexion de 12,4 MPa, soit une diminution de 4 % par rapport à la référence,
- une compression de 26,2 MPa, soit une diminution de 41 % par rapport à la référence sans agent porogène.

L'observation des échantillons au microscope électronique à balayage (paragraphe PE.1.3.1.2.), présentée Figure II B-3, nous permet de constater que les pores formés sont plutôt des macropores, de l'ordre de quelques dizaines de µm de diamètre (environ 60 µm de largeur). Ces pores ont la forme même des brins de paille de blé : allongés et sphériques sur la coupe. En effet, il semblerait que la majorité des pores observés correspondent aux vides laissés par les particules de blé ; une empreinte de paille de blé semble même être discernable sur la photo de droite.

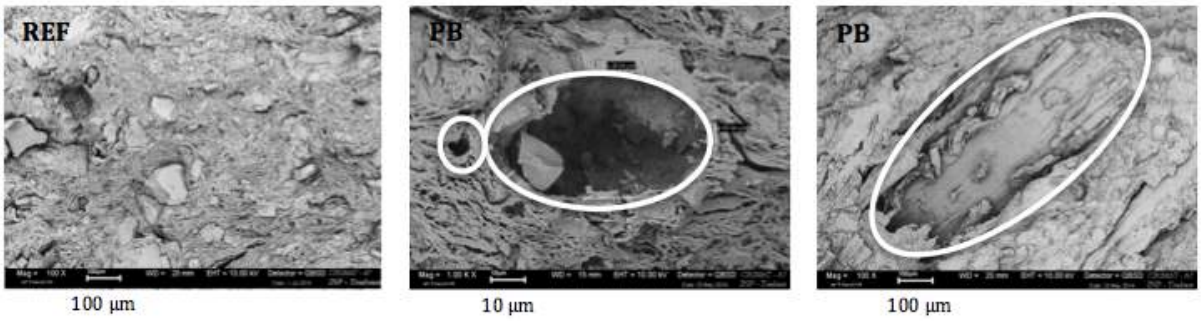

Figure II B - 3 : Observation au MEB des échantillons porosés à base de paille de blé < 0,5 mm (au centre et à droite) en comparaison avec un échantillon de référence sans additif (à gauche)

Des pores de plus petites tailles, de l'ordre du µm sont également présents, sans doute issus de la décomposition chimique de la matière végétale ainsi que de l'argile (déshydroxylation ou décarbonatation par exemple).

3.2. Echantillons à base de farine de noyaux d'olive

Une étude similaire a ensuite été réalisée avec la farine de noyaux d'olive. Les caractérisations des échantillons obtenus sont présentées sur les graphiques de la Figure II B-4.

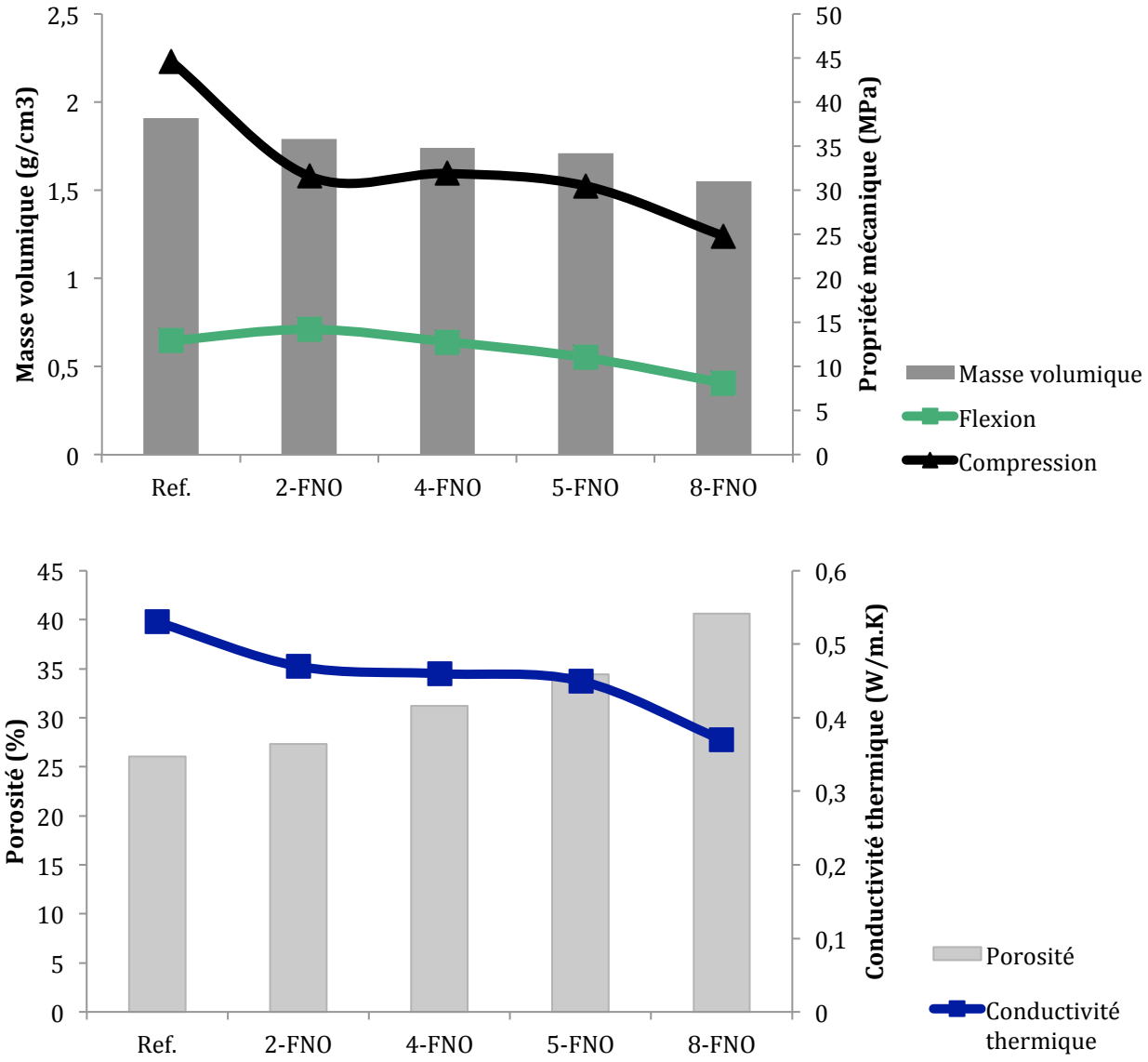

Figure II B - 4 : Caractérisations des échantillons porosés à base de farine de noyaux d'olive

En comparaison avec les échantillons porosés à base de paille de blé < 0,5 mm, les mêmes observations peuvent être faites pour l'utilisation de farine de noyaux d'olive en tant qu'agent porogène. En effet, on constate une diminution de la masse volumique, corrélée à celles des résistances en flexion et compression lorsque l'on augmente le taux d'incorporation de la matière végétale.

De même, une augmentation de la porosité est également observée pour des taux d'incorporation croissants. Toutefois, il semble qu'un palier soit atteint au niveau de la conductivité thermique pour des échantillons entre 2 et 5 %m de farine de noyaux d'olive. Cette différence par rapport aux échantillons contenant de la paille de blé pourrait être expliquée par la différence de type de porosité, qui serait plutôt une porosité plus fermée pour les échantillons de FNO plutôt que plus ouverte pour la paille de blé.

Compte tenu des normes industrielles au niveau des résistances mécaniques (10 MPa pour la résistance en flexion et 25 MPa pour la résistance en compression), le taux d'incorporation optimum de farine de noyaux d'olive semble être de l'ordre de 5 %m. Cet échantillon présente une contrainte en flexion de 11,0 MPa et une résistance en compression de 30,5 MPa. En augmentant le taux de matière végétale à 7 %m, les valeurs de résistance mécanique sont trop faibles et les produits obtenus trop fragiles pour un usage dans le bâtiment.

L'échantillon de terre cuite optimisé, dans nos conditions de travail, contient donc 5 %m de farine de noyaux d'olive (avec 10 %m de sable) et présente :

- une porosité de 34,4 %, soit une augmentation de 32 % par rapport à la référence,
- une conductivité thermique de 0,45 W/m.K, soit une diminution de 15 % par rapport à la référence,
- une résistance en flexion de 11,0 MPa, soit une diminution de 15 % par rapport à la référence,
- une compression de 30,5 MPa, soit une diminution de 32 % par rapport à la référence sans agent porogène.

L'observation des pores des échantillons de terre cuite contenant de la farine de noyaux d'olive (Figure II B-5) montre la présence de quelques pores sphériques, type billes, semblant être caractéristiques de la précédente présence des particules de farine (pores d'environ 30 µm de diamètre). Il est également possible de remarquer la présence de nombreux pores de petites dimensions, de l'ordre du µm, dus à la décomposition des matières végétales ainsi qu'à celle de l'argile.

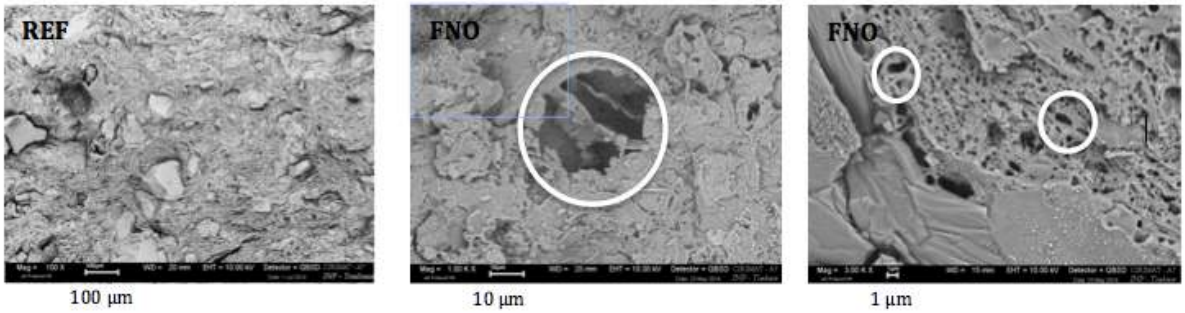

Figure II B - 5 : Observation au MEB des échantillons porosés à base de farine de noyaux d'olive (au centre et à droite) en comparaison à un échantillon de référence sans additif (à gauche)

4. Synthèse

Dans cette partie, nous avons montré la faisabilité d'une utilisation de co-produits agricoles (paille de blé, tourteau de tournesol et farine de noyaux d'olive) en tant qu'agents porogènes pour l'obtention de briques de terre cuite porosées.

La première campagne d'extrusion réalisée sur des plaquettes, donnant une première vision concernant l'ajout d'additifs dans une matrice argileuse, nous a permis de mener une première étude sur l'impact de différents points liés à l'agent porogène. La nature de la matière végétale (paille, tourteau ou farine), sa granulométrie (< 0,5 mm, entre 0,5 et 1,0 mm et > 1,0 mm) ainsi que son taux d'incorporation (de 4 à 8 %m) ont été étudiés. A travers ces premiers résultats, nous avons pu valider l'intérêt d'ajouter des éléments biosourcés entraînant une augmentation de la porosité, une augmentation de la résistance thermique malgré une diminution des propriétés mécaniques. Toutefois, ces premiers essais d'extrusion, réalisés avec le mélange argileux de base des industriels, utilisés pour les formulations sans additifs, ont révélé des problèmes de plasticité entraînant des défauts de mise en forme au niveau des briquettes « Monomur ».

Les itérations d'extrusion suivantes de ces briquettes « Monomur » ont permis dans un premier temps de valider l'impact du taux de sable dans le mélange argileux et de trouver un premier optimum reliant le taux de sable au taux d'incorporation de la matière végétale.

Dans un second temps, à nouveau sur des plaquettes, nous nous sommes concentrés sur l'impact de la granulométrie de la matière végétale. Le tourteau de tournesol a été mis de côté pour la suite des essais du fait de son comportement perturbant le séchage (fort et rapide taux de gonflement). Il a été remarqué, sur la paille de blé, que l'utilisation de particules fines favorisait les performances mécaniques alors que celle de particules plus larges améliorait les performances thermiques. Il est donc bien nécessaire de faire des compromis au niveau de la granulométrie des particules utilisées pour obtenir un matériau avec des bonnes propriétés à la fois mécaniques et thermiques. Le critère de coût de préparation de la matière végétale ne doit pas non plus être négligé. Pour cela, il a été envisagé d'utiliser les particules de plus grosses granulométries, produites de façon moins onéreuse (pour éviter le tamisage des matières notamment).

L'influence du taux d'incorporation a ensuite été étudiée sur ces particules de paille de blé à une granulométrie supérieure à 1,0 mm et un optimum a pu être dégagé en tenant bien compte des limites recommandées par les industriels au niveau des propriétés mécaniques (10 MPa pour la contrainte en flexion et 25 MPa pour la résistance en compression). Une augmentation de la porosité de 62 % a pu être observée par rapport à la référence sans additif corrélée à une augmentation des propriétés thermiques de - 19 % avec une conductivité thermique de 0,31 W/m.K. Les propriétés mécaniques étaient toutefois un peu faibles (10,4 MPa pour la flexion et 17,2 MPa pour la

compression). L'utilisation de particules plus fines aurait pu permettre l'amélioration de ces propriétés mécaniques tout en conservant une résistance thermique intéressante.

Les derniers essais d'extrusion à échelle laboratoire ont permis de poursuivre les améliorations pour faire apparaître une formule avec les meilleurs résultats mécaniques et thermiques. Les matières utilisées dans cette partie sont donc de granulométrie fine, au vu des fondamentaux tirés précédemment : paille de blé à une granulométrie inférieure à 0,5 mm et farine de noyaux d'olive de granulométrie industrielle autour de 100 µm. Les incorporations de 3 %m de paille de blé (avec 10 %m de sable) ou de 5 %m de farine de noyaux d'olive se sont avérées être celles présentant les meilleurs compromis entre propriétés mécaniques et thermiques. Une observation au microscope électronique à balayage nous a permis de mieux analyser la porosité présente dans les échantillons porosés. Dans les deux cas (paille et farine), des macropores ont été obtenus : certains de plusieurs dizaines de µm semblant correspondre à l'empreinte de la particule végétale avant combustion et d'autres plus petits (quelques µm) pouvant être dus à la décomposition de la matière végétale ou même à celle de l'argile elle-même.

Pour la suite des travaux, il a été envisagé, afin de continuer à améliorer les propriétés du matériau argileux obtenu, de modifier chimiquement les matières végétales pour tenter de créer une microporosité liée à la décomposition des composés qui auront été déposés ou greffés sur la biomasse.

CHAPITRE 3

Echantillons de terre cuite porosés à base d'additifs biosourcés modifiés

Après avoir étudié l'influence de l'utilisation de co-produits agricoles bruts, dans le chapitre précédent, il a été observé que la porosité formée était égale à 34,4 % pour la formulation optimale 5-FNO et était constituée en majorité de macropores. Il a alors été envisagé de modifier ces adjuvants dans l'objectif de produire une porosité plus fine et d'étudier l'impact de cette transformation sur les propriétés des échantillons de terre cuite.

La modification des matières végétales présentée dans la première partie de ce chapitre consiste en l'ajout de fonctions chimiques qui, sous l'effet de la température, vont se décomposer en libérant des gaz avec l'ambition non seulement de favoriser la diffusion de l'agent porosant (fonction de transport) mais aussi d'entraîner une augmentation de la porosité des matériaux de terre cuite. Dans ce contexte, les fonctions carbonates, déjà naturellement responsables de ce phénomène dans des argiles non modifiées, semblent le mieux répondre à ces objectifs. Deux voies de modification ont alors été étudiées : l'imprégnation par contact direct avec les solutions carbonatées ou le greffage correspondant à une modification chimique de la structure de la biomasse. Les résultats obtenus pour les différentes voies sont détaillés dans ce chapitre.

Dans la seconde partie, l'incorporation des matières végétales modifiées dans les formulations argileuses est étudiée. Les échantillons préparés au laboratoire sont caractérisés en déterminant notamment leurs propriétés physiques, mécaniques et thermiques. Des comparaisons entre les différentes formules sont réalisées afin d'en déduire celles présentant les résultats les plus intéressants.

PARTIE A : Modification des agents porogènes

Suite aux résultats obtenus avec les échantillons de terre cuite produits en ajoutant des agents porogènes bruts (Chapitre 2B), il a été envisagé d'améliorer la porosité des matériaux en modifiant les matières végétales incorporées dans la matrice argileuse. En effet, il a été constaté précédemment que lors de la cuisson des échantillons, les matières végétales brutes se décomposent, créant ainsi préférentiellement des macropores, d'une centaine de µm, dans la structure. Cependant, les pores obtenus ici sont de tailles trop importantes pour améliorer de façon similaire les propriétés thermiques des échantillons de terre cuite.

Pour former une quantité plus importante de pores, de taille plus fine, nous avons alors pensé associer aux matières végétales des fonctions chimiques qui sous l'effet de la température participeraient à la libération de gaz, et ainsi formeraient des pores tout autour de la particule végétale. Pour ce faire, nous avons sélectionné des fonctions carbonates qui se dégradent facilement en libérant du dioxyde de carbone (Fu *et al.*, 2005).

Deux méthodes d'association ont alors été envisagées et sont détaillées dans cette partie :

- l'imprégnation/absorption de molécules carbonatées dans la matière végétale,
- le greffage de fonctions carbonates sur la structure de la matière végétale par synthèse chimique.

Dans ce chapitre, seules la paille de blé et la farine de noyaux d'olive sont utilisées, le tourteau de tournesol ayant été mis de côté du fait de son fort gonflement pouvant perturber le séchage des matériaux (paragraphe 2.2.2. du Chapitre 2B).

1. Modification des matières végétales par imprégnation

Dans un premier temps, nous avons chargé la matière végétale par imprégnation avec des solutions carbonatées. Pour cela, les dérivés carbonatés sélectionnés sont le carbonate de glycérol et le diméthyl carbonate. Le choix s'est porté sur ces deux produits pour plusieurs raisons : leur disponibilité, leur faible coût mais également le fait qu'il s'agisse de dérivés biosourcés, dans un objectif de moindre impact environnemental.

1.1. Prétraitements de la matière végétale

Pour favoriser l'imprégnation par des solutions carbonatées, il a été envisagé de réaliser des traitements sur la surface de la fibre afin que la matière puisse mieux absorber et retenir la solution carbonatée.

Il est en effet nécessaire dans un premier temps d'améliorer l'accessibilité des groupements hydroxyles, composant les différents éléments de la matière végétale

(cellulose, hémicelluloses entre autres) sur lesquels les réactions de modification vont avoir lieu. Pour écarter les fibres et ainsi assurer un meilleur accès aux sites réactifs, le gonflement de la matière peut être réalisé grâce à différentes techniques chimiques ou physiques (Spinu, 2010).

Dans notre cas, deux méthodes différentes de traitement ont été étudiées : le traitement à la soude (paragraphe PE.3.1.1.1.) et le traitement aux ultrasons (paragraphe PE.3.1.1.2.).

Ces prétraitements n'ayant pas abouti à une modification significative du taux de gonflement de la matière végétale, ils ont été abandonnés pour la suite de l'étude (les résultats sont présentés dans l'Annexe III-1).

1.2. Imprégnation – Fixation du carbonate sur la matière végétale

1.2.1. Etude préliminaire de faisabilité de l'imprégnation

La faisabilité de la méthode d'imprégnation directe a ensuite été étudiée pour les deux matières végétales (paille de blé et farine de noyaux d'olive) et les deux carbonates (carbonate de glycérol et diméthyl carbonate).

La paille de blé et la farine de noyaux d'olive ont été placées en présence de solutions carbonatées pendant 2 heures (paragraphe PE.3.1.2.). Les produits obtenus ont été analysés après filtration et séchage en spectrométrie infrarouge (paragraphe PE.3.1.4.1.). Des résultats similaires ont été obtenus avec la paille de blé et la farine de noyaux d'olive. La Figure III A-1 présente les spectres infrarouge (IR) obtenus pour la paille de blé brute et celle imprégnée par du carbonate de glycérol ou du diméthyl carbonate.

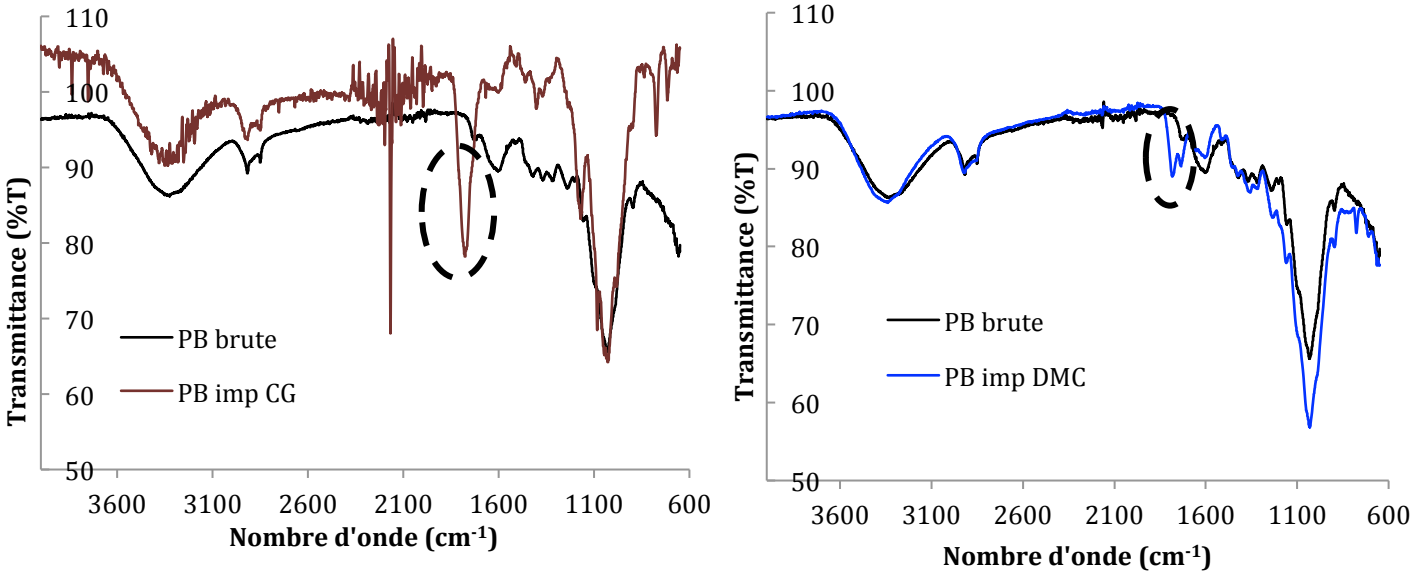

Figure III A - 1 : Spectres IR de l'étude préliminaire d'imprégnation de la paille de blé avec le carbonate de glycérol et le diméthyl carbonate en comparaison avec la paille de blé brute

Ces spectres montrent que l'imprégnation de la matière végétale conduit à l'apparition d'un nouveau pic à 1780 cm^{-1} pour le carbonate de glycérol (PB imp CG) et à 1790 cm^{-1} pour le diméthyl carbonate (PB imp DMC) en comparaison avec la paille de blé brute, non imprégnée (pics entourés en noir sur la figure). Ce pic correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=O, traduisant la présence de carbonate dans l'échantillon.

Le pic caractéristique de la fonction carbonyle étant plus facilement détectable, pour la suite, seules les imprégnations avec du carbonate de glycérol ont été étudiées.

1.2.2. Détermination du temps d'imprégnation

Le temps d'imprégnation, c'est-à-dire le temps de contact entre la matière végétale et la solution carbonatée, est un paramètre fondamental. En effet, suivant cette durée, la matière végétale va gonfler et absorber les carbonates de manière variable.

Expérimentalement, trois temps de mise en contact ont été testés : 2 heures, 4 heures et 16 heures (correspondant à une nuit d'imprégnation).

Les résultats obtenus en spectrométrie IR pour la paille de blé imprégnée au carbonate de glycérol sont présentés à la Figure III A-2.

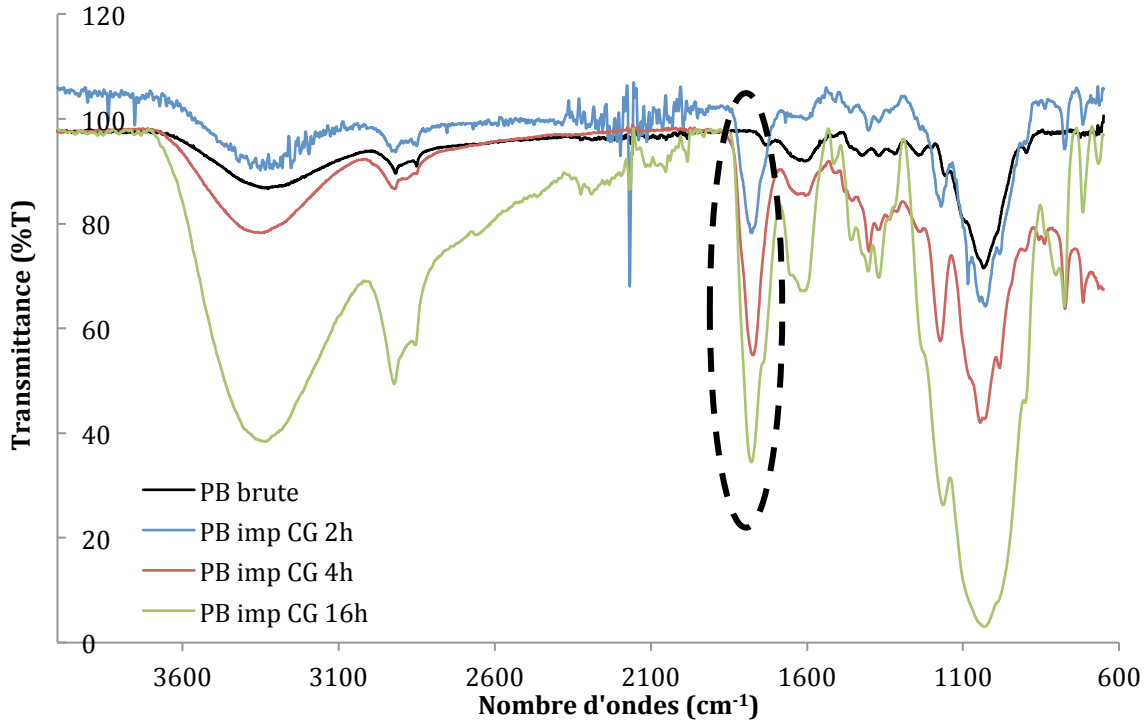

Figure III A - 2 : Spectres IR de la paille de blé imprégnée par du carbonate de glycérol – Détermination du temps d'imprégnation

Pour tous les temps de mise en contact (2h, 4h et 16h), on peut constater la présence du pic caractéristique de la liaison C=O à environ 1780 cm^{-1}. Celui-ci est d'autant plus marqué que ce temps augmente. Toutefois, la spectrométrie infrarouge n'étant pas

utilisée dans ce cas comme une technique quantitative, l'étude du taux de rétention de la solution carbonatée des matières nous permet alors de vérifier cette hypothèse.

Celui-ci a alors été mesuré pour les trois temps testés (Tableau III A-1).

Tableau III A - 1 : Taux de rétention de la paille de blé imprégnée pour différents temps de mise en contact

	PB imp CG 2h	**PB imp CG 4h**	**PB imp CG 16h**
Taux rétention (mL/g)	7 ± 1	7 ± 1	9 ± 0

Au vu des résultats de rétention de la solution carbonatée, l'hypothèse précédente selon laquelle le temps de mise en contact augmenterait la quantité de carbonate absorbée par la matière végétale se confirme. En effet, 16 heures d'imprégnation permettent une rétention de liquide de 9 mL/g (contre 7 mL/g pour les deux autres temps) et seront conservées pour la suite des travaux.

1.2.3. Etude de la stabilité de l'imprégnation de la biomasse par fonction carbonate

Afin de vérifier la force des interactions entre la paille de blé et le carbonate, la matière végétale a été lavée à l'éthanol après son imprégnation (paragraphe PE.3.1.3.). Les spectres IR obtenus avant et après purification sont présentés à la Figure III A-3.

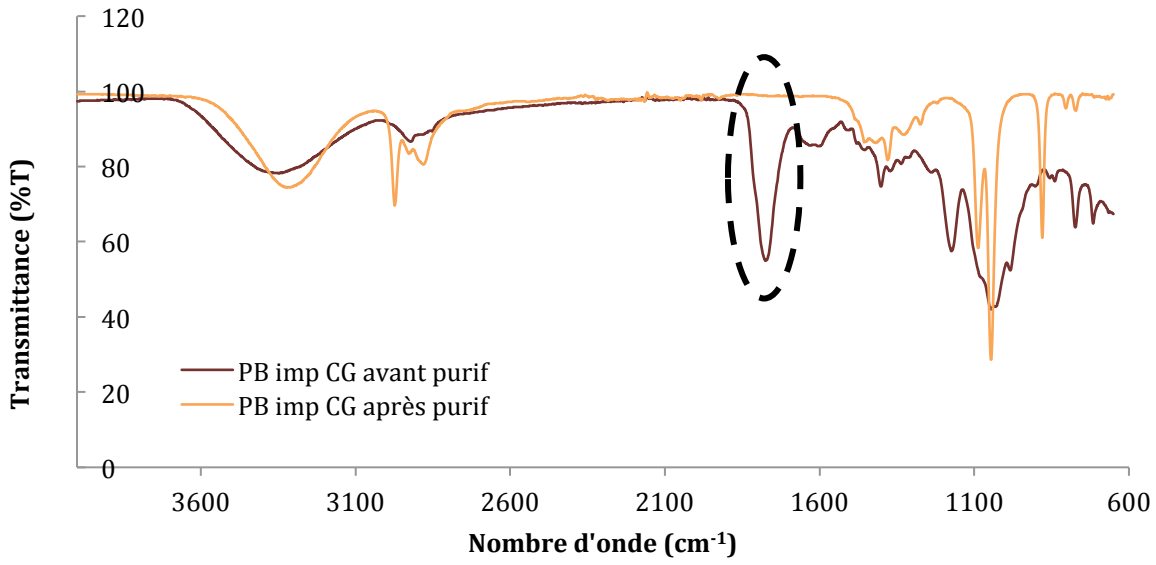

Figure III A - 3 : Spectres IR de la paille de blé imprégnée par du carbonate de glycérol – Effet de la purification

Il apparaît clairement que la purification de la paille de blé imprégnée par lavage à l'éthanol entraîne la disparition du pic caractéristique de la fonction C=O, à 1780 cm^{-1}. Le carbonate absorbé par la matière végétale ne semble donc pas être lié chimiquement

à cette dernière ; il doit plutôt s'agir d'une interaction faible de type sorption soit à la surface soit à l'intérieur même des fibres.

1.3. Synthèse

L'imprégnation des matières végétales est une technique relativement simple. Elle est rapide, nécessite peu d'appareillages, de réactifs et des conditions opératoires simples (ni chauffe, ni agitation).

La matière végétale absorbe aisément la solution carbonatée dans laquelle elle trempe, comme l'ont démontré les spectres IR des produits obtenus. Toutefois, l'interaction entre la fonction carbonate et la matière végétale est relativement faible et les composés organiques carboxylés sont éliminés par simple lavage à l'éthanol.

En vue d'une utilisation en tant que matière modifiée pour améliorer la porosité des briques de terre cuite, il est donc recommandé d'ajouter entièrement la solution carbonatée dans laquelle la matière a été mise à tremper. En effet, cette dernière contient des carbonates non absorbés qui, en complément de la matière végétale imprégnée, permettront d'atteindre une porosité maximale.

Cette technique ne permet cependant pas de prédire la répartition homogène des pores dans la brique. En effet, les carbonates ne sont pas directement liés chimiquement au végétal, il y a donc un risque qu'ils se répartissent de manière aléatoire dans la matrice argileuse créant ainsi une répartition non isotrope de la porosité.

Pour associer étroitement carbonates et matière végétale, nous avons donc décidé de nous intéresser à la fonctionnalisation par greffage de la matière végétale. L'utilisation d'une matière ainsi modifiée pourrait alors permettre de nous affranchir de ces problèmes d'anisotropie des pores.

2. Fixation des carbonates et esters par greffage à la matière végétale

2.1. Plan expérimental

Afin de greffer des fonctions carbonates sur les matières végétales, différentes voies de synthèse ont, dans un premier temps, été étudiées. Le plan expérimental suivi est présenté ci-dessous :

- l'utilisation d'agents de carbonatation de référence a d'abord été envisagée. Des chlorures d'acyle tels que l'éthyl chloroformate, qui présentent une bonne réactivité avec les groupements hydroxyles, ont tout d'abord été choisis comme réactifs,
- l'utilisation d'agents de carbonatation qui respectent davantage les principes de la chimie verte, tels que le carbonate de glycérol, le diméthyl carbonate ou le diéthyl carbonate, a ensuite été étudiée.

Dans un second temps, le greffage de fonctions esters capables de libérer du dioxyde de carbone par dégradation à haute température (Notario *et al.*, 2005) a aussi été réalisé.

2.2. Utilisation d'agents de carbonatation de référence

Dans cette première partie, un agent de carbonatation à l'efficacité connue (Barker *et al.*, 1971), l'éthyl chloroformate, a été employé malgré sa forte réactivité au contact de l'eau et des bases. En effet, du chlorure d'hydrogène, toxique et corrosif, peut être libéré ; son utilisation en tant que réactif doit donc être correctement maîtrisée.

Avant d'envisager de greffer de nouvelles fonctions chimiques sur la matière végétale, un modèle a été sélectionné afin de mettre au point les conditions expérimentales. La matière végétale étant un ensemble complexe constitué entre autres d'hémicelluloses, lignine ou cellulose, il a été préféré d'étudier dans un premier temps la carbonatation de la cellulose seule (Figure III A-4). Une fois les conditions opératoires mises au point, elles seront transposées à la paille de blé et à la farine de noyaux d'olive.

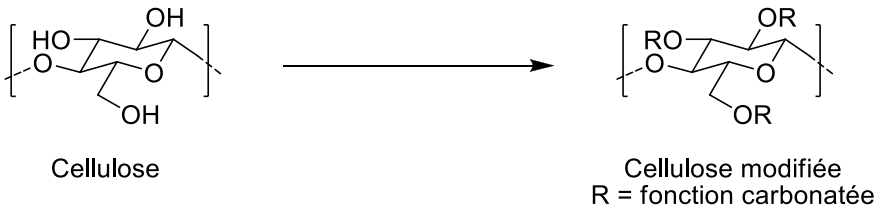

Figure III A - 4 : Schéma réactionnel de la carbonatation de la cellulose

2.2.1. Un modèle : la cellulose

La cellulose est le polymère le plus abondant sur terre ; elle représente environ 50 % des biomasses et est le principal constituant des parois cellulaires des plantes. En ce qui

concerne les matières végétales utilisées dans ce projet, la paille de blé est composée d'environ 40 % de cellulose (avec des teneurs différentes selon la granulométrie) et la farine de noyaux d'olive d'environ 37 % en fonction de la matière sèche, comme il a été présenté au Tableau II A-5.

Ce polysaccharide est constitué de motifs répétitifs cellobiose, eux-même composés d'unités anhydroglucose reliées entre elles par des liaisons β 1-4 conférant une structure linéaire au polymère (Mazza, 2009). Le nombre d'unités anhydroglucose correspond au degré de polymérisation de la cellulose, variant entre 4000 et 14000 pour la cellulose native.

Les motifs anhydroglucose possèdent trois groupements hydroxyles libres avec deux alcools secondaires et un alcool primaire, tous étant en position équatoriale par rapport au plan du cycle, comme présenté à la Figure III A-5. Ceci favorise ainsi la formation de liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires conférant une grande résistance mécanique aux fibres. Ce réseau de liaisons hydrogènes est également responsable de la faible solubilité de la cellulose dans les solvants conventionnels.

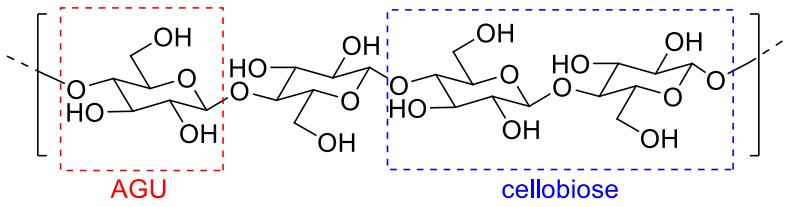

Figure III A - 5 : Représentation des motifs anhydroglucose (AGU), cellobiose, constituants de la cellulose

Elle peut toutefois être dissoute dans certains systèmes soit sans modification de sa structure chimique (solvants non dérivatisants avec par exemple les liquides ioniques ou des mélanges tels que DMAc/LiCl ou DMSO/TBAF) soit avec modification chimique (solvants dérivatisants tels que DMF/N_2O_4 par exemple). Suivant les applications souhaitées, un solvant sera choisi préférentiellement à l'autre (Mazza, 2009).

La cellulose est également très utilisée après fonctionnalisation dans de nombreux domaines industriels (peinture, vernis notamment) ou de recherche. Les deux voies de fonctionnalisation les plus utilisées sont l'estérification (Vaca-Garcia *et al.*, 1998; Glasser *et al.*, 2000) et l'éthérification (Heinze *et al.*, 1999; Goncalves *et al.*, 2014).

Dans cette étude, la carbonatation de la cellulose est réalisée en envisageant diverses conditions réactionnelles.

2.2.2. Présentation de la réaction modèle adaptée des travaux de Barker *et al.* (1971)

Nous nous sommes, dans un premier temps, intéressés aux conditions décrites par Barker *et al.* (1971). Celui-ci a réalisé la carbonatation de la cellulose avec l'éthyl chloroformate, en présence de triéthylamine dans un milieu polaire aprotique (DMSO/dioxane) pendant 10 minutes.

En se basant sur ces travaux, une première étude, considérée comme réaction modèle, va être réalisée selon la réaction **A** présentée à la Figure III A-6 (paragraphe PE.3.2.1.1.) en utilisant l'éthyl chloroformate comme agent de carbonatation et la triéthylamine comme base, dans un mélange DMSO/dioxane. Le nombre d'équivalents ainsi que le temps de la réaction ont été augmentés en comparaison au mode opératoire initialement décrit par Barker *et al*. (1971) afin de vérifier la faisabilité de cette réaction modèle.

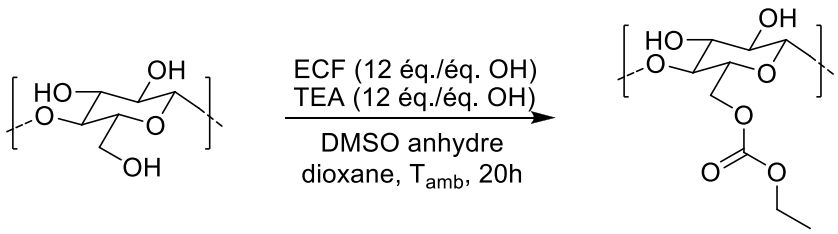

Figure III A - 6 : Réaction modèle A – adaptée des travaux de Barker *et al.* (1971)

Après purification, le produit obtenu est caractérisé en IR et en RMN ^{13}C (Figure III A-7 et Figure III A-8).

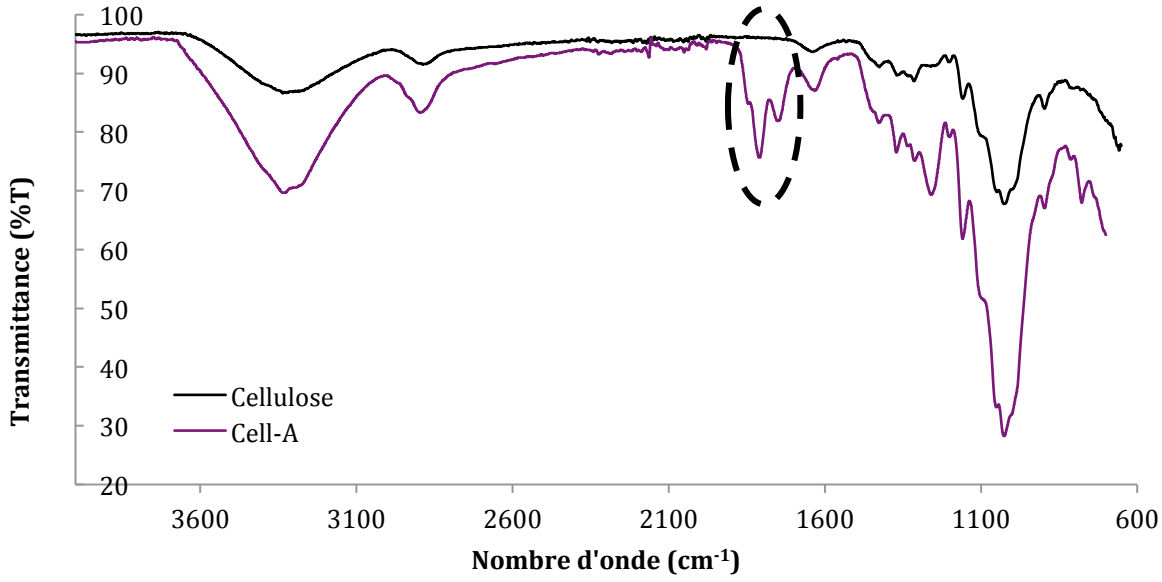

Figure III A - 7 : Spectre IR de la cellulose modifiée par la réaction A (Barker *et al.*, 1971) - Cellulose / Ethyl chloroformate

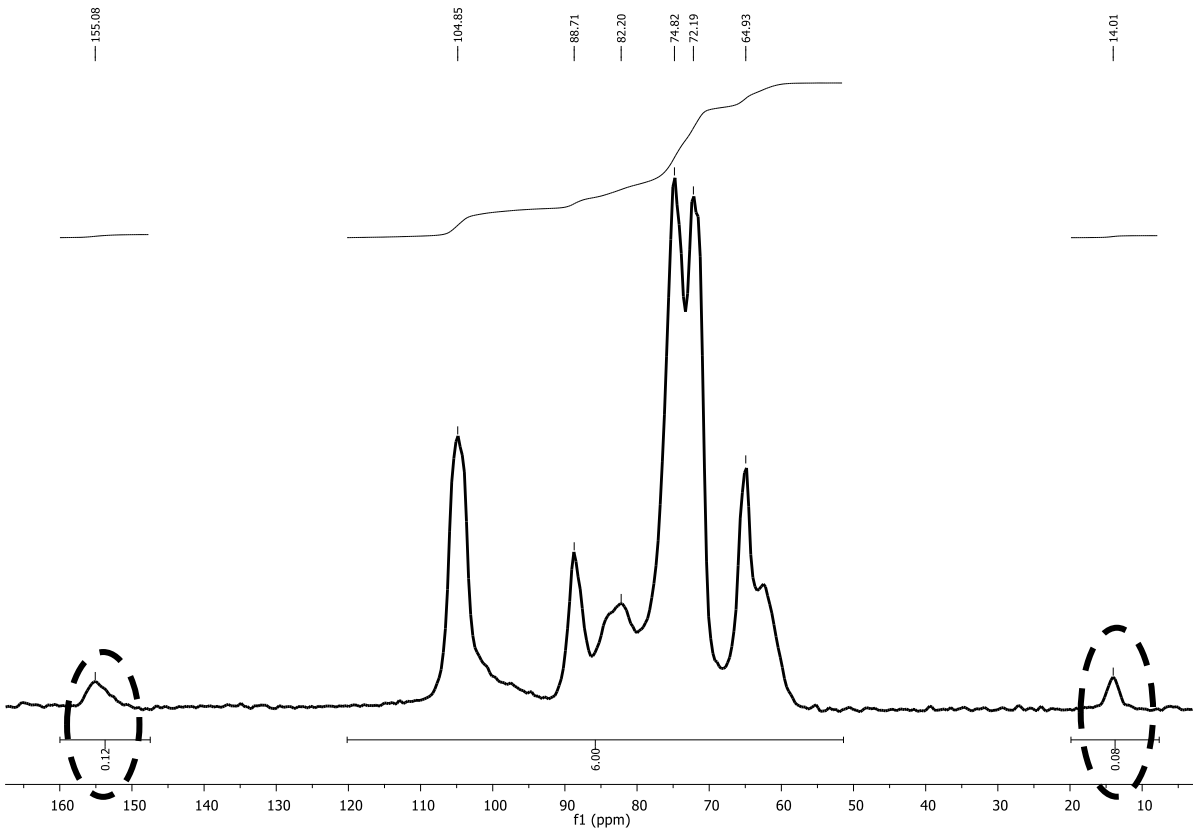

Figure III A - 8 : Spectre RMN ^{13}C de la cellulose modifiée par la réaction <u>A</u> (Barker *et al.*, 1971)- Cellulose / Ethyl chloroformate,

Il apparaît sur les spectres d'analyse du produit purifié obtenu à l'issue de la réaction **<u>A</u>**, une bande en IR à 1760-1810 cm^{-1}, caractéristique de la liaison C=O et deux pics à 14,0 ppm et à 155,1 ppm en RMN ^{13}C, respectivement caractéristiques du CH_3 terminal et de la liaison C=O, comme présenté à la Figure PE-5. Ces différentes bandes confirment bien le greffage d'une fonction éthyl carbonate sur la cellulose en substitution de groupements hydroxyles.

Le degré de substitution (DS), c'est-à-dire le nombre de fonctions hydroxyles ayant été carbonatées par unité AGU, obtenu pour cette réaction a alors été déterminé :

- en utilisant l'intégration des différents pics du spectre RMN ^{13}C, comme présenté au paragraphe PE.3.2.4.2. Un DS estimé à 0,12 a ainsi été obtenu ;
- le calcul *via* l'hydrolyse des greffons et le dosage par chromatographie en phase gazeuse (CPG), comme présenté au paragraphe PE.3.2.4.3. Celui-ci donne quant à lui un DS de 0,05.

Une différence entre les deux méthodes de détermination du DS peut être observée. En effet, il semblerait que la détermination utilisant l'intégration RMN soit surestimée. La valeur de DS estimée étant faible, un léger écart d'intégration impacte fortement le DS mesuré.

Au vu de ces premiers résultats encourageants, nous nous sommes alors intéressés à l'optimisation des conditions réactionnelles.

2.2.3. Optimisation des paramètres de réaction

Les paramètres de réaction ont alors été étudiés les uns après les autres : le solvant de cellulose, le temps de réaction, le nombre d'équivalents de réactifs et la base utilisée pour neutraliser l'éthyl chloroformate. Des optimisations ont pu être déduites après chaque étude.

A - Effet du changement de solvant de cellulose

Les solvants utilisés dans la réaction de Barker *et al*. (1971) n'étant pas parmi les plus utilisés, la réaction a alors été testée avec des conditions de solubilisation conventionnelles pour la cellulose, notamment en utilisant des mélanges DMAc/LiCl et DMSO/TBAF, selon la réaction **B** suivante (Figure III A-9) (paragraphe PE.3.2.1.2.).

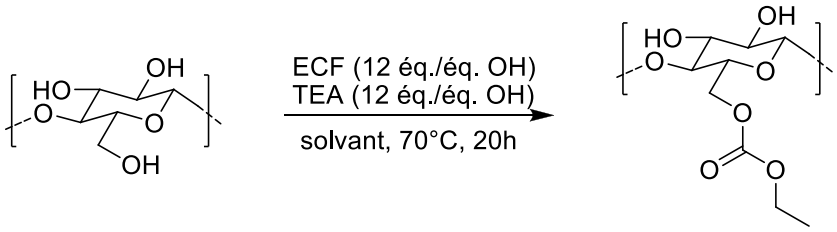

Figure III A - 9 : Réaction B – effet du changement de solvant de cellulose

Les produits obtenus après les réactions **B** ont été caractérisés et comparés au produit issu de la réaction **A** (Figure III A-6). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III A-2.

Tableau III A - 2 : Caractérisation des produits issus des réactions B - effet du changement de solvant de cellulose

Référence	**Cell – A**	**Cell – B-sans**	**Cell – B-DMAC**	**Cell – B-DMSO**
Solvant	DMSO/dioxane	Sans solvant	DMAc/LiCl	DMSO/TBAF
Pics IR (cm^{-1})	1760-1780	1748 (faible)	1739	1741
Pics RMN ^{13}C (ppm)	14,0 et 155,1	/	14,2 et 155,3	14,7 et 155,4
DS par RMN ^{13}C (-)	0,12	/	0,37	0,25
DS par dosage CPG (-)	0,05	0,02	0,15	0,17

Il apparaît une claire différence entre les produits obtenus suivant le solvant utilisé, avec notamment une variation du degré de substitution entre 0 et 0,37 (RMN ^{13}C).

En effet, si aucun solvant n'est utilisé afin de dissoudre la cellulose, l'attaque par l'éthyl chloroformate ne semble pas avoir lieu (**Cell-B-sans**) : un très faible pic est observé en spectrométrie infrarouge et aucun pic n'a été détecté en RMN ^{13}C. On peut toutefois se demander si le greffage n'était pas trop faible pour être détecté en RMN ^{13}C. En effet, il a été possible après hydrolyse des greffons de doser une quantité d'éthanol libérée et ainsi en déduire un DS de 0,02 par la méthode de dosage CPG.

Les conditions optimales de carbonatation de la cellulose ont lieu lors de l'utilisation de solvants connus pour leur pouvoir de dissolution de cette dernière, que ce soit le mélange DMAc/LiCl (**Cell-B-DMAc**) ou le mélange DMSO/TBAF (**Cell-B-DMSO**). La carbonatation semble avoir été la plus efficace pour ces deux produits avec l'obtention de degrés de substitution estimés par RMN ^{13}C de 0,37 pour le produit **Cell-B-DMAc** et de 0,25 pour **Cell-B-DMSO**. La tendance de ces résultats semble toutefois s'inverser pour la détermination du DS par dosage CPG avec des degrés de substitution de 0,15 pour la réaction **Cell-B-DMAc** et de 0,17 pour la **Cell-B-DMSO**.

Le produit obtenu est alors caractérisé par les spectres infrarouges et RMN présentés respectivement aux Figure III A-10 et Figure III A-11.

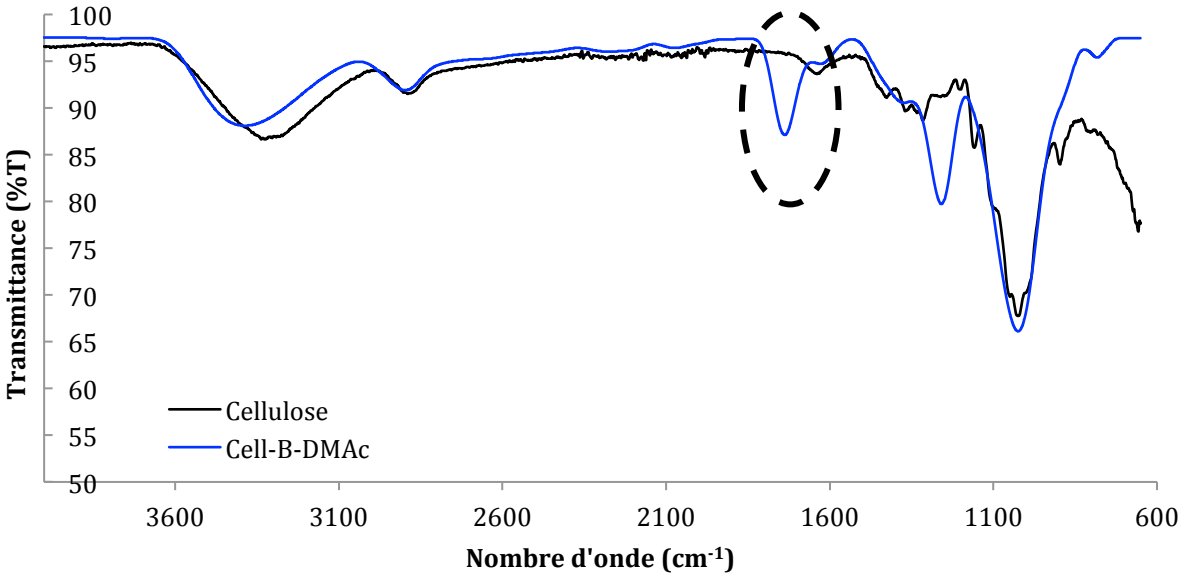

Figure III A - 10 : Spectre IR de la cellulose modifiée via la réaction B-DMAc - Cellulose / Ethyl chloroformate dans DMAc/LiCl

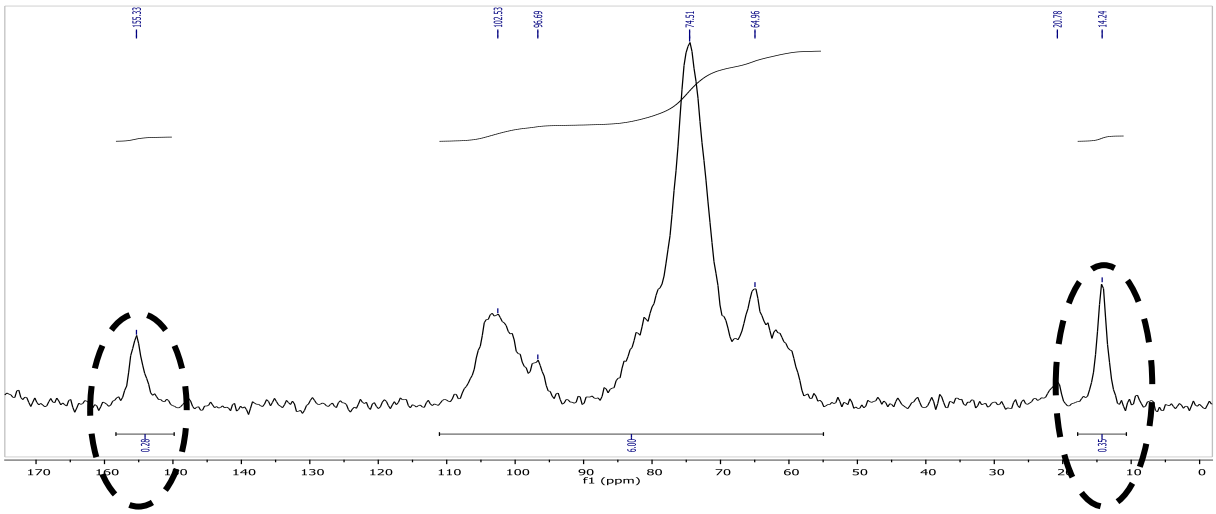

Figure III A - 11 : Spectre RMN ^{13}C de la cellulose modifiée via la réaction <u>B-DMAc</u> - Cellulose / Ethyl chloroformate dans DMAc/LiCl

Il apparaît sur les spectres d'analyse du produit purifié obtenu à l'issue de la réaction **<u>B-DMAc</u>**, une bande en IR à 1739 cm^{-1}, caractéristique de la liaison C=O et deux pics à 14,2 ppm et à 155,3 ppm en RMN ^{13}C, respectivement caractéristiques du CH_3 terminal et de la liaison C=O, comme présenté à la Figure PE-5. Ces différentes bandes confirment bien le greffage d'une fonction éthyl carbonate sur la cellulose en substitution de groupements hydroxyles.

Pour la suite des essais, il a été décidé d'utiliser comme solvant de la cellulose le mélange DMAc/LiCl pour des raisons économiques (le mélange DMSO/TBAF étant quasiment 10 fois plus cher que le mélange DMAc/LiCl).

B - Effet du temps de réaction

L'impact du temps de la réaction sur les propriétés du produit fini a également été analysé. En effet, selon Barker *et al.* (1971), la substitution était inversement proportionnelle au temps de réaction : plus t_R augmente, plus DS diminue. Afin d'étudier l'influence de ce paramètre, la réaction de carbonatation de la cellulose a été réalisée dans le mélange DMAc/LiCl en présence d'ECF et de TEA en faisant varier le temps de réaction de 3 à 80 heures (Figure III A-12).

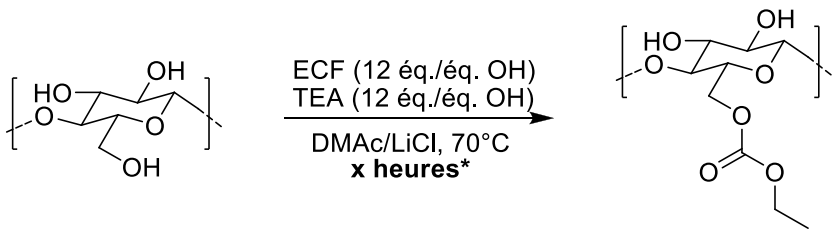

Figure III A - 12 : Réaction <u>C-x</u> – effet du temps de la réaction

*** Avec x correspondant à la durée de la réaction (heures)**

Les produits obtenus après les réactions **C-x** ont été caractérisés et comparés au produit issu de la réaction **B-DMAc** (Figure III A-9). Les résultats sont présentés dans le Tableau III A-3.

Tableau III A - 3 : Caractérisation des produits issus des réactions C-x - effet du temps de la réaction

	Cell – B-DMAc	**Cell – C-3**	**Cell – C-5**	**Cell – C-80**
Durée réaction (heures)	20	3	5	80
Pics IR (cm^{-1})	1739	1738	1737	1741
Pics RMN ^{13}C (ppm)	14,2 et 155,3	14,2 et 155,5	14,8 et 156,5	15,9 et 157,0
DS par RMN ^{13}C (-)	0,37	0,17	0,06	0,12
DS par dosage CPG (-)	0,15	0,05	0,03	0,05

Afin de mieux comprendre la relation entre le temps de réaction et le degré de substitution, les résultats obtenus précédemment ont été repris sur le graphique présenté à la Figure III A-13 en comparant les deux méthodes d'obtention du DS.

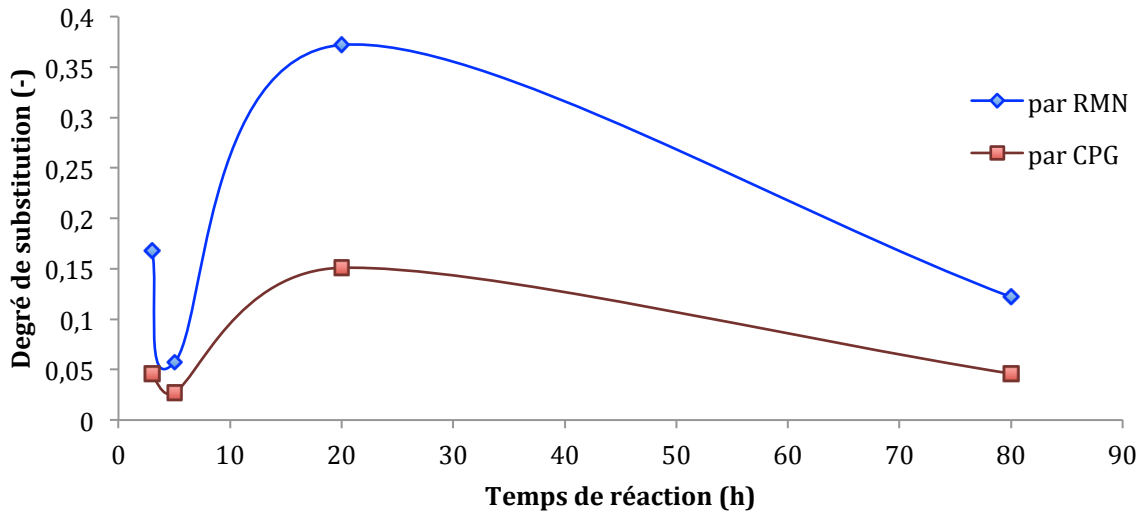

Figure III A - 13 : Evolution du degré de substitution en fonction du temps de réaction, pour les méthodes par RMN et par CPG

Le DS optimum est obtenu pour une réaction de 20 heures (**Cell-B-DMAc**).

Pour des temps de réaction plus faibles (3 heures – **Cell-C-3** et 5 heures – **Cell-C-5**), le DS est aussi plus faible ; on observe également une diminution du DS entre 3 heures et 5 heures (de 0,17 à 0,06 pour la détermination par RMN et de 0,05 à 0,03 pour la détermination par CPG). Ceci peut être expliqué par le fait que la réaction n'est pas encore complétement terminée.

On observe toutefois que pour des temps de réaction plus longs (80 heures – **Cell-C-80**), le DS est également diminué de quasiment 70 % pour les deux méthodes de caractérisation RMN ^{13}C et CPG. Ceci pourrait être dû à une dégradation du produit après un certain temps passé dans le milieu réactionnel. En effet, ce dernier, contenant une quantité stœchiométrique d'ECF et de TEA (afin de neutraliser l'HCl formé au cours de la réaction), est légèrement acide. Or, les fonctions carbonates semblent se décomposer légèrement en milieu acide (Mateo, 2001), ce qui pourrait expliquer le phénomène observé à la Figure III A-13.

Le temps optimal de réaction est alors fixé à 20 heures (**Cell-B-DMAc**), correspondant au maximum de substitution, parmi les essais expérimentaux effectués.

C - Effet du nombre d'équivalents de réactifs

Le nombre d'équivalents de réactifs (mélange ECF et TEA) a également été étudié, selon la réaction **D-x** présentée à la Figure III A-14, avec x le nombre d'équivalents de réactifs. En effet, on peut supposer que plus le nombre d'équivalents de bases et d'agents de carbonatation par équivalents OH est important, plus la substitution va être importante.

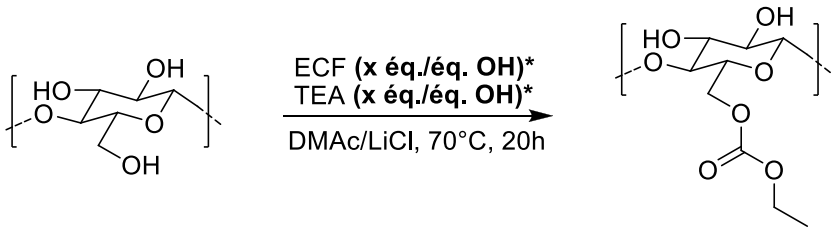

Figure III A - 14 : Réaction D-x – effet du nombre d'équivalents de réactifs

*** Avec x correspondant au nombre d'équivalents de réactifs utilisé (en éq./éq. OH)**

Les produits obtenus après les réactions **D-x** ont été caractérisés et comparés au produit issu de la réaction **B-DMAc** (Figure III A-9). Les résultats sont présentés dans le Tableau III A-4.

Tableau III A - 4 : Caractérisation des produits issus des réactions D-x – effet du nombre d'équivalents de réactifs

	Cell – B-DMAc	**Cell – D-36**
Nbre d'équivalents réactifs (éq./éq. OH)	12	36
Pics IR (cm^{-1})	1739	1738
Pics RMN ^{13}C (ppm)	14,2 et 155,3	14,3 et 155,2
DS par RMN ^{13}C (-)	0,37	0,42
DS par dosage CPG (-)	0,15	0,15

Une augmentation du degré de substitution avec l'augmentation du nombre d'équivalents est bien observée, avec la détermination du DS par RMN. En effet, on estime un DS de 0,37 pour **Cell-B-DMAc** avec une utilisation de 12 éq./éq. OH de réactifs contre un DS de 0,42 pour **Cell-D-36** avec une utilisation de 36 éq./éq. OH de réactifs. Cependant, il est important de faire des compromis entre la consommation de réactifs (prix des produits et mise en œuvre) et le taux de greffage obtenu.

Pour la suite, nous avons estimé qu'une utilisation de 12 éq./éq. OH de réactifs (ECF et TEA) comme dans la réaction **B-DMAc** était suffisante afin d'obtenir les résultats souhaités.

D - Effet du choix de la base utilisée

Le dernier critère étudié a été le choix de la base, selon la réaction **E** (Figure III A-15), qui permet l'attaque des groupements hydroxyles de la cellulose ainsi que la neutralisation de l'acide chlorhydrique formé au cours de la carbonatation avec l'ECF.

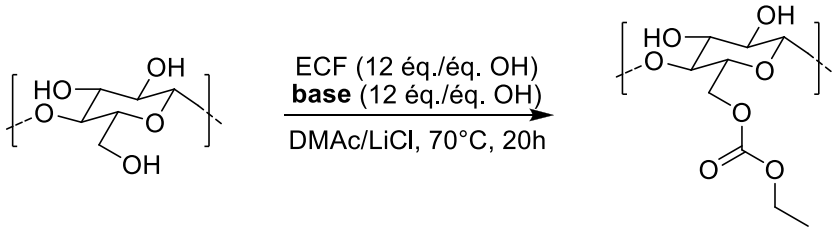

Figure III A - 15 : Réaction E– effet du choix de la base utilisée

Les produits obtenus après les réactions **E-x** ont été caractérisés et comparés au produit issu de la réaction **B-DMAc** (Figure III A-9). Les résultats sont présentés dans le Tableau III A-5.

Tableau III A - 5 : Caractérisation des produits issus des réactions E-x – effet du choix de la base

	Cell – A	**Cell – E-NaOH**
Base employée	TEA	NaOH
Pics IR (cm^{-1})	1739	1740
Pics RMN ^{13}C (ppm)	14,2 et 155,3	14,1 et 154,7
DS par RMN ^{13}C (-)	0,37	0,09
DS par dosage CPG (-)	0,15	0,02

La réaction de carbonatation a également eu lieu avec l'utilisation d'hydroxyde de sodium. Toutefois, le greffage a été moins important : un DS de 0,09 a été obtenu avec l'utilisation de NaOH (**Cell-E-NaOH**) contre 0,37 pour le DS avec l'utilisation de TEA (**Cell – A**).

La triéthyl amine semble donc être plus efficace que la soude pour cette carbonatation.

E - Conclusion sur l'optimisation des différents paramètres de réaction

Au vu des résultats obtenus au cours de cette optimisation, il semblerait que la réaction **B-DMAc** soit celle qui présente les résultats les plus prometteurs avec un DS de 0,37 obtenu en RMN ^{13}C et qui présente le meilleur compromis performance/contraintes de préparation que ce soit concernant la quantité des matières premières, et par conséquent leur coût, ou la facilité de mise en œuvre. En effet, l'utilisation de l'éthyl chloroformate devant être maîtrisée, il est préférable d'en utiliser des quantités réduites.

Les conditions optimales pour cette carbonatation sont donc les suivantes :

- Solvant de solubilisation de la cellulose : DMAc/LiCl,
- Réactifs : 12 éq./éq. OH d'éthyl chloroformate et de triéthyl amine,
- Conditions opératoires : 70 °C pendant 20 heures.

2.2.4. Transfert sur paille de blé

Les conditions optimales ainsi déterminées pour la carbonatation de la cellulose ont ensuite été transférées à l'utilisation de la paille de blé. La structure de la paille de blé étant très complexe, avec entre autres la présence de lignine, hémicelluloses et cellulose (ainsi qu'une cuticule lipidique), il est difficile de prédire sur quelle partie de la matière végétale la carbonatation va avoir lieu, chacun des trois composés possédant des groupements hydroxyles.

La réaction de carbonatation sur de la paille de blé (< 0,5 mm) a donc été effectuée selon les conditions opératoires précédemment déterminées (réaction **F** – Figure III A-16).

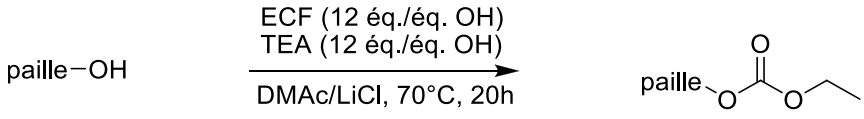

Figure III A - 16 : Réaction de carbonatation de la paille de blé – Réaction F

La caractérisation du produit obtenu après la réaction **F** conduit à la présence d'une bande à 1739 cm^{-1} caractéristique de la liaison C=O greffée. Toutefois, aucun pic n'est détectable sur le spectre de RMN ^{13}C. La carbonatation a peut-être été réalisée à un faible taux et n'a pas pu être détectée par RMN. En effet, le dosage des greffons après hydrolyse par CPG indique un faible taux de greffage (GR) de 438,3 $mEq_{greffon}$ par kg de matière végétale modifiée.

La réaction a alors été réalisée sans solvant ou dans un mélange DMSO/TBAF afin de vérifier si la carbonatation de la paille est favorisée avec un solvant particulier. Les résultats sont présentés dans le Tableau III A-6.

Tableau III A - 6 : Caractérisation des produits de carbonatation de la paille de blé avec différents solvants de solubilisation – Réaction F

	Paille – F-DMAc	**Paille – F-DMSO**	**Paille – F-sans**
Solvant	DMAc/LiCl	DMSO/TBAF	Sans solvant
Pics IR (cm^{-1})	1739	1738	1738
Pics RMN ^{13}C (ppm)	/	14,3 et 155,2	21,4 et 153,2
GR par RMN ^{13}C (-)	/	0,04 * Paille	0,02 * Paille
GR par dosage CPG ($mEq_{greffon}/kg$)	438,3	830,7	109,3

Ces résultats montrent de nouveau que la nature du solvant influence le taux de greffage. En effet, celui-ci est estimé à 438,3 $mEq_{greffon}$/kg avec l'utilisation de DMAc/LiCl (**Paille-F-DMAc**), à 830,7 $mEq_{greffon}$/kg avec l'utilisation de DMSO/TBAF (**Paille-F-DMSO**) et à 109,3 $mEq_{greffon}$/kg lors d'une carbonatation sans solvant (**Paille-F-sans**).

Dans le cas de la paille de blé, l'utilisation du mélange DMSO/TBAF permet une meilleure attaque de l'éthyl chloroformate sur la matière végétale et ainsi d'obtenir un meilleur taux de greffage avec l'éthyl chloroformate comme agent de carbonatation.

2.3. Utilisation d'agents de carbonatation plus respectueux de l'environnement

Dans un souci d'utilisation d'une chimie plus respectueuse de l'environnement, il a ensuite été envisagé de réaliser des réactions de carbonatation avec des réactifs provenant de sources à base de carbone renouvelable tels que le carbonate de glycérol, le diméthyl carbonate ou le diéthyl carbonate.

Le choix du carbonate de glycérol s'est justifié par son utilisation dans les travaux de Vriet (2005) sur la carbonatation de différents substrats polyhydroxylés tels que des monosaccharides voire disaccharides comme le cellobiose (paragraphe 2.2.1.). En ce qui concernent le diméthyl carbonate ou le diéthyl carbonate, ces derniers sont aussi des alternatives fréquemment utilisées comme agents de carbonatation (Zhou and Zhou, 2008; Patel *et al.*, 2009; Keller *et al.*, 2011).

La réactivité des trois carbonates a tout d'abord été étudiée sur la cellulose « modèle » avant d'envisager un transfert à la matière végétale. De plus, afin de respecter l'aspect « faible impact environnemental », il a été choisi de ne pas utiliser de solvant de solubilisation de la cellulose et de travailler en milieu hétérogène.

Les réactions de carbonatation entre la cellulose et les différents carbonates sont présentées respectivement aux Figure III A-17 pour le carbonate de glycérol (réaction **CG**), Figure III A-18 pour le diméthyl carbonate (réaction **DMC**) et Figure III A-19 pour le diéthyl carbonate (réaction **DEC**). Plusieurs bases ont été testées pour ces réactions (NaOH, Na_2CO_3, KOH, K_2CO_3, TEA ou pyridine).

Les produits obtenus ont alors été caractérisés par spectrométrie infrarouge, les résultats étant présentés dans le Tableau III A-7.

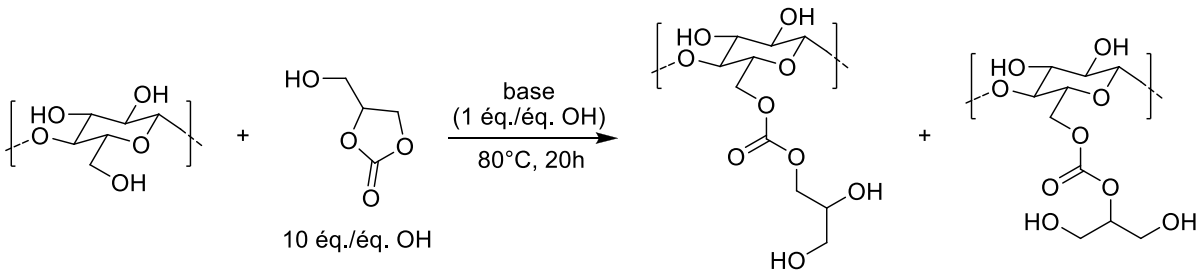

Figure III A - 17 : Réaction entre la cellulose et le carbonate de glycérol sans solvant – Réaction CG

Les réactions réalisées en utilisant le carbonate de glycérol comme agent de carbonatation n'ont malheureusement pas permis d'obtenir le produit désiré et ce, malgré l'utilisation de différentes bases (Tableau III A-7, *entrées 1 à 6*).

Le carbonate de glycérol a alors été remplacé par du diméthyl carbonate (Figure III A-18) et du diéthyl carbonate (Figure III A-19) mais aucune cellulose modifiée n'a pu être isolée avec ces agents de carbonatation (Tableau III A-7, *entrées 7 à 18*).

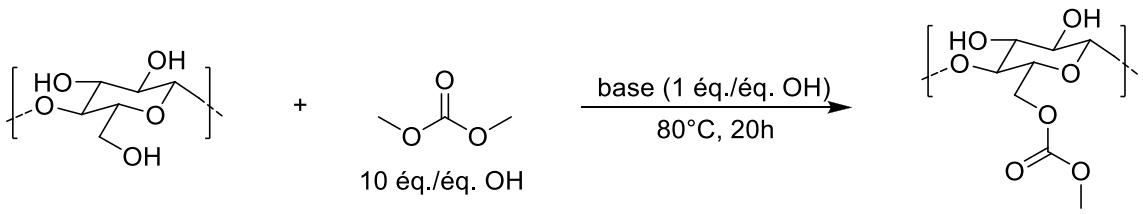

Figure III A - 18 : Réaction entre la cellulose et le diméthyl carbonate sans solvant – réaction DMC

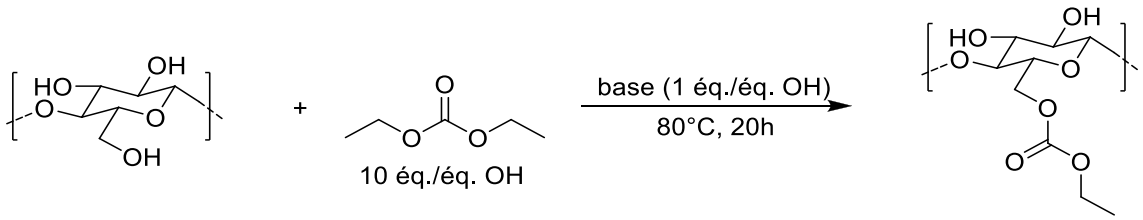

Figure III A - 19 : Réaction entre la cellulose et le diéthyl carbonate sans solvant – réaction DEC

Tableau III A- 7 : Caractérisation des produits obtenus avec des agents de carbonatation plus respectueux de l'environnement

Entrée	*Agent de carbonatation*	*Solvant*	*Base*	*Résultat*	
				Bande IR (cm^{-1})	*Pics RMN ^{13}C (ppm)*
1	**CG**	-	NaOH	/	/
2			Na_2CO_3	/	/
3			KOH	/	/
4			K_2CO_3	/	/
5			TEA	/	/
6			Pyridine	/	/
7	**DMC**	-	NaOH	/	/
8			Na_2CO_3	/	/
9			KOH	/	/
10			K_2CO_3	/	/
11			TEA	1739 (petit)	/
12			Pyridine	1739 (petit)	/
13	**DEC**	-	NaOH	/	/
14			Na_2CO_3	/	/
15			KOH	/	/
16			K_2CO_3	/	/
17			TEA	/	/
18			Pyridine	/	/
19	**CG**	DMAc/LiCl	TEA	/	/
20	**DMC**	DMAc/LiCl	TEA	/	/
21	**DEC**	DMAc/LiCl	TEA	/	/

Devant ces échecs, il a été envisagé de revenir vers les conditions opératoires utilisées dans la réaction **B-DMAc** (Figure III A-9) en ajoutant un solvant à la réaction (DMAc/LiCl) tout en utilisant toujours le carbonate de glycérol, le diméthyl carbonate ou le diéthyl carbonate comme agent de carbonatation (Figure III A-20 pour le CG, Figure III A-21 pour le DMC et Figure III A-22 pour le DEC).

De nouveau, malgré les différents agents de carbonatation étudiés, aucune condition n'a permis d'aboutir au dérivé de cellulose carbonaté désiré (Tableau III A-7, *entrées 19 à 21*).

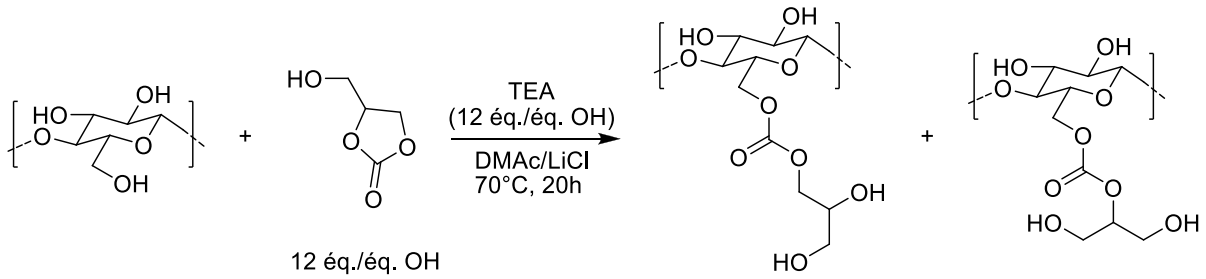

Figure III A- 20 : Réaction entre la cellulose et le carbonate de glycérol (dans les conditions de la réaction B-DMAc) – réaction CG-DMAc

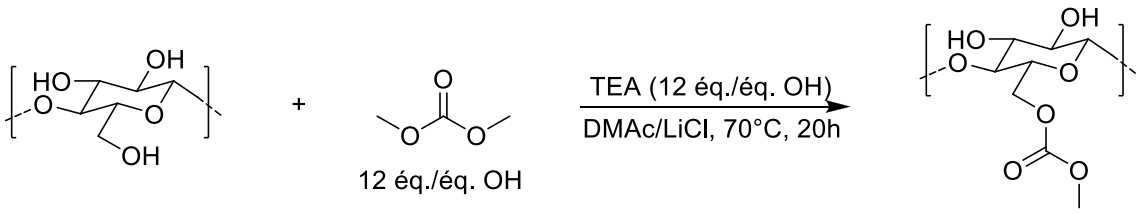

Figure III A- 21 : Réaction entre la cellulose et le diméthyl carbonate (dans les conditions de la réaction B-DMAc) – réaction DMC-DMAc

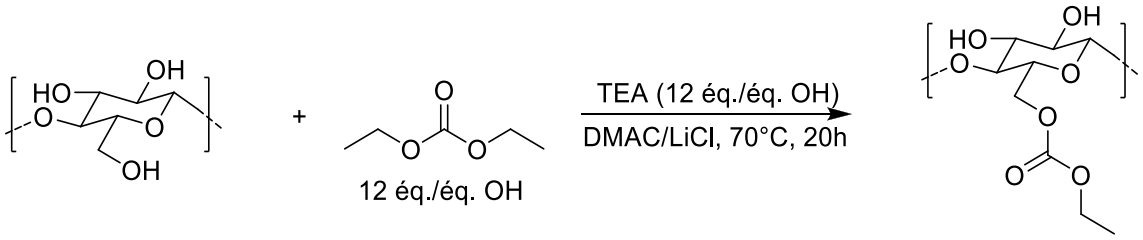

Figure III A- 22 : Réaction entre la cellulose et le diéthyl carbonate (dans les conditions de la réaction B-DMAc) – réaction DEC-DMAc

L'utilisation de carbonates à caractère biosourcé, en milieu alcalin sans solvant ou dans les réactions basées sur les conditions expérimentales de la réaction **B-DMAc**, avec un mélange DMAc/LiCl et l'utilisation de TEA en tant que base, ne semble pas conduire au greffage de la fonction carbonate sur la cellulose. En effet, sur tous les essais effectués, présentés au Tableau III A-7, seules deux bandes de faible intensité à 1739 cm^{-1} ont pu être observées pour les réactions **DMC** avec l'utilisation de la TEA et de la pyridine. Toutefois, aucun pic en RMN ^{13}C n'a pu confirmé la carbonatation du substrat.

Des résultats similaires ont pu être observés avec l'utilisation de la paille de blé comme substrat de départ.

En conclusion, l'utilisation de carbonates verts pour réaliser la carbonatation de la cellulose ou de la matière végétale n'a pas conduit aux produits escomptés. Ces carbonates seront toutefois conservés pour une utilisation en tant qu'agents d'imprégnation, comme décrit précédemment au paragraphe 1 de ce chapitre.

2.4. Alternatives pour produire du dioxyde de carbone : formation d'esters

Au vu des résultats obtenus précédemment, et devant la complexité d'envisager un transfert d'échelle des expériences notamment pour la carbonatation utilisant l'éthyl chloroformate, la formation d'esters de cellulose a alors été envisagée.

En effet, de tels composés pourraient aboutir au dégagement de gaz à haute température. De plus, Peydecastaing *et al*. (2009) ont décrit l'accès à de tels produits grâce à des conditions douces.

Cette voie de synthèse consiste en un mélange d'acide gras et d'anhydride acétique, constituant le milieu réactionnel dont la synthèse est présentée à la Figure III A-23, ici l'acide oléique est utilisé. Ce milieu va ensuite permettre dans une seconde étape de greffer des esters sur la matière végétale, la rendant ainsi plus hydrophobe, selon la réaction **AO/AA** décrite à la Figure III A-24. Cette propriété des végétaux était également un critère de choix du fait de contraintes industrielles pour envisager un passage en extrusion au sein de formulations de terre cuite avec les défauts de plasticité démontrés précédemment.

Ce procédé a été validé par Peydecastaing *et al.* (2009) sur de la sciure de bois et utilisé à échelle industrielle. Il ne nécessite ni solvant de la cellulose, ni catalyseur et les réactifs utilisés ne posent pas de problèmes particuliers (140 °C pendant 2 heures, pas de toxicité décrite).

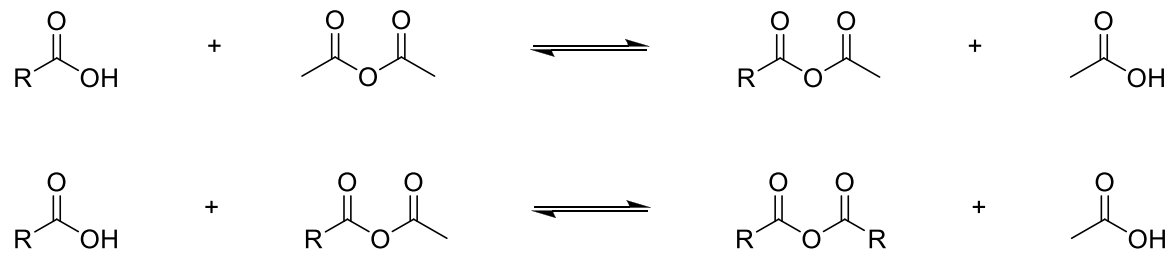

Figure III A- 23 : Synthèse du milieu réactionnel à partir de l'anhydride acétique et d'un acide gras (adapté de Peydecastaing *et al.*, 2009)

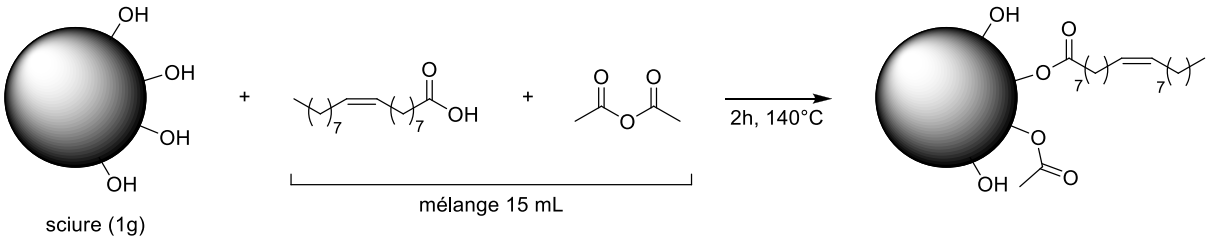

Figure III A- 24 : Réaction d'estérification de la sciure de bois en utilisant le mélange acide oléique/anhydride acétique (adapté de Peydecastaing *et al.*, 2009)

Ces conditions ont alors été testées sur les matières végétales utilisées dans notre étude : la paille de blé et la farine de noyaux d'olive, selon la réaction **<u>AO/AA</u>** présentée à la Figure III A-25.

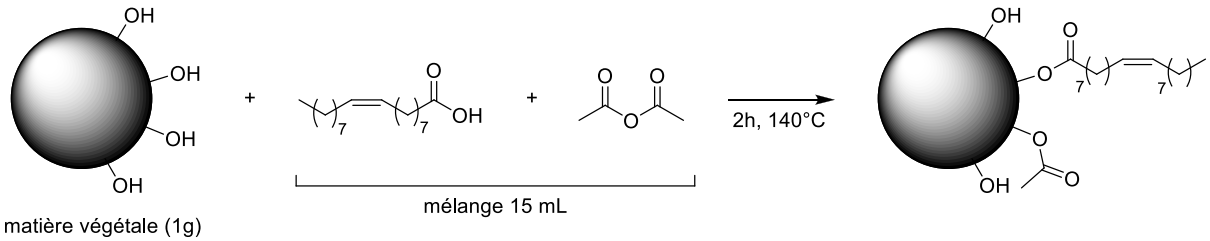

Figure III A- 25 : Réaction d'estérification de la matière végétale en utilisant le mélange acide oléique/anhydride acétique – réaction <u>AO/AA</u> (adapté de Peydecastaing *et al.*, 2009)

Les produits à base de paille de blé et de farine de noyaux d'olive obtenus après la réaction **<u>AO/AA</u>** ont été caractérisés par IR et RMN ^{13}C ; les résultats sont présentés dans le Tableau III A-8.

Tableau III A- 8 : Caractérisation des produits de la réaction <u>AO/AA</u> – Estérification des MV

	Paille-<u>AO/AA</u>	**FNO-<u>AO/AA</u>**
Matière végétale	Paille de blé	Farine de noyaux d'olive
Pics IR (cm^{-1})	1738	1738
Pics RMN ^{13}C (ppm)	21,6 et 172,5	21,3 et 172,3

Bien que la complexité des molécules greffées et des spectres RMN obtenus n'ait pas permis de déterminer le taux de greffage des matières végétales, la présence de la fonction ester a pu être caractérisée à la fois en IR avec la bande de vibration d'élongation à 1737,9 cm^{-1} et en RMN ^{13}C avec la présence du pic à 172 ppm.

2.5. Caractérisations physico-chimiques des matières végétales après greffage

2.5.1. Affinité à l'eau : mesure de l'angle de goutte

L'hydrophobicité des produits greffés les plus intéressants, c'est-à-dire la cellulose modifiée par l'éthyl chloroformate selon la réaction **B-DMAc** (présentée à la Figure III A-9) et les matières végétales estérifiées selon la réaction **AO/AA** (présentée à la Figure III A-25), a été caractérisée grâce à la mesure de l'angle de goutte en comparant aux valeurs obtenues pour les matières brutes avant modification présentées au paragraphe 2.2.3.4. du Chapitre 2-A (Tableau III A-9).

Tableau III A- 9 : Angle de goutte des produits issus de la réaction AO/AA – Estérification des MV

	Cell-B-DMAc	**Paille-AO/AA**	**FNO-AO/AA**
Matrice	Cellulose	Paille de blé	Farine de noyaux d'olive
Angle de goutte avant modification (°)	0 ± 0	97 ± 1	42 ± 2
Angle de goutte après modification (°)	96 ± 0	86 ± 1	114 ± 1

Au niveau de la cellulose modifiée, on constate une nette augmentation de l'angle de goutte, de 0 à 96 ° pour une mesure à t=0 s qui semble traduire une certaine augmentation de l'hydrophobicité de la matière. Toutefois, au cours du temps, cet angle diminue fortement, l'eau étant absorbée par la matrice cellulosique (angle de 31 ° pour t=20 s).

En ce qui concerne la paille de blé **Paille-AO/AA**, on peut observer une légère diminution de l'hydrophobicité qui peut être expliquée par le greffage en lui même. En effet, la paille étant entourée de cire (entre 0,3 et 0,6 %m/MS selon les résultats présentés au Tableau II A-5) qui lui confère naturellement un caractère légèrement hydrophobe, cette dernière a été fortement endommagée par la modification chimique subie. Certes, une diminution de l'hydrophobicité est observée mais en comparaison

avec une paille sans sa couche protectrice de cire, le caractère hydrophobe de la matière augmente.

Une claire augmentation de l'hydrophobicité peut être, de plus, constatée pour la farine de noyaux d'olive après estérification avec un passage de l'angle de goutte de 42 ° pour la FNO brute à 114 ° pour la **FNO-AO/AA**.

2.5.2. Comportement thermique des matières végétales

Le comportement thermique des produits greffés les plus intéressants a ensuite été étudié par analyse thermogravimétrique (paragraphe PE.1.3.5.1.).

Les spectres représentant la perte de masse en fonction de la température des différents produits sont présentés aux Figure III A-26 pour la cellulose **Cell-B-DMAc** et Figure III A-27 pour les produits de la réaction **AO/AA** (seule la paille de blé sera étudiée, les résultats étant similaires pour la farine de noyaux d'olive).

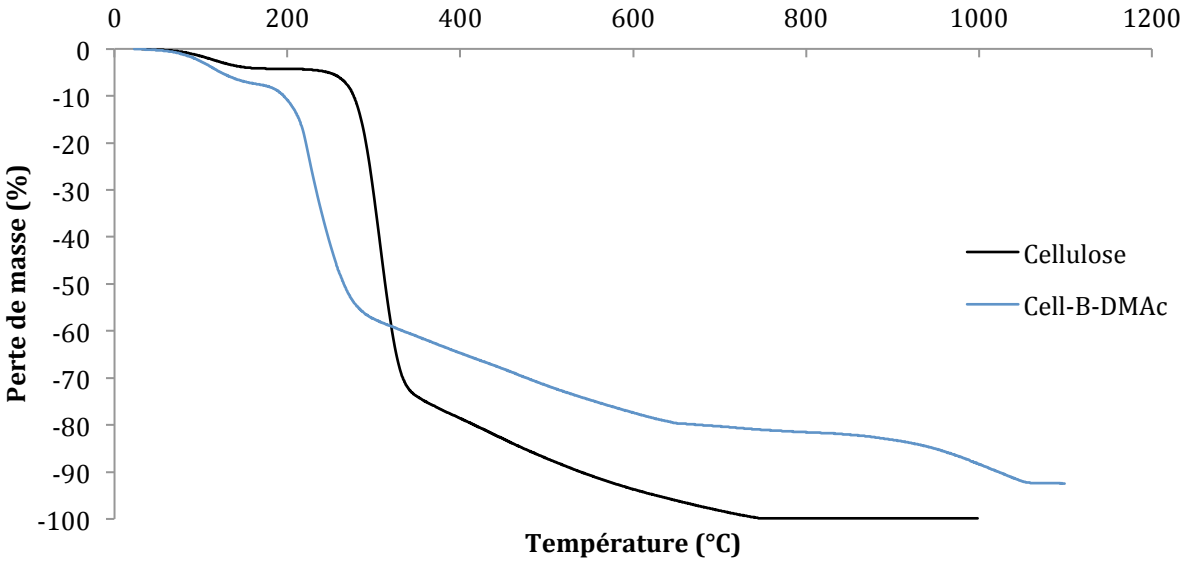

Figure III A- 26 : Evolution de la perte de masse en fonction de la température pour la Cell-B-DMAc

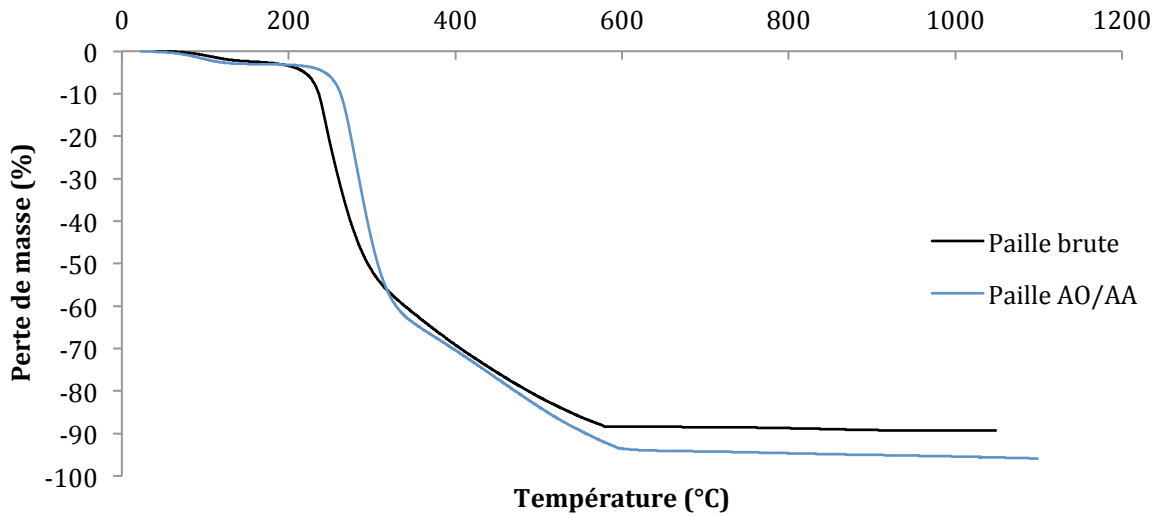

Figure III A- 27 : Evolution de la perte de masse en fonction de la température pour la Paille-AO/AA

La cellulose carbonatée (**Cell-B-DMAc**) présente une décomposition thermique plus rapide que la cellulose brute au niveau des faibles températures jusqu'à environ 300 °C (Figure III A-26), la décomposition du carbonate étant aux alentours de 250 °C. En effet, pour une température de 250 °C par exemple, la perte de masse de la cellulose modifiée est de 45 % contre 5 % pour la cellulose native. Toutefois, sa décomposition est beaucoup plus lente dans l'ensemble avec une perte de masse maximale de 92 % atteinte vers 1000 °C, contre une perte de 100 % à partir d'environ 750 °C pour la cellulose native.

De ce fait, l'incorporation de **Cell-B-DMAc** dans des formulations argileuses pourrait engendrer une création de porosité à de faibles températures, là où l'argile est encore suffisamment molle pour supporter cette formation de pores.

En ce qui concerne la paille de blé estérifiée (**Paille-AO/AA**), on peut observer une décomposition du même ordre de grandeur que celle de la paille brute (Figure III A-27). La perte de masse est toutefois légèrement améliorée avec la modification chimique, avec un maximum de 95 % atteint aux alentours de 600 °C.

Cette augmentation de la perte de masse laisse présager de la formation de nouvelle porosité, plus fine, lors de l'incorporation de ces matières végétales modifiées dans les mélanges argileux. Cette porosité, en complément de celle déjà induite par la présence de la matière végétale, participe alors à l'amélioration potentielle du caractère isolant du matériau.

3. Synthèse

Cette partie nous a permis de présenter les différentes modifications chimiques subies par les matières végétales afin d'obtenir des porosants potentiels fonctionnalisés, qui seront incorporés dans les formulations de terre cuite dans la partie B de ce chapitre.

Le but était de développer de nouveaux additifs qui sous l'effet de la température devraient se décomposer tout en libérant des gaz, essentiellement du dioxyde de carbone. Pour cela, nous avons décidé d'ajouter une fonction carbonate à ces biomasses soit par imprégnation directe dans une solution carbonatée soit par greffage.

Avant de commencer l'étude de l'imprégnation des matières végétales, il a été envisagé d'effectuer des traitements de la structure de la matière soit par des traitements chimiques (soude) soit par des traitements physiques (ultrasons). Ces derniers ont pour but d'améliorer l'absorption et le gonflement des matrices. Toutefois après mesure du taux de gonflement des matières traitées, aucune amélioration n'a pu être constatée.

La matière brute a donc été imprégnée directement par des solutions carbonatées contenant du carbonate de glycérol ou du diméthyl carbonate ; les produits obtenus ont été caractérisés et ont révélés la présence d'une nouvelle fonction C=O, observée en infrarouge. Un temps de mise en contact de 16 heures a été retenu, induisant une rétention plus importante de la solution carbonatée.

Il est cependant important de préciser que les liaisons formées sont relativement faibles ; il s'agit sans doute uniquement d'une absorption de surface. En effet, après rinçage à l'éthanol, la fonction carbonate n'est plus présente sur la matrice.

Cette méthode d'imprégnation directe présente de nombreux avantages pour envisager un transfert à plus grosse échelle du fait de sa rapidité, de sa mise en œuvre facile et des réactifs utilisés. Toutefois, il ne sera pas possible, lors de l'ajout de cette matière imprégnée dans une formulation de terre cuite, de maîtriser la répartition de la porosité créée, la fonction carbonate n'étant pas directement liée chimiquement à la structure de la matière végétale.

Une autre technique de modification a été étudiée consistant en un greffage chimique de fonctions carbonates par des réactions de carbonatation. Les matières végétales étant des matrices relativement complexes, la fonctionnalisation a dans un premier temps été étudiée pour un support modèle : la cellulose. Une réaction type adaptée de Barker *et al.* (1971) utilisant l'éthyl chloroformate comme agent de carbonatation et la triéthyl amine comme base a été testée sur cellulose. Le degré de substitution a été déterminé à la fois par RMN ^{13}C et par dosage indirect des greffons éthanoliques. Un DS maximum de 0,37 a pu être obtenu dans ces conditions opératoires.

Après avoir validé la faisabilité de cette carbonatation, différents paramètres de réaction ont été optimisés : solvant de solubilisation, temps de réaction, nombre d'équivalents de

réactifs, choix de la base. Le transfert à la matière végétale (paille de blé et farine de noyaux d'olive) a ensuite pu être mis en place.

Il est important de préciser que cette carbonatation avec utilisation d'éthyl chloroformate qui présente certes des résultats prometteurs reste une réaction modèle. Au vu de la complexité de la mise en œuvre, des réactifs utilisés et de leurs impacts sur l'environnement, il ne sera pas possible d'envisager un changement d'échelle et ainsi de tester leur incorporation dans des formulations argileuses.

L'utilisation de carbonates issus de sources renouvelables dans des conditions douces ne conduit pas, dans les conditions opératoires testées, à des résultats significatifs.

Une dernière alternative visant à aboutir à la libération de dioxyde de carbone par les biomasses a été d'envisager le greffage de fonctions esters grâce à l'utilisation de mélanges acide oléique et anhydride acétique (Peydecastaing, 2008). Cette méthode permet à la fois la fonctionnalisation des matières végétales par l'ajout d'une fonction ester et aussi une amélioration de l'hydrophobicité de ces dernières (paramètre intéressant pour une éventuelle incorporation dans des briques). L'application de cette modification aux matières végétales de l'étude (paille de blé et farine de noyaux d'olive) a bien permis le greffage de fonctions esters participant à l'augmentation du caractère hydrophobe de la matière et à une décomposition thermique plus importante qu'une matière végétale native. Une formation de porosité au cours du traitement thermique devrait être obtenue lors de l'incorporation de ces additifs dans les formulations argileuses.

Cette technique, déjà éprouvée à échelle industrielle sur de la sciure de bois, pourra être adaptée sans problème aux biomasses de notre projet. L'incorporation a été expérimentée dans la partie B de ce chapitre et l'influence des modifications végétales sur les propriétés des matériaux de terre cuite a alors été étudiée.

PARTIE B : Développement d'échantillons de terre cuite porosés à base d'additifs biosourcés modifiés

Après avoir présenté les différentes méthodes de modification des matières végétales par imprégnation ou greffage dans la partie A, nous allons maintenant étudier leur incorporation dans les formulations de terre cuite et analyser les propriétés physiques, mécaniques et thermiques des briques ainsi obtenues. Ces résultats seront comparés aux briques de référence ne contenant aucun additif.

Dans ce chapitre, les échantillons de type plaquettes, de dimensions identiques à celles réalisées au Chapitre 2B, ont été préparées au LCA, sur une boudineuse de laboratoire. En effet, il n'a pas été possible de réaliser ces formulations sur l'extrudeuse du CRED de TERREAL, comme fait précédemment, à cause de l'utilisation d'agents de synthèse ; nous avons donc préféré tester leurs incorporations directement au laboratoire afin de mieux les maîtriser. La boudineuse a été utilisée pour mimer au mieux l'extrudeuse du CRED, avec une extrusion bi-vis, sous pression pour désaérer la pâte argileuse. Toutefois, cet équipement, ayant été détourné de son utilisation principale, ne produit pas des échantillons complètement identiques à ceux obtenus au Chapitre 2 ; des biais peuvent alors être observés sur les caractérisations des échantillons.

Dans un premier temps, les échantillons bruts contenant uniquement un seul additif, végétal ou de synthèse, sont présentés. Puis, les combinaisons entre additif végétal et de synthèse ont été étudiées, avec d'un côté la paille de blé et de l'autre la farine de noyaux d'olive.

1. Formulations brutes – Un seul agent porosant

Lors des premiers essais d'extrusion sur la boudineuse, il a été envisagé de réaliser des échantillons dits bruts avec uniquement un seul agent porosant : soit la matière végétale (paille de blé ou farine de noyaux d'olive), soit un additif (carbonate de glycérol ou diméthyl carbonate). Il nous a en effet paru intéressant d'étudier l'effet de l'ajout d'une molécule de petite taille (carbonate de glycérol ou diméthyl carbonate) sur la porosité de la brique sans la présence de la matière végétale.

Les quantités de chaque additif ont alors été fixées en référence aux résultats les plus prometteurs obtenus dans le Chapitre 2B : la paille de blé a été incorporée sous sa granulométrie la plus fine (PB < 0,5 mm) à un taux d'incorporation de 1 %m et la farine de noyaux d'olive à un taux de 2 %m. Pour le carbonate de glycérol et le diméthyl carbonate, il a été décidé d'en incorporer 2 %m, afin de limiter la consommation de produits.

Toutes les formulations ont été réalisées avec le mélange argileux de Colomiers et un taux de sable de Bordeneuve de 10 %m afin de conférer aux échantillons la plasticité adéquate.

Les compositions, ainsi que les dénominations des échantillons bruts sont résumées dans le Tableau III B–1.

Tableau III B - 1 : Composition des échantillons bruts

	REF	**PB**	**FNO**	**CG**	**DMC**
PB (%m)	-	1	-	-	-
FNO (%m)	-	-	2	-	-
CG (%m)	-	-	-	2	-
DMC (%m)	-	-	-	-	2
Eau (%m)	13,8	15,9	15,3	15,8	16,2

Le taux d'eau présenté dans le Tableau III B–1 correspond à l'eau rajoutée au mélange de fabrication pour assurer une plasticité adéquate en extrusion. Suivant les porosants végétaux (PB ou FNO) ou de synthèse (CG ou DMC), une variation de cette quantité a été nécessaire, ce qui peut être expliqué par un comportement différent des additifs en présence d'eau, notamment pour les matières végétales. En effet, le taux de gonflement de la paille de blé est supérieur à celui de la farine de noyaux d'olive (145 % pour la paille contre 120 % pour la farine de noyaux d'olive) comme présenté au Tableau II A-8 ; ceci peut justifier pourquoi le taux d'eau incorporée dans la formulation PB est supérieur à celui pour la formulation FNO.

1.1. Propriétés physiques – Formulations brutes

Les propriétés physiques des échantillons bruts ont été déterminées selon les protocoles détaillés au paragraphe PE.2.2.2. Les résultats de retrait linéaire (RL) et de perte au feu (PF) sont présentés dans le Tableau III B-2.

Tableau III B - 2 : Retrait linéaire (RL) et perte au feu (PF) des formulations brutes

	REF	**PB**	**FNO**	**CG**	**DMC**
RL (%)	7,7 ± 0,2	6,8 ± 0,1	6,3 ± 0,2	6,9 ± 0,2	8,1 ± 0,3
PF (%)	9,1 ± 0,1	9,6 ± 0,2	11,2 ± 0,1	11,0 ± 0,0	10,0 ± 0,1

En ce qui concerne l'incorporation de matières végétales dans les formulations argileuses, on peut constater une diminution de la valeur du **retrait linéaire au séchage (RL)** par rapport à la formulation de référence, sans additif. Cette diminution correspond à une diminution de la contraction du matériau. En effet, comme nous avons pu le constater au Chapitre 2B, la matière végétale incorporée joue le rôle d'inerte participant ainsi à diminuer l'interaction entre les particules et entraînant par conséquent une réduction du retrait linéaire. Les résultats obtenus avec la boudineuse sont donc identiques à ceux obtenus sur l'extrudeuse de laboratoire du CRED.

Dans le cas de l'incorporation du carbonate de glycérol et du diméthyl carbonate, deux comportements différents ont été observés suivant la molécule utilisée : l'incorporation de carbonate de glycérol entraîne une diminution du retrait alors qu'au contraire celle de diméthyl carbonate entraîne une augmentation de cette valeur en comparaison à la référence. Ceci peut être expliqué par la différence de viscosité entre les deux adjuvants de synthèse ainsi que par la quantité d'eau nécessaire pour la préparation des échantillons de terre cuite. En effet, la formulation DMC présente le retrait le plus important mais également la teneur en eau la plus grande, en comparaison aux autres échantillons (16,2 %m), cette dernière s'évaporant au cours du séchage et entraînant ainsi un fort retrait.

Rappelons que les industriels conseillent une valeur limite de retrait linéaire égale à 8 % (Weng *et al*., 2003; Kornmann, 2009). Dans notre cas, les échantillons REF et DMC sont relativement proches de cette valeur, avec une valeur pour le DMC légèrement supérieure (8,1 %) ; les résultats sont donc acceptables pour toutes les formulations obtenues.

Concernant la **perte au feu (PF)** présentée dans le Tableau III B-2, l'incorporation de co-produits agricoles ainsi que de carbonate de glycérol et de diméthyl carbonate conduit à des produits présentant une perte au feu supérieure à celle de la référence sans additif. En effet, que ce soit les matières végétales ou les solutions carbonatées, elles se décomposent sous l'effet de la température (Figure II A-15 pour les matières végétales et Figure III B-1 pour les solutions carbonatées) conduisant à la formation de pores dans la matrice. L'analyse thermogravimétrique réalisée sur le CG et le DMC montre en effet une décomposition complète des carbonates à partir de 90 °C pour le diméthyl carbonate et à partir de 300 °C pour le carbonate de glycérol.

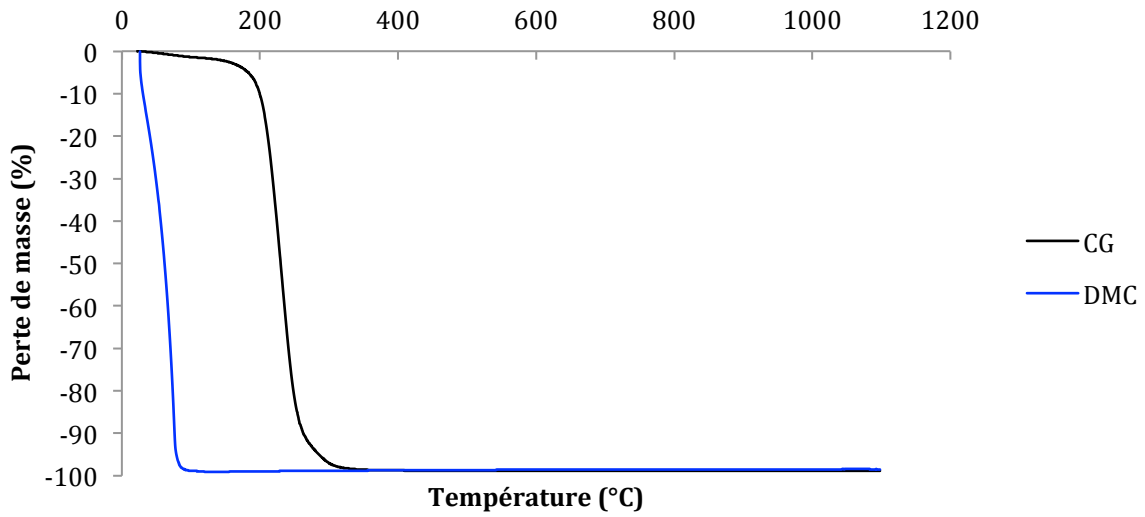

Figure III B - 1 : Comportement thermique des solutions carbonatées – Mesure par ATG

Pour la perte au feu, une valeur limite de 15 % est recommandée par les industriels (Weng *et al.*, 2003). Dans notre cas, tous les échantillons présentent bien une perte au feu inférieure à ces 15 % avec des valeurs comprises entre 9,1 % pour REF et 11,2 % pour FNO.

L'incorporation d'additifs, végétaux ou de synthèse, dans la matrice argileuse entraîne également des modifications au niveau de la **porosité accessible à l'eau (ε)** et de la **masse volumique apparente (ρ)**. Les résultats obtenus pour les différentes plaquettes réalisées au LCA sont présentés dans le Tableau III B-3.

Tableau III B - 3 : Porosité (ε) et masse volumique (ρ) des formulations brutes

	REF	**PB**	**FNO**	**CG**	**DMC**
ε (%)	29,2 ± 0,3	31,3 ± 0,3	33,0 ± 0,3	30,0 ± 0,3	30,5 ± 0,1
ρ (g/cm³)	1,90 ± 0,02	1,86 ± 0,02	1,79 ± 0,02	1,83 ± 0,01	1,88 ± 0,00

En comparant les valeurs obtenues pour la référence avec les autres échantillons, on peut constater que la porosité à l'eau augmente avec l'ajout des additifs utilisés : une valeur de 29,2 % est obtenue pour la référence contre des valeurs de 30,0 % pour CG et 33,0 % pour FNO. La masse volumique apparente diminue, quant à elle, de 1,90 g/cm^3 à des valeurs entre 1,79 g/cm^3 et 1,88 g/cm^3 pour respectivement les échantillons FNO et DMC.

L'incorporation d'additifs, végétal ou de synthèse, dans la matrice conduit donc à une augmentation de la porosité corrélée à une diminution de la masse volumique apparente des échantillons, comme nous avions déjà pu le constater dans le Chapitre 2B. Les

résultats obtenus, dans cette partie, avec la boudineuse sont également identiques à ceux obtenus sur l'extrudeuse de laboratoire du CRED.

L'effet de la variation du taux d'incorporation de l'additif peut aussi être souligné. En effet, la porosité est plus importante pour la formulation FNO, où la farine de noyaux d'olive est incorporée à hauteur de 2 %m en comparaison à la formulation PB, où la paille de blé est incorporée à hauteur de 1 %m. Cette augmentation de porosité est directement reliée à une diminution de la masse volumique apparente, où la valeur mesurée pour l'échantillon FNO est inférieure à celle obtenue pour PB.

En ce qui concerne l'ajout des solutions carbonatées, les résultats obtenus sont relativement similaires ; l'échantillon DMC a une porosité accessible à l'eau légèrement supérieure à CG tandis qu'il présente une masse volumique plus importante, ce qui semble contradictoire. Il peut être supposé que l'échantillon DMC possède une classe de porosité qui n'a pu être atteinte lors de la mesure de la porosité à l'eau, sans doute une porosité fermée qui serait mesurable par porosimétrie au mercure.

De façon plus générale, il peut être constaté que l'impact de l'ajout de particules végétales, sur la porosité, est plus important que celui des additifs de synthèse. Ceci peut sans doute être expliqué par la taille des pores formés lors de la décomposition des additifs. Celle-ci a pu être évaluée grâce à la réalisation de clichés MEB (Figure III B-2).

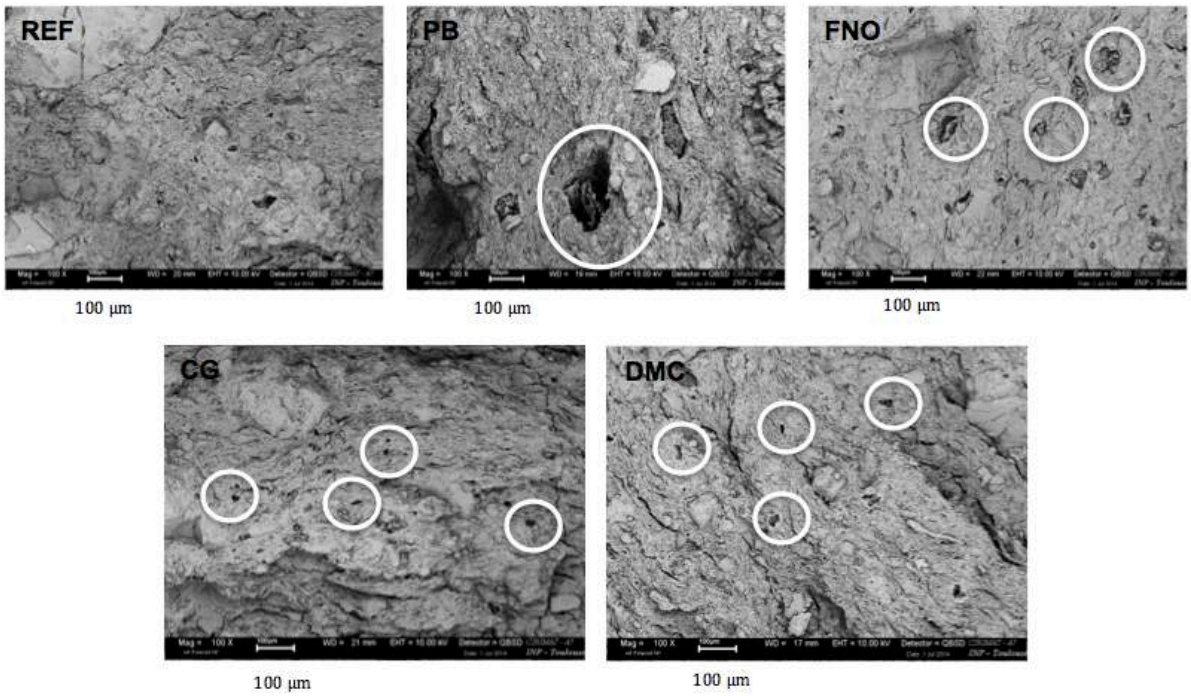

Figure III B - 2 : Observation au MEB des formulations porosées brutes – 1 seul adjuvant

Ceux-ci montrent en effet la formation de pores dans tous les échantillons. Ces pores sont cependant de tailles variables suivant l'adjuvant utilisé, de l'ordre de 100 µm pour la formulation PB, 50 µm pour la formulation FNO et d'environ 10 µm pour les formulations à base de carbonates CG et DMC.

De plus, les vides laissés dans la matrice argileuse ont bien la même forme des particules présentes avant cuisson : allongés et sphériques pour la formulation PB, sphériques pour FNO et de petite taille avec une forme relativement irrégulière pour CG et DMC.

1.2. Propriétés mécaniques et thermiques – Formulations brutes

Les propriétés mécaniques et thermiques des formulations brutes ont finalement été mesurées (Tableau III B-4) avec la détermination de la **résistance en flexion (σ)** et de la **conductivité thermique (λ)**.

Tableau III B - 4 : Propriétés mécaniques (σ) et thermiques (λ) des formulations brutes

	REF	PB	FNO	CG	DMC
σ (MPa)	10,4 ± 0,8	10,0 ± 0,8	6,5 ± 0,7	7,0 ± 0,5	7,5 ± 0,8
λ (W/m.K)	0,57 ± 0,01	0,53 ± 0,01	0,46 ± 0,02	0,53 ± 0,03	0,47 ± 0,04

En ce qui concerne les résultats mécaniques, une diminution de la résistance en flexion peut être observée pour tous les échantillons, contenant un agent porogène, ce qui est tout au fait logique au vu de l'augmentation de la porosité des matériaux entraînant une augmentation de leur fragilité.

En comparant avec les recommandations industrielles (10 MPa), nos échantillons sont relativement fragiles, surtout dans le cas de FNO où la résistance en flexion est égale à 6,5 MPa.

Il reste quand même important de préciser qu'il s'agit ici plus d'une étude comparative, réalisée sur une boudineuse de laboratoire, détournée pour la réalisation de plaquettes. Des résultats différents pourraient être observés sur un appareillage de type industriel comme celui utilisé dans le Chapitre 2B.

Au niveau des propriétés thermiques, la conductivité thermique a également été diminuée pour tous les échantillons avec des valeurs comprises entre 0,46 W/m.K et 0,53 W/m.K, en comparaison avec 0,57 W/m.K obtenu pour la référence (sans additif), ce qui représente une diminution entre 7 et 19 % de perte de conductivité. L'objectif d'obtenir des briques plus isolantes pourrait donc être atteint avec ce type de formulation.

Il reste toutefois important de préciser que les formulations présentant le pouvoir isolant le plus intéressant, c'est-à-dire la conductivité thermique la plus faible, possèdent également des résistances en flexion parmi les plus faibles avec, par exemple, l'échantillon FNO qui possède une résistance en flexion de 6,5 MPa pour une conductivité thermique de 0,47 W/m.K. Des compromis entre les performances mécaniques et thermiques doivent toutefois toujours être réalisés. L'échantillon PB

semble être le meilleur compromis entre capacité isolante et résistance mécanique. De plus, il possède une porosité intéressante (31,3 %), avec une masse volumique de 1,86 g/cm^3 contribuant à un allègement du matériau fini.

Au vu de ces résultats encourageants, nous avons pensé que l'incorporation de matières végétales combinées à un adjuvant de synthèse pourrait conduire à la production de matériaux encore plus intéressants.

2. Formulations combinées

Dans cette partie, les échantillons de terre cuite contenant une matière végétale (paille de blé ou farine de noyaux d'olive) combinée à un adjuvant de synthèse (carbonate de glycérol ou diméthyl carbonate) sont étudiés.

Différentes combinaisons ont été réalisées et caractérisées :

- le carbonate (CG ou DMC) est ajouté dans le mélange argileux contenant la matière végétale juste avant l'extrusion (ce qui correspond aux échantillons PB CG, PB DMC, FNO CG ou FNO DMC),
- la matière végétale est préalablement imprégnée pendant une nuit avec une solution carbonatée avant d'être mélangée avec l'argile et le sable juste avant l'extrusion (ce qui correspond aux échantillons PB imp CG, PB imp DMC, FNO imp CG ou FNO imp DMC) (paragraphe PE.3.1.2.)
- la matrice végétale est préalablement modifiée par greffage de fonctions esters puis introduite dans le mélange argileux juste avant extrusion (ce qui correspond aux échantillons PB AO AA ou FNO AO AA) (paragraphe PE.3.2.3.). Uniquement cette synthèse sera testée au cours de ces essais d'extrusion ; en effet, il n'a pas été possible de transférer à plus grosse échelle la synthèse utilisant de l'éthyl chloroformate.

2.1. Echantillons à base de paille de blé < 0,5 mm

Les caractérisations des échantillons de terre cuite porosés à base de paille de blé, appelés PB combinés, sont présentées au Tableau III B-5.

Tableau III B - 5 : Caractérisations des échantillons PB combinés[1]

	PB [a]	**PB CG** [b]	**PB imp CG**	**PB DMC**	**PB imp DMC**	**PB AO AA**
PB (%m)	1	1	1	1	1	1
Carbonate (%m)	-	2	2	2	2	-
ρ (g/cm³)	1,86 ± 0,02	1,81 ± 0,02	1,84± 0,00	1,80 ± 0,00	1,81 ± 0,00	1,81 ± 0,01
ε (%)	31,3 ± 0,3	28,3 ± 0,5	29,4 ± 0,3	31,7 ± 0,3	31,9 ± 0,2	32,3 ± 0,0
σ (MPa)	10,0 ± 0,2	11,5 ± 0,2	8,6 ± 0,3	7,3 ± 0,3	8,1 ± 0,2	8,6 ± 0,2

[1] Les mesures de conductivité thermique sont actuellement en cours et ne pourront donc pas être présentées dans ce manuscrit. Elles seront exposées le jour de la soutenance orale.

Pour tous les échantillons, une diminution de la masse volumique (ρ) a été constatée avec l'ajout d'un additif de synthèse, soit par simple mélange, soit par imprégnation ou par greffage, passant de 1,86 g/cm^3 pour la formulation PB brute à 1,80 g/cm^3 et 1,84 g/cm^3 pour les formulations PB DMC et PB imp CG respectivement.

Toutefois, il n'est pas possible d'observer, comme nous l'avions vu au Chapitre 2B, une augmentation de la porosité (ε), corrélée à la diminution de la masse volumique, en particulier pour les échantillons contenant du carbonate de glycérol. En effet, l'incorporation de 2 %m de carbonate de glycérol, avec la paille de blé, conduit à des porosités de 28,3 % pour PB CG et de 29,4 % pour PB imp CG. On peut alors se demander si toute la porosité de l'échantillon a bien été mesurée. Une mesure de porosimétrie mercure, en cours de réalisation, permettra de valider cette hypothèse.

L'incorporation de nouveaux adjuvants dans la matrice, en complément de la paille de blé, contribue pour la majorité des formulations à une fragilisation du matériau, représentée par une diminution de la résistance en flexion (σ) comprise entre 14 et 26 %. La formulation contenant du carbonate de glycérol ajouté par simple mélange (PB CG) aboutit par contre à une augmentation de la résistance en flexion de près de 15 % ; ceci pourrait s'expliquer par la formation d'un réseau de pores de petite taille plus homogène. Cette hypothèse semble être confirmée par la mesure de la porosité à l'eau.

En ce qui concerne la comparaison entre les modes d'incorporation des carbonates, par simple mélange ou par imprégnation préalable, on ne constate pas de différences majeures entre les valeurs mesurées pour les différentes propriétés. Seule la porosité à l'eau est légèrement supérieure quand le carbonate a été préalablement adsorbé par la matière végétale.

Au vu des résultats obtenus dans cette étude des échantillons PB combinés, la formulation PB AO AA, résultant du greffage d'esters sur la matrice végétale, semble présenter le compromis le plus intéressant avec :

- une porosité de 32,3 %, soit une augmentation de 3 % par rapport à la référence,
- une masse volumique également diminuée de 3 % en comparaison à la référence brute,
- une résistance en flexion de 8,6 MPa, soit une diminution de 17 %.

2.2. Echantillons à base de farine de noyaux d'olive

Les caractérisations des échantillons de terre cuite porosés à base de farine de noyaux d'olive, appelés FNO combinés, sont présentées au Tableau III B-6.

Tableau III B - 6 : Caractérisations des échantillons FNO combinés[2]

	FNO	**FNO CG**	**FNO imp CG**	**FNO DMC**	**FNO imp DMO**	**FNO AO AA**
FNO (%m)	2	2	2	2	2	2
Carbonate (%m)	-	2	2	2	2	-
ε (%)	33,0 ± 0,3	29,3 ± 0,5	29,8 ± 0,2	30,5 ± 0,4	31,0 ± 0,3	31,8 ± 0,2
ρ (g/cm³)	1,79 ± 0,00	1,79 ± 0,01	1,79± 0,00	1,79 ± 0,00	1,81 ± 0,00	1,81 ± 0,00
σ (MPa)	6,5 ± 0,2	10,4 ± 0,1	9,1 ± 0,3	9,3 ± 0,1	9,1 ± 0,2	9,8 ± 0,3

Pour tous les échantillons, il peut être constaté que l'incorporation d'additif de synthèse, carbonate de glycérol ou diméthyl carbonate, entraîne une diminution de la porosité à l'eau avec des valeurs comprises entre 29,3 % et 31,8 % en comparaison à la référence dont la porosité mesurée est égale à 33,0 %, c'est-à-dire une diminution comprise entre 3 et 11 %. Sachant que toutes les formulations possèdent la même quantité de farine de noyaux d'olive, on peut supposer que l'ajout du deuxième additif participe à la formation d'une porosité plus fine, voire fermée qui devient alors inaccessible à une mesure par porosimétrie à l'eau.

Au niveau de la masse volumique, l'ajout d'additifs de synthèse ne semble pas avoir d'effet sur l'allègement du matériau : en effet, la masse volumique est du même ordre de grandeur pour tous les échantillons FNO combinés, avec une légère augmentation de 1 % pour les formulations FNO imp DMC et FNO AO AA.

En ce qui concerne la mesure de la contrainte en flexion, une nette augmentation peut être constatée pour toutes les formulations combinées, entre 40 et 60 % suivant l'additif utilisé et le mode de mise en contact avec la matière végétale. Cette augmentation semble également traduire la présence d'un réseau poreux de faible dimension, qui confèrerait une résistance mécanique plus importante au produit.

Dans le cas des échantillons FNO combinés, la formulation contenant la matière végétale modifiée par greffage d'esters FNO AO AA ne présente pas de meilleurs résultats au niveau de la porosité ou de la masse volumique, en comparaison à un échantillon contenant uniquement de la farine de noyaux d'olive, FNO.

[2] *Les mesures de conductivité thermique sont actuellement en cours et ne pourront donc pas être présentées dans ce manuscrit.*

3. Synthèse

Cette partie nous a permis de mettre en œuvre dans un premier temps l'utilisation d'un nouvel équipement de préparation d'échantillons de terre cuite, la boudineuse, pour réaliser et caractériser des échantillons argileux en adaptant le procédé de préparation utilisé dans le Chapitre 2B.

La première campagne d'extrusion réalisée au LCA de formulations dites brutes (un seul agent porogène), soit végétal soit de synthèse, nous a permis de confirmer la faisabilité de nos essais. En effet, les mêmes tendances ont pu être observées en comparant les résultats obtenus à ceux présentés dans le Chapitre 2B : l'incorporation d'adjuvant entraîne une augmentation de la porosité directement corrélée à une diminution de la masse volumique et de la résistance en flexion. Il nous a été permis de valider l'impact des additifs de synthèse, carbonate de glycérol et diméthyl carbonate, sur la porosité du matériau ainsi que du taux d'incorporation, comme nous l'avions constaté auparavant, notamment en ce qui concerne les matières végétales.

Durant la seconde campagne d'extrusion, nous nous sommes concentrés sur les différentes combinaisons possibles entre matière végétale (paille de blé ou farine de noyaux d'olive) et additifs de synthèse (carbonate de glycérol, diméthyl carbonate ou mélange acide oléique/anhydride acétique) par mélange direct, par imprégnation ou par greffage.

Dans le cas des combinaisons contenant de la paille de blé, une diminution de la masse volumique a pu être observée pour tous les échantillons. Toutefois, suivant l'additif utilisé, cette dernière n'était pas toujours corrélée à une augmentation de la porosité. Ces résultats peuvent être expliqués par la présence d'une porosité plus fine, sans doute fermée, qui n'a pu être détectée lors de nos expériences, confirmée par les mesures de résistance en flexion. L'incorporation de paille de blé modifiée par greffage d'esters (PB AO AA) semble quand même être un bon compromis entre porosité et performance mécanique.

En ce qui concerne les combinaisons à base de farine de noyaux d'olive, cette formation de fine porosité semble être tout aussi présente. L'incorporation d'additif de synthèse entraîne une diminution de la porosité ouverte avec un maintien de la valeur de la masse volumique et une augmentation des performances mécaniques. Afin de confirmer ces hypothèses, des mesures de porosimétrie au mercure vont être menées au sein du Centre de Transfert des Technologies Céramiques (CTTC) de Limoges.

Ces essais ayant été réalisés sur un équipement non industriel, il sera quand même intéressant de valider les résultats obtenus en utilisant l'extrudeuse du CRED, utilisée au Chapitre 2B.

CHAPITRE 4

Impact environnemental des plaquettes porosées

- Analyse de Cycle de Vie -

Les deux chapitres précédents détaillent la conception de nouvelles briques de construction à base d'agents porogènes bruts (Chapitre 2B) ou modifiés par imprégnation ou greffage (Chapitre 3B) en se concentrant sur les propriétés du matériau (physiques, mécaniques et thermiques) afin de déterminer le produit le plus intéressant du point de vue de ses performances techniques.

Ce chapitre, axé sur l'analyse environnementale des produits développés, réalise une comparaison des échantillons produits selon le procédé détaillé au paragraphe PE.2.1.2. L'objectif est de faire ressortir les produits présentant le moins d'impact sur l'environnement. Il est ainsi envisagé de mettre en avant une formulation idéale pour un passage à échelle pilote en corrélant à la fois les impacts environnementaux et les performances du matériau lui-même.

Parmi les échantillons présentés au Chapitre 3B, ceux contenant des matières végétales modifiées par greffage d'esters, PB AO AA pour la paille de blé et FNO AO AA pour la farine de noyaux d'olive, ne sont pas étudiés dans cette Analyse de Cycle de Vie. En effet, les consommations énergétiques des différentes étapes liées à la modification de la matière végétale n'ont pu être relevées. La synthèse de l'acide oléique ayant été réalisée antérieurement à notre projet, nous avons été confrontés à un problème de disponibilité de la donnée d'entrée.

1. Définition des objectifs et du champ de l'étude

1.1. Objectifs

L'Analyse de Cycle de Vie a été menée sur l'ensemble du procédé de fabrication des plaquettes de terre cuite avec pour objectifs :

- d'analyser et comparer les impacts environnementaux des différents scénarios,
- d'identifier les processus unitaires aux plus forts impacts environnementaux,
- d'émettre des solutions afin d'améliorer le procédé actuel. Les solutions seraient de l'ordre de l'éco-conception partielle car cette étude ne porte que sur une partie du cycle de vie. En effet, il serait difficile de prédire l'effet des solutions proposées sur les autres étapes du cycle de vie.

1.2. Champs de l'étude

1.2.1. Fonction du système et unité fonctionnelle

Afin de construire l'inventaire de production et ainsi de fixer le cadre de l'étude, il est nécessaire de définir l'unité fonctionnelle retenue. En nous basant sur les différents travaux publiés dans la littérature (Sabapathy and Maithel, 2013; Kua and Kamath, 2014; Kumbhar *et al.*, 2014), l'unité fonctionnelle utilisée dans la première partie de cette étude est la suivante :

Produire 1 m² de plaquettes porosées avec une épaisseur de 2 cm

1.2.2. Frontières du système

Afin de pouvoir se concentrer uniquement sur les impacts liés au développement de ces nouveaux échantillons de terre cuite, il a été envisagé de réaliser cette ACV selon une démarche « du berceau à la porte » (*cradle to gate)* centrée sur les étapes d'extraction des matières premières et de fabrication (Figure IV-1).

Le système étudié prend en compte la production des matières premières (argile, matières végétales, adjuvants de synthèse), la production de l'énergie consommée et enfin la production, en elle-même, des plaquettes.

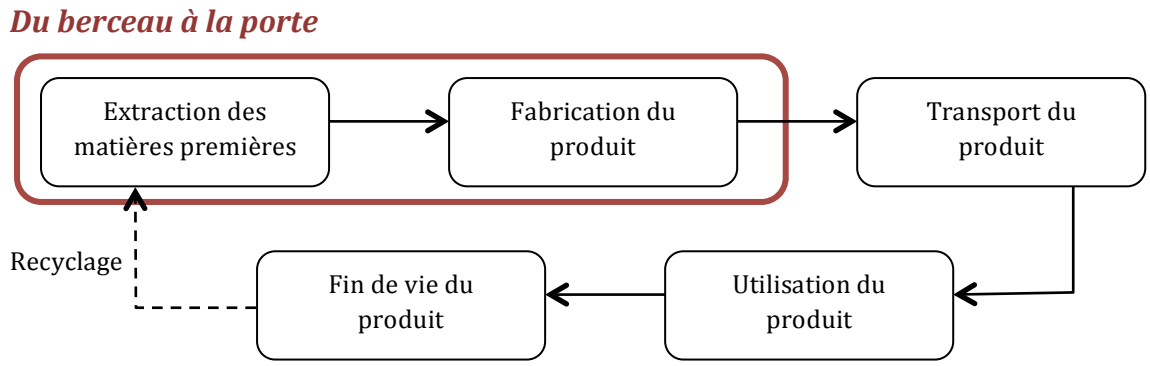

Figure IV - 1 : Frontières du système étudié pour l'analyse environnementale des plaquettes

1.2.3. Hypothèses initiales

Afin de s'affranchir de certaines contraintes lors de la réalisation de l'ACV, les hypothèses initiales sont les suivantes :

- les infrastructures nécessaires ne sont pas prises en compte, ce qui exclut donc leur fabrication ainsi que leur démantèlement,
- l'électricité est considérée comme issue du modèle énergétique français,
- le nettoyage des différents appareils est négligé,
- la synthèse des adjuvants (carbonate de glycérol et diméthyl carbonate) est supposée parfaite (rendement = 1),
- l'allocation massique est choisie pour l'impact de la production de l'olive (avec 76 % pour la pulpe et 24 % pour le noyau, selon Nefzaoui, 1983),
- le procédé étant réalisé localement, le transport du mélange argileux de la carrière au laboratoire, est négligé. Au contraire, le transport des matières végétales, paille de blé et farine de noyaux d'olive, est, quant à lui, pris en compte.

1.2.4. Scénarios étudiés

Dans un premier temps, le champ de l'étude se limite à la production de la référence. La référence correspond à un échantillon constitué uniquement d'argile, de sable et d'eau, c'est-à-dire sans incorporation d'agroressources ou d'adjuvants de synthèse.

Il est ensuite élargi à la production du porosant végétal (paille de blé PB ou farine de noyaux d'olive FNO) et/ou à la production des adjuvants de synthèse (carbonate de glycérol CG et diméthyl carbonate DMC) afin de construire les **scénarios** dits **simples**.

Enfin, les **scénarios combinés** ont été développés *via* l'association d'un additif végétal et de synthèse. Cette combinaison n'induit pas de modification au niveau des étapes générales du protocole de fabrication des échantillons. Tous les scénarios sont répertoriés dans le Tableau IV-1. L'influence de l'imprégnation préalable de la matière végétale a également été étudiée.

Pour faire un bref rappel, le procédé de fabrication des échantillons à échelle laboratoire se déroule comme suit *(les étapes en vert dépendent du scénario étudié)*:

- Prélèvement de 12 kg du mélange de fabrication fourni par notre partenaire TERREAL, contenant 10 %m de sable de Bordeneuve,
- Malaxage de l'argile seule pendant 10 min afin de casser les mottes d'argile qui pourraient être présentes,
- Ajout de la matière végétale (PB : 1 %m, soit 125 g et FNO : 2 %m soit 250 g) dans la cuve et malaxage pendant 5 min,
- Ajout de l'adjuvant de synthèse (2 %m par rapport à la masse totale de solide) dans la cuve et malaxage pendant 5 min,
- Addition progressive de l'eau tout en malaxant (10 min),
- Séchage : 24 heures à 25 °C sous 60 % d'humidité relative, 24 heures à 50 °C et 24 heures à 105 °C,
- Cuisson à 920 °C avec une montée en température de 11 heures et un maintien de la température maximale pendant 1 heure.

Tableau IV - 1 : Liste complète des scénarios utilisés dans cette ACV

	Scénario	Porosant végétal	Adjuvant de synthèse
Scénario de référence	REF	/	/
Scénarios simples	PB	Paille de blé	/
	FNO	Farine de noyaux d'olive	/
	CG	/	Carbonate de glycérol
	DMC	/	Diméthyl carbonate
Scénarios combinés	PB CG	Paille de blé	Carbonate de glycérol
	PB imp CG	Paille de blé	Carbonate de glycérol
	PB DMC	Paille de blé	Diméthyl carbonate
	PB imp DMC	Paille de blé	Diméthyl carbonate
	FNO CG	Farine de noyaux d'olive	Carbonate de glycérol
	FNO imp CG	Farine de noyaux d'olive	Carbonate de glycérol
	FNO DMC	Farine de noyaux d'olive	Diméthyl carbonate
	FNO imp DMC	Farine de noyaux d'olive	Diméthyl carbonate

1.2.5. Flux de référence

La masse de formulation argileuse nécessaire à la préparation d'1 m² de plaquettes porosées de 2 cm d'épaisseur pour chaque scénario, exprimée en kg, est tout d'abord calculée en tenant compte de la masse volumique ainsi que la perte au feu des échantillons (déterminées au Chapitre 3).

$$\mathbf{m_n = 0,02 \times \rho \left(1 + \frac{PF}{100} \right)}$$

Avec $\mathbf{m_n}$ la masse nécessaire (kg), $\boldsymbol{\rho}$ la masse volumique de l'échantillon (kg/m³) et **PF** la perte au feu de l'échantillon (%).

Pour des raisons technologiques, tous les essais réalisés au Chapitre 3B ont été effectués sur une masse de 12,0 kg, le choix de cette masse étant fixé par le volume mort de la boudineuse utilisée au laboratoire pour préparer les échantillons. Les consommations énergétiques (eau, électricité) et de matières premières ont donc été relevées pour cette masse.

Les flux de référence ont été calculés en compensant la masse nécessaire de formulation pour répondre à l'unité fonctionnelle par ces 12,0 kg. On calcule en quelque sorte le nombre de batch de 12,0 kg nécessaire pour produire 1 m² de plaquettes porosées de 2 cm d'épaisseur.

$$\textbf{Flux ref} = \frac{\mathbf{m_n}}{\mathbf{12,0}}$$

Les caractéristiques des scénarios simples et combinés ainsi que les flux de référence associés sont respectivement présentés au Tableau IV-2 et Tableau IV-3.

Tableau IV - 2 : Flux de référence pour les différents scénarios simples étudiés

	REF	**PB**	**FNO**	**CG**	**DMC**
ρ (kg/m³)	1897	1859	1789	1827	1875
PF (%)	9,1	9,6	11,2	11,0	10,0
m_n (kg)	41,4	40,8	39,8	40,6	41,3
Flux de référence	3,45	3,40	3,32	3,38	3,44

Tableau IV - 3 : Flux de référence pour les différents scénarios combinés étudiés

	PB CG	**PB imp CG**	**PB DMC**	**PB imp DMC**	**FNO CG**	**FNO imp CG**	**FNO DMC**	**FNO imp DMC**
ρ (kg/m³)	1813	1836	1803	1815	1793	1786	1793	1818
PF (%)	12,1	11,2	10,8	10,5	12,3	12,5	11,7	11,3
m_n (kg)	40,6	40,8	40,0	40,1	40,3	40,2	40,0	40,5
Flux de référence	3,39	3,40	3,33	3,34	3,36	3,35	3,34	3,37

1.2.6. Démarche de l'étude

La démarche employée pour répondre aux objectifs de l'étude est la suivante :

- comparaison des différents scénarios entre eux, d'abord les simples puis les combinés pour en déduire ceux présentant les impacts environnementaux les plus forts,
- sur le(s) scénario(s) présentant le plus d'impact sur l'environnement, analyse des étapes élémentaires du processus pour en tirer des conclusions pour une éventuelle éco-conception,
- analyse de sensibilité afin de valider les différentes hypothèses prises au début de cette étude.

2. Inventaire du Cycle de Vie

2.1. Description du cycle de vie et des flux associés

Pour réaliser l'inventaire de production, l'ensemble des intrants et sortants a été répertorié pour les différentes étapes du cycle de vie. L'arbre des processus détaillant les différentes étapes du procédé ainsi que leurs flux associés est présenté Figure IV-2.

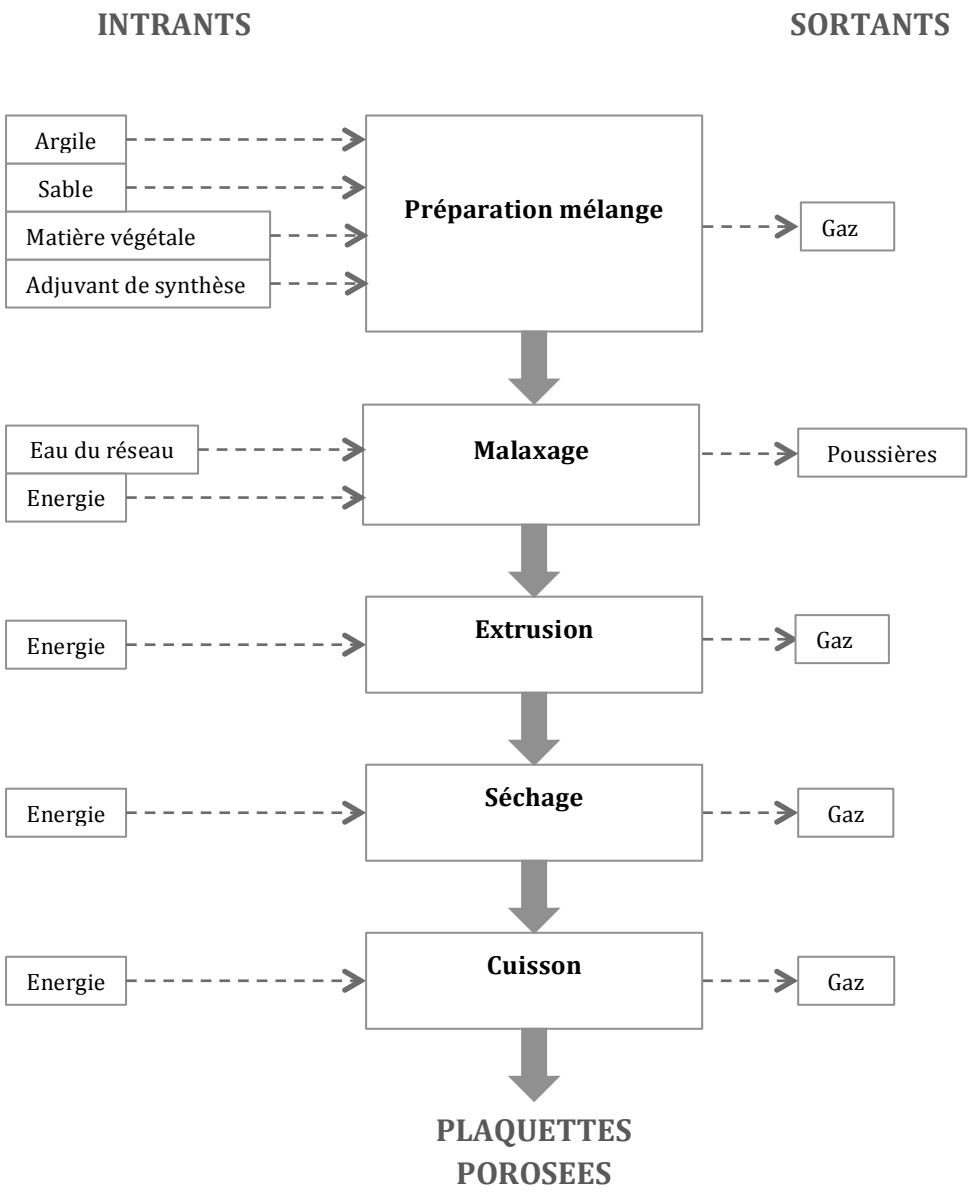

Figure IV - 2 : Arbre des processus et flux élémentaires du procédé

En ce qui concerne les flux sortants des différentes étapes unitaires, aucune quantification directe n'a pu être effectuée. Il est également important de préciser que les flux entrants dans cet arbre des processus possèdent également leurs propres cycles de vie. Leurs impacts environnementaux sont pris en compte pour la réalisation de notre ACV (émissions indirectes).

2.2. Recueil des données

Les intrants et sortants représentés dans la Figure IV-2 constituent l'inventaire de production. Ces données ont été obtenues soit expérimentalement, soit par l'exploitation de données récoltées auprès des partenaires industriels ou dans la littérature. Le détail de ces données est explicité dans l'Annexe IV-1.

2.2.1. Mélange argileux

Les données relatives à l'extraction du mélange argileux, constitué d'argile et de sable, ont été fournies par notre partenaire industriel TERREAL et datent de juin 2010. Cela inclut également la consommation d'énergie nécessaire aux engins d'extraction ainsi que la consommation et le rejet d'eau.

2.2.2. Paille de blé

La coopérative ARTERRIS a fourni les différentes consommations de fertilisants (N-P-K soit le ratio azote, phosphore et potassium) lors de la culture du blé, la quantité de paille produite à l'hectare ainsi que la durée des différentes étapes du procédé, moisson ou mise en botte par exemple.

Les valeurs des émissions liées à la production des fertilisants et à la décomposition de la paille laissée au champ proviennent d'une étude permettant de définir des conditions d'approvisionnement économique pérennes et adéquates de biomasses agricoles et forestières : le projet ECOBIOM (approche socio-ECOnomique et environnementale de l'offre de BIOMasse lignocellulosique) porté par l'institut technologique FCBA (Forêt Cellulose Bois-construction Ameublement) entre 2006 et 2009.

2.2.3. Farine de noyaux d'olive

Les établissements BARDON ont communiqué les consommations énergétiques liées au broyage des noyaux, pour la préparation de la farine de noyaux d'olive. En effet, les olives arrivent directement dans les locaux de l'entreprise, aucune donnée sur la culture n'était donc disponible. Afin de pouvoir en évaluer son impact environnemental, le choix s'est porté sur l'utilisation d'un Inventaire de Cycle de Vie issu de la littérature (Avraamides and Fatta, 2008). Bien que de nombreuses études existent, cette dernière présente l'avantage de réaliser un inventaire complet de la culture de l'olive avant sa transformation ; les autres auteurs se contentant de présenter les résultats des impacts environnementaux sans décrire les différents flux entrants et sortants.

2.2.4. Adjuvants de synthèse

Aucun des adjuvants de synthèse n'était présent dans la base de données Ecoinvent 3.01, il a donc été nécessaire de les modéliser sous SimaPro 8.0.

Carbonate de glycérol : la modélisation a été basée selon la réaction suivante présentée dans le brevet FR 2778182 sur le procédé de fabrication du carbonate de glycérol détaillée par Claude *et al.* (1999) (Figure IV-3).

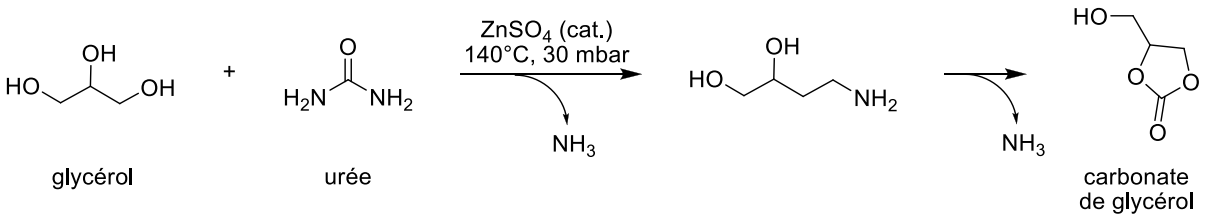

Figure IV - 3 : Réaction de formation du carbonate de glycérol (adapté de Claude *et al.*, 1999)

L'urée n'étant pas incluse dans la base de données Ecoinvent 3.01, ce réactif a été modélisé par sa réaction de formation associant dioxyde de carbone et ammoniac (Figure IV-4).

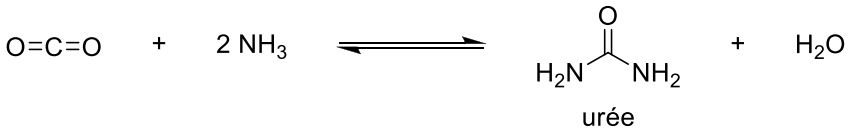

Figure IV - 4 : Réaction de formation de l'urée

En résumé, la synthèse du carbonate de glycérol a été modélisée sur SimaPro 8.0 selon le schéma présenté Figure IV-5.

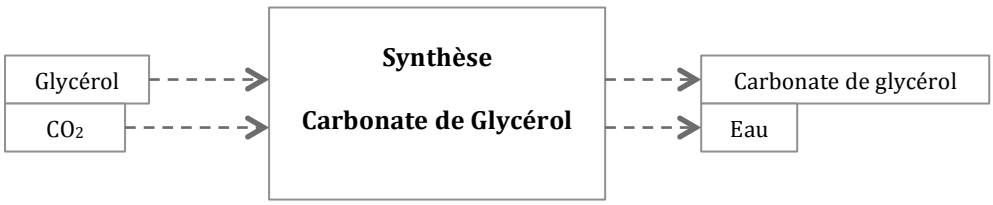

Figure IV - 5 : Modélisation de la synthèse du carbonate de glycérol

L'ammoniac (NH_3) n'a pas été pris en compte lors de la modélisation de la synthèse du carbonate de glycérol : en effet, 2 moles sont utilisées en tant que réactifs pour la formation de l'urée et 2 moles sont libérées lors de la réaction présentée à la Figure IV-3.

Diméthyl carbonate : la modélisation a été basée selon le schéma réactionnel décrit par Murugan et Bajaj (2010) et présenté à la Figure IV-6.

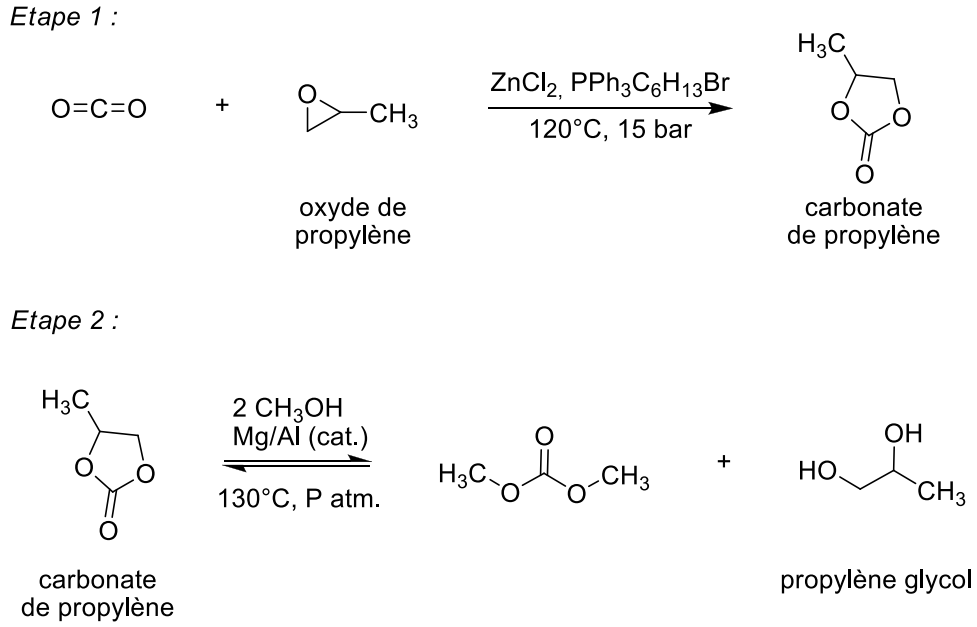

Figure IV - 6 : Réaction de formation du diméthyl carbonate (adapté de Murugan et Bajaj, 2010)

Lors de la modélisation de la réaction de formation du diméthyl carbonate, le propylène glycol formé a été décrit sous SimaPro 8.0 comme produit évité et ainsi une valorisation peut alors être envisagée.

2.3. Analyse de la qualité des données

La qualité des données doit être estimée de manière claire afin de garantir la valeur et la crédibilité des données de l'Analyse de Cycle de Vie. Dans cette étude, toutes les données ne sont pas d'une précision équivalente et une incertitude existe pour chacune d'elles. Il est donc essentiel de pouvoir évaluer cette incertitude qui pourrait avoir un impact sur l'interprétation des résultats.

Pour cela, nous avons quantifié les incertitudes pour tous les intrants et sortants du procédé de manière individuelle en utilisant des indicateurs de qualité développés par Weidema and Wesnaes (1996), présentés au paragraphe 4.2.4.1. du Chapitre 1.

Le Tableau IV-4 résume les scores de qualité attribués à chaque catégorie de données du cycle de vie. Un score de 1 correspond au meilleur score et un score de 5 au moins bon.

Tableau IV - 4 : Scores de qualité des différentes données du cycle de vie

Source des données	Fiabilité	Exhausti-vité	Corrélation temporelle	Corrélation géographique	Corrélation technologique	Taille de l'échantillon
TERREAL	2	1	1	1	1	1
ARTERRIS	2	1	1	1	1	1
ECOBIOM	2	2	1	4	3	1
Avraamides and Fatta, 2008	1	1	1	4	3	1
Bardon Ets	4	1	1	1	1	1
LCA	1	1	1	1	1	3

A ces scores de qualité sont associés des facteurs d'incertitude qui permettent de calculer la variance avec un intervalle de confiance de 95 % des différentes catégories (Frischknecht *et al*., 2007), comme présenté au Tableau IV-5.

Tableau IV - 5 : Variances associées aux différentes données du cycle de vie

Source des données	TERREAL	ARTERRIS	ECOBIOM	Avraamides and Fatta, 2008	Bardon Ets	LCA
Variance	1,05	1,05	1,31	1,22	1,20	1,05

Le facteur d'incertitude le plus important (1,31) est associé aux données provenant du projet ECOBIOM. Cela provient en grande partie de la corrélation technologique car, même si les matériaux du processus sont sensiblement identiques, la technologie utilisée est considérée comme différente.

Les facteurs les plus faibles (1,05) sont liés aux données provenant des mesures effectuées directement au laboratoire et de celles de nos partenaires industriels TERREAL et ARTERRIS. Cela semble logique sachant que ces données sont à la base de ce projet et issues d'une moyenne effectuée sur un grand nombre d'échantillons.

3. Evaluation des impacts : résultats et interprétation

3.1. Méthode utilisée pour l'évaluation des impacts

Afin de caractériser les différents impacts environnementaux, la méthode ReCiPe v1.10 a été utilisée. Cette méthode apparaît comme parmi les plus fiables d'après les recommandations de la Commission Européenne et d'après le système de référence international des données du cycle de vie (ILCD - *International reference Life Cycle Data system*) (Commission Européenne, 2010).

Concernant la méthode ReCiPe v1.10, 17 catégories d'impacts intermédiaires sont recommandées (Tableau IV-6).

Tableau IV - 6 : Catégories d'impacts intermédiaires utilisées pour la méthode ReCiPe v1.10

Catégorie d'impacts intermédiaires	Description	Unité
Changement climatique Santé humaine **CC-H**	Emissions des gaz à effet de serre qui provoquent une hausse de température des couches atmosphériques inférieures (par exemple CO_2, CH_4, N_2O, CFC, CO, …) avec impact sur la santé humaine	kg CO_2 eq
Appauvrissement de la couche d'ozone **App-CO**	Emissions dans l'air des substances qui détruisent la couche d'ozone stratosphérique (par exemple CFC, HCFC, CCl_4, …)	kg CFC 11 eq
Toxicité humaine **Tox-H**	Emissions dans le sol, l'eau et l'air des substances qui portent (finalement) préjudice à la santé humaine (par exemple métaux lourds, dioxines, COV, NOx, SO_2, poussières fines, …)	kg 1,4-DB eq
Formation d'oxydants photochimiques **For-OP**	Emissions dans l'air des substances qui causent la production d'ozone troposphérique ou du smog (par exemple NOx, COV, CH_4, CO,…)	kg éthylène eq
Formation de particules **For-Part**	Emissions dans l'air des particules en suspension inférieures à 10 µm	kg PM10 eq
Radiation ionisante **Rad-Ion**	Radiation ionisante ou radioactive	kg ^{235}U eq
Changement climatique Ecosystèmes **CC-Eco**	Emissions des gaz à effet de serre qui provoquent une hausse de température des couches atmosphériques inférieures (par exemple CO_2, CH_4, N_2O, CFC, CO, …) avec impact sur les écosystèmes	kg CO_2 eq
Acidification terrestre **Acid-Ter**	Emissions dans l'air des substances qui provoquent de la pluie acide (par exemple NOx, SO_2, NH_3, COV, HCl, …)	kg $(SO_2)^{2-}$ eq

Tableau IV – 6 (suite) : Catégories d'impacts intermédiaires utilisées pour la méthode ReCiPe v1.10

Catégorie d'impacts intermédiaires	Description	Unité
Eutrophisation, eau douce **Eutroph-ED**	Emissions dans l'air et l'eau des substances qui provoquent un excès de substances nutritives dans les lacs, les rivières et les océans (par exemple composants de N et P)	kg $(PO_4)^{3-}$ eq
Ecotoxicité, terrestre **Ecotox-T**	Emissions dans l'eau et l'air des substances qui portent (finalement) préjudice aux espèces vivantes (par exemple métaux lourds, acides, pesticides, …)	kg 1,4-DB eq
Ecotoxicité, eau douce **Ecotox-ED**	Emissions dans l'eau et l'air des substances qui portent (finalement) préjudice aux écosystèmes (flore et faune) dans l'eau fraiche (par exemple métaux lourds, acides, pesticides, …)	kg 1,4-DB eq
Ecotoxicité, eau marine **Ecotox-EM**	Emissions dans l'eau et l'air des substances qui portent (finalement) préjudice aux écosystèmes (flore et faune) dans les eaux marines(par exemple métaux lourds, acides, pesticides, …)	kg 1,4-DB eq
Occupation des terres agricoles **Occ-TA**	L'occupation par l'homme d'une certaine surface de terre agricole pendant une certaine période pour l'agriculture et les changements du paysage ou de l'espace qui en résultent	m^2.an
Occupation des terres urbaines **Occ-TU**	L'occupation par l'homme d'une certaine surface de terre urbaine pendant une certaine période pour l'agriculture et les changements du paysage ou de l'espace qui en résultent	m^2.an
Transformation des terres naturelles **Tran-TN**	Transformation d'une certaine surface de terre	m^2
Appauvrissement des ressources en minerais **App-Mer**	Appauvrissement de l'environnement en minerais. Le calcul est réalisé en fonction des stocks restants et du taux de consommation de l'économie actuelle.	kg Fe eq
Appauvrissement des ressources fossiles **App-Fos**	Appauvrissement de l'environnement en ressources fossiles. Le calcul est réalisé en fonction des stocks restants et du taux de consommation de l'économie actuelle.	kg Sb eq

En vert sont indiquées les abréviations de ces différentes catégories d'impact utilisées pour l'évaluation environnementale.

Les catégories de dommages associées à ces impacts intermédiaires, pour la méthode ReCiPe v1.10, sont présentées au Tableau IV-7.

Tableau IV - 7 : Catégories de dommages utilisées pour la méthode ReCiPe v1.10

Catégorie de dommages	Catégories d'impacts intermédiaires pris en compte*	Unité
Dommages sur la santé humaine	CC-H, App-CO, Tox-H, For-OP, For-Part, Rad-Ion	DALY
Dommages sur les écosystèmes	CC-Eco, Acid-Ter, Eutroph-ED, Ecotox-T, Ecotox-ED, Ecotox-EM, Occ-TA, Occ-TU, Tran-TN	espèces.an
Dommages sur les ressources	App-Mer, App-Fos	$

* Avec les abréviations des catégories d'impacts intermédiaires présentées au Tableau IV-6

3.2. Comparaison générale des scénarios

La comparaison générale des scénarios représente le pourcentage relatif des scénarios sur chaque catégorie d'impacts, le scénario le plus impactant de la catégorie représentant 100 % et les autres étant calculés en fonction de lui.

La comparaison des scénarios simples et combinés suivant la méthode ReCiPe v1.10 *Endpoint* (H) est présentée à la Figure IV-7. Afin de simplifier la lecture des graphes par rapport à une caractérisation des impacts (ReCiPe v1.10 *Midpoint* (H) dont les comparaisons sont présentées à l'Annexe IV-2), l'exploitation des résultats se fait ici plutôt sur les caractérisations de dommages (santé humaine, écosystèmes et ressources).

Pour la comparaison des scénarios simples, de manière générale, la Figure IV-7-a montre que, pour les trois catégories de dommages (santé humaine, écosystèmes et ressources), les différences entre les scénarios sont très faibles, de l'ordre de 7 %. Ces faibles écarts pouvaient être déduits de la présentation de l'arbre des processus qui ne diffère d'un scénario à l'autre que sur l'étape de préparation du mélange.

Il apparaît également que le scénario DMC (argile + diméthyl carbonate) présente les dommages les plus importants pour les trois catégories. Ceci peut s'expliquer par les forts impacts générés par la production de diméthyl carbonate impliquant l'utilisation d'oxyde de propylène. Cette substance est responsable de $4{,}8.10^{-6}$ DALY pour les dommages sur la santé humaine[1] (en comparaison aux $5{,}7.10^{-5}$ DALY du procédé entier), de $2{,}06.10^{-8}$ espèces.an pour les dommages sur l'écosystème[2] (en comparaison aux

[1] *Ce dommage est exprimé en année équivalente de vie perdue ou Disability Adjusted Life Years (DALY).*

[2] *Ce dommage est exprimé en espèces.an, ce qui correspond au nombre d'espèces perdues par an au contact de la substance.*

$2{,}36.10^{-7}$ espèces.an pour le procédé entier) et 0,196 $[3] pour les dommages sur les ressources (en comparaison aux 1,37 $ pour le procédé entier).

Pour les comparaisons des scénarios combinés autour de la paille (Figure IV-7-b) ou de la farine de noyaux d'olive (Figure IV-7-c), il semblerait que l'association de la matière végétale avec le carbonate de glycérol (PB CG, PB imp CG, FNO CG, FNO imp CG) présente le plus d'impact au niveau des catégories de dommages. Ceci pourrait s'expliquer par la production du glycérol, utilisé pour la synthèse du carbonate de glycérol.

Il est toutefois important de noter que l'imprégnation préalable des matières végétales (paille ou farine de noyaux d'olive) par des adjuvants de synthèse (carbonate de glycérol ou diméthyl carbonate) n'a pas d'effet notable sur l'évaluation environnementale des différents scénarios. En effet, il n'y a pas de consommation supplémentaire de matières premières ou d'énergie par exemple.

[3] *Ce dommage est exprimé en $, c'est-à-dire en coût. En effet, une évaluation économique des ressources naturelles est réalisée ; le dommage représentant une perte ou altération de ces ressources.*

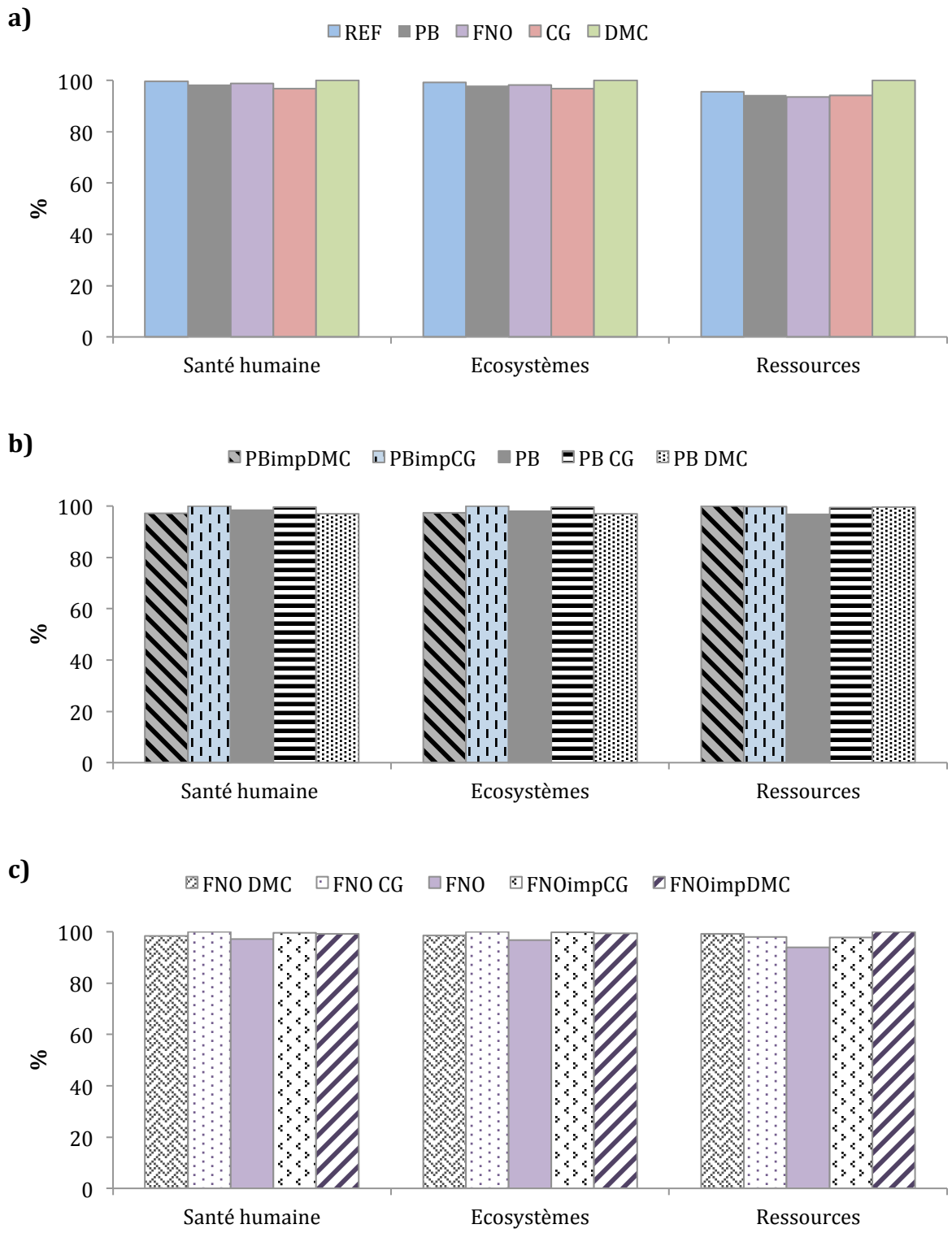

Figure IV - 7 : Comparaison des scénarios avec a) les scénarios simples, b) les scénarios PB combinés et c) les scénarios FNO combinés – Caractérisation des dommages avec ReCiPe v1.10 *Endpoint* (H)

3.3. Analyse d'incertitudes

Après avoir étudié les résultats de la comparaison entre les différents scénarios, simples ou combinés, et avoir constaté le peu d'écart entre eux de manière générale, il est indispensable de réaliser une analyse d'incertitude par l'analyse de Monte-Carlo. En effet, cette dernière pourra valider ou non les conclusions de la comparaison précédente.

Au vu du grand nombre de scénarios étudiés, seuls les résultats concernant la comparaison entre le scénario de référence (REF) et celui contenant la paille de blé (PB) sont présentés à la Figure IV-8.

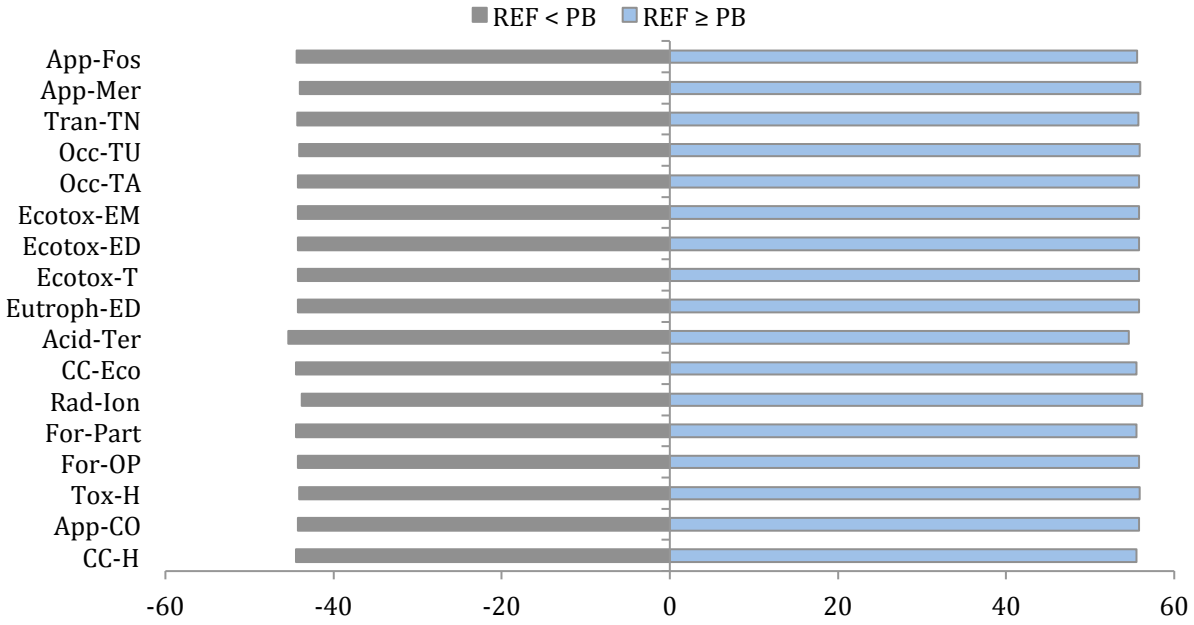

Figure IV - 8 : Analyse de Monte-Carlo sur la comparaison entre les scénarios REF et PB - Caractérisation des impacts intermédiaires avec ReCiPe v1.10 *Midpoint* (H) *

***** Avec les abréviations suivantes : **CC-H** : Changement climatique – santé humaine ; **App-CO** : Appauvrissement de la couche d'ozone ; **Tox-H** : Toxicité humaine ; **For-OP** : Formation d'oxydants photochimiques ; **For-Part** : Formation de particules ; **Rad-Ion** : Radiation ionisante ; **CC-Eco** : Changement climatique – écosystèmes ; **Acid-Ter** : Acidification terrestre ; **Eutroph-ED** : Eutrophisation – eau douce ; **Ecotox-T** : Ecotoxicité – terrestre ; **Ecotox-ED** : Ecotoxicité – eau douce ; **Ecotox-EM** : Ecotoxicité – eau marine ; **Occ-TA** : Occupation de terres agricoles ; **Occ-TU** : Occupation de terres urbaines ; **Tran-TN** : Transformation des terres naturelles ; **App-Mer** : Appauvrissement des ressources en minerais et **App-Fos** : Appauvrissement des ressources fossiles.

En comparant les scénarios REF et CG, il apparaît qu'il existe environ 55 % de chance pour que REF soit prépondérant par rapport à CG, pour toutes les catégories d'impact, ce qui n'est pas suffisamment significatif. Les résultats de l'analyse de Monte-Carlo ne permettent donc pas de privilégier un scénario par rapport à un autre.

Les mêmes conclusions ont été obtenues pour tous les autres scénarios. Il n'y a donc pas de différences significatives entre les scénarios de cette étude avec les choix méthodologiques pris en compte.

Ainsi, au niveau des différentes formulations de plaquettes produites, il n'y a pas de différences entre elles, d'un point de vue environnemental ; l'ajout d'additif végétal ou de synthèse n'induit pas une augmentation des impacts environnementaux.

3.4. Eco-conception : étude des impacts du scénario PB

Pour cette démarche d'éco-conception, il a été envisagé de se concentrer sur un scénario présentant des propriétés intéressantes d'un point de vue technique, comme présenté dans le Chapitre 3B : le scénario PB.

Les différentes étapes du procédé ont alors été décomposées afin d'identifier les postes responsables de la majorité des impacts (Figure IV-9). L'arborescence de ce scénario est détaillée en Annexe IV-3.

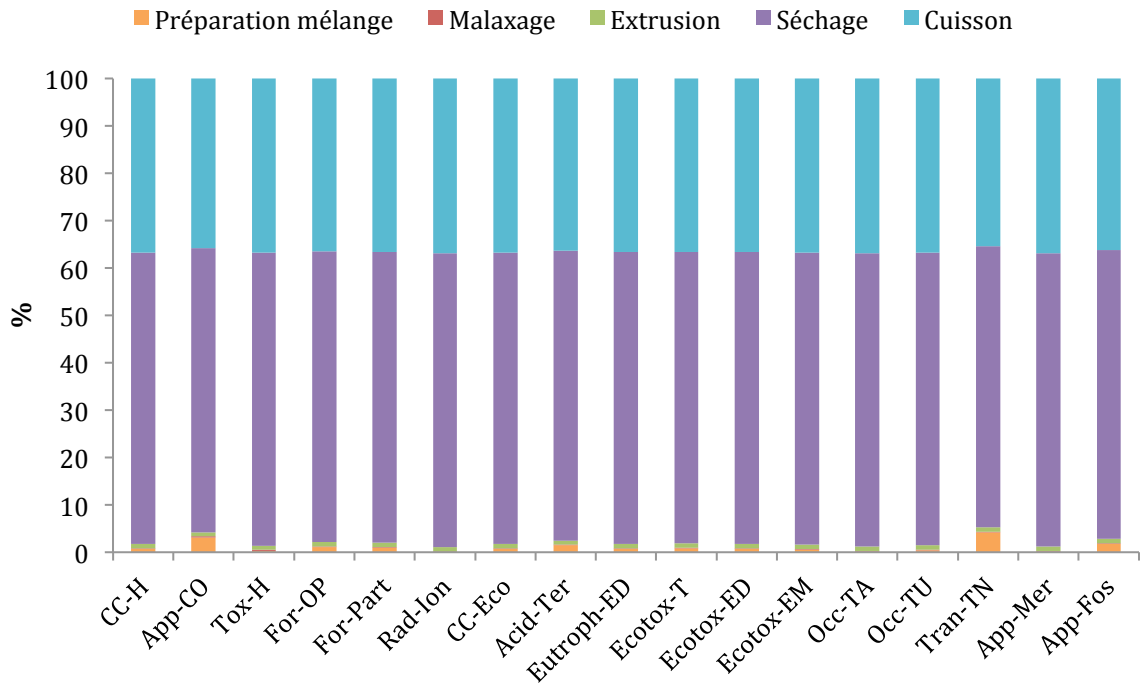

Figure IV - 9 : Evaluation des impacts du scénario PB – Caractérisation des impacts intermédiaires avec ReCiPe v1.10 *Midpoint* (H)*

* Avec les abréviations suivantes : **CC-H** : Changement climatique – santé humaine ; **App-CO** : Appauvrissement de la couche d'ozone ; **Tox-H** : Toxicité humaine ; **For-OP** : Formation d'oxydants photochimiques ; **For-Part** : Formation de particules ; **Rad-Ion** : Radiation ionisante ; **CC-Eco** : Changement climatique – écosystèmes ; **Acid-Ter** : Acidification terrestre ; **Eutroph-ED** : Eutrophisation – eau douce ; **Ecotox-T** : Ecotoxicité – terrestre ; **Ecotox-ED** : Ecotoxicité – eau douce ; **Ecotox-EM** : Ecotoxicité – eau marine ; **Occ-TA** : Occupation de terres agricoles ; **Occ-TU** : Occupation de terres urbaines ; **Tran-TN** : Transformation des terres naturelles ; **App-Mer** : Appauvrissement des ressources en minerais et **App-Fos** : Appauvrissement des ressources fossiles.

Il apparaît clairement que les postes « séchage » et « cuisson » des plaquettes sont ceux qui présentent les impacts les plus importants sur le cycle de vie (entre 94 % et 99 % pour les 17 catégories d'impacts intermédiaires). Des résultats similaires sont observés dans la littérature avec notamment les travaux de Kua and Kamath (2014) où les étapes séchage/cuisson représentent 80 % à 90 % des impacts pour les différentes catégories étudiées. Ces résultats peuvent être expliqués par la consommation importante d'électricité lors de ces deux processus, comme présenté dans l'analyse de contribution au Tableau IV-8.

Tableau IV - 8 : Analyse des contributions des processus du scénario PB – Résultats en score unique avec ReCiPe v1.10 (H) (seuil de coupure à 1%)

	Unité[4]	Total	Préparation de la matière	Malaxage	Extrusion	Séchage	Cuisson
Totalité de l'ensemble des processus	mPt	889	8,56	1,26	8,28	546	325
Electricity, medium voltage, production FR, at grid/FR S	mPt	881	8,43	1,26	8,28	546	325

En effet, les étapes « séchage » et « cuisson » ne nécessitent que l'utilisation d'électricité et les contributions sont beaucoup plus importantes pour ces deux étapes, en comparaison aux étapes de préparation de la matière, de malaxage ou même d'extrusion.

3.5. Synthèse intermédiaire

Au cours de cette ACV, les impacts environnementaux générés par les différents scénarios ont pu être étudiés.

En comparant les scénarios simples (contenant un seul agent porogène) et combinés (contenant un mélange matière végétale/adjuvant de synthèse), il a été constaté, avec les choix méthodologiques réalisés, que ces derniers présentaient des impacts sur l'environnement relativement proches. Toutefois, l'analyse de Monte Carlo ne permet pas de confirmer cet écart ; la différence entre les scénarios ne semble pas suffisamment significative.

Quels que soient les scénarios, les étapes qui présentent le plus d'impact sur l'environnement sont celles de séchage et de cuisson. Ces deux étapes étant les plus

[4] *Les résultats en score unique sont exprimés en millipoints (mPt). La valeur correspond à la charge environnementale totale. Elle est établie selon le consensus que plus le chiffre est élevé, plus l'impact sur l'environnement est important.*

longues (72 heures pour le séchage et 12 heures pour la cuisson), elles sont responsables d'une importante consommation énergétique.

Il reste néanmoins intéressant de tester la validité de ces résultats face à différents critères. Une analyse de sensibilité a alors été réalisée et porte sur les points suivants :

- l'**unité fonctionnelle** choisie initialement ; en effet, dans le cadre de notre ACV, les propriétés techniques du produit obtenu ne sont pas identiques suivant les scénarios étudiés. La sensibilité liée au choix de l'unité fonctionnelle est donc un paramètre fondamental,
- la **méthode d'évaluation** employée afin de vérifier que l'utilisation de la méthode ReCiPe v1.10 (H) ne conduit pas à des conclusions qui auraient été complètement différentes avec d'autres méthodes de calcul,
- les **hypothèses initiales** avec notamment le souci des allocations et des données d'entrées. Pour simplifier l'étude initiale, certaines hypothèses ont été posées mais les choix faits ne sont pas forcément sans effet sur les résultats obtenus. Il est donc nécessaire d'étudier ces différents points.

4. Etude de sensibilité

4.1. Sensibilité à l'unité fonctionnelle choisie

L'unité fonctionnelle choisie lors de la définition des objectifs et du champ de l'étude considère la production d'1 m^2 de produit avec une épaisseur de 2 cm. Cette unité fonctionnelle basée sur un volume de production défini ne tenait pas compte des propriétés intrinsèques du matériau et notamment de son pouvoir isolant. Il apparaît alors indispensable d'observer la sensibilité de l'analyse à cette propriété d'isolation. Pour cela, l'unité fonctionnelle a été modifiée comme suit :

Produire 1 m^2 de plaquettes porosées avec une résistance thermique de $3{,}5.10^{-2}$ m^2.K/W

Cette résistance thermique correspond au scénario de référence (mélange argileux sans additif) avec une épaisseur de 2 cm.

Il est donc nécessaire pour chaque scénario de calculer l'épaisseur de plaquette nécessaire pour obtenir 1 m^2 d'échantillon avec une résistance thermique d'une valeur de $3{,}5.10^{-2}$ m^2.K/W, en utilisant l'équation suivante :

$$\mathbf{e} = \mathbf{R} \times \boldsymbol{\lambda} \times \mathbf{100}$$

Avec **e** l'épaisseur de l'échantillon (cm), **R** la résistance thermique de l'échantillon (d'une valeur de $3{,}5.10^{-2}$ m^2.K/W) et **λ** la conductivité thermique de l'échantillon (W/m.K).

D'après la détermination des flux de référence avec l'utilisation de la première unité fonctionnelle (paragraphe 3.2.2.5. de ce chapitre), le flux pour REF, sans additif, était égal à 3,45. Ceci correspond au nombre de batch nécessaire avec les contraintes technologiques pour préparer le volume souhaité de plaquettes porosées.

Cette valeur pour le flux REF est conservée dans cette partie, les autres flux de référence pour les autres scénarios étant simplement calculés à partir de cette valeur selon l'équation suivante :

$$\mathbf{Flux_i} = \frac{\mathbf{e_i}}{\mathbf{e_{REF}}} \times \mathbf{Flux_{REF}}$$

Avec $\mathbf{Flux_i}$ le flux de référence du scénario i, $\mathbf{e_i}$ l'épaisseur de l'échantillon du scénario i (cm), $\mathbf{e_{REF}}$ l'épaisseur de l'échantillon du scénario REF (cm) et $\mathbf{Flux_{REF}}$ le flux de référence du scénario REF (égal à 3,45).

Les caractéristiques des différents scénarios ainsi que les flux de référence associés sont présentés au Tableau IV-9.

Tableau IV - 9 : Caractéristiques et flux de référence associés aux différents scénarios simples - analyse de sensibilité de l'unité fonctionnelle

	REF	**PB**	**FNO**	**CG**	**DMC**
λ (W/m.K)	0,57	0,53	0,46	0,53	0,47
e (cm)	2,00	1,86	1,61	1,86	1,65
Flux de référence	3,45	3,21	2,78	3,21	2,84

La comparaison des différents scénarios simples, suivant cette nouvelle unité fonctionnelle, est présentée à la Figure IV-10 avec la caractérisation des impacts intermédiaires et à la Figure IV-11 avec la caractérisation des dommages.

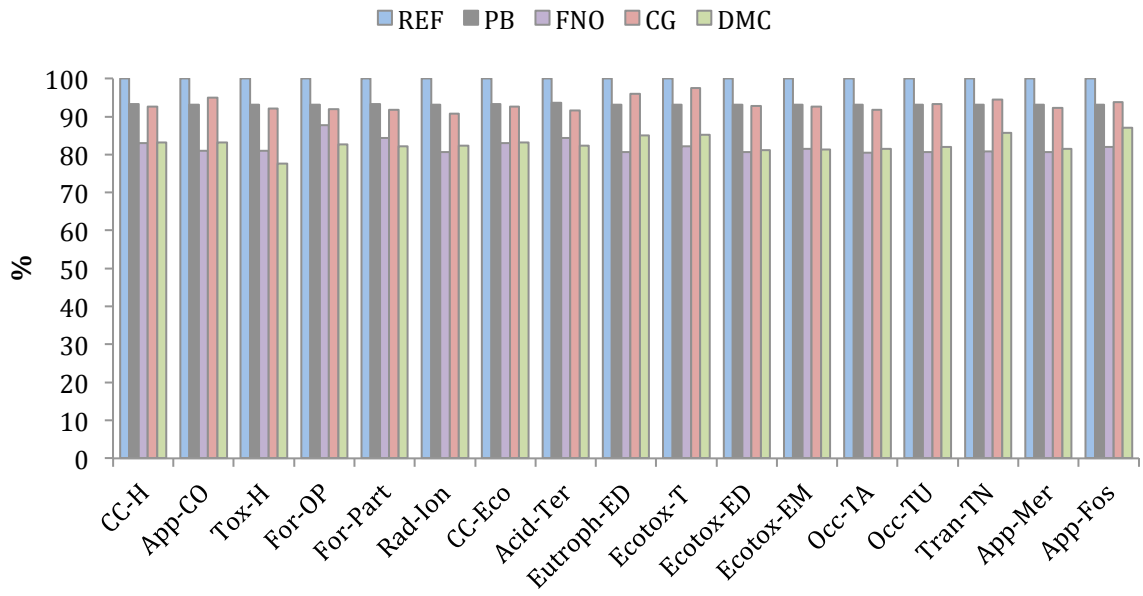

Figure IV - 10 : Comparaison des scénarios simples pour une résistance thermique égale - Caractérisation des impacts intermédiaires avec ReCiPe v1.10 *Midpoint* (H)*

***** Avec les abréviations suivantes : **CC-H** : Changement climatique – santé humaine ; **App-CO** : Appauvrissement de la couche d'ozone ; **Tox-H** : Toxicité humaine ; **For-OP** : Formation d'oxydants photochimiques ; **For-Part** : Formation de particules ; **Rad-Ion** : Radiation ionisante ; **CC-Eco** : Changement climatique – écosystèmes ; **Acid-Ter** : Acidification terrestre ; **Eutroph-ED** : Eutrophisation – eau douce ; **Ecotox-T** : Ecotoxicité – terrestre ; **Ecotox-ED** : Ecotoxicité – eau douce ; **Ecotox-EM** : Ecotoxicité – eau marine ; **Occ-TA** : Occupation de terres agricoles ; **Occ-TU** : Occupation de terres urbaines ; **Tran-TN** : Transformation des terres naturelles ; **App-Mer** : Appauvrissement des ressources en minerais et **App-Fos** : Appauvrissement des ressources fossiles.

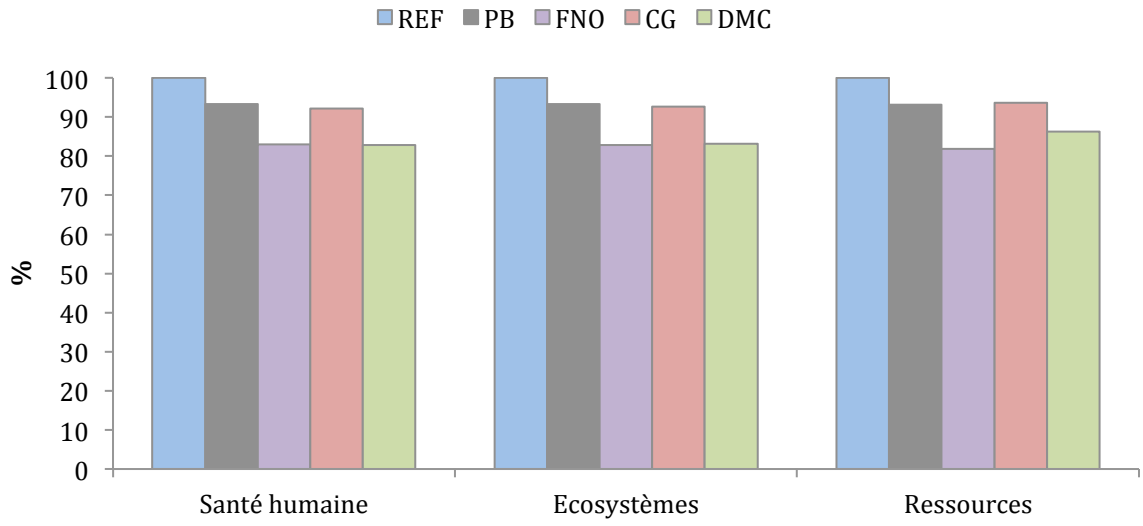

Figure IV - 11 : Comparaison des scénarios simples pour une résistance thermique égale - Caractérisation des dommages avec ReCiPe v1.10 *Endpoint* (H)

Il apparaît clairement que les résultats changent suivant l'unité fonctionnelle choisie. En effet, ici le scénario REF présente les impacts maximums sur les trois catégories de dommages (santé humaine, écosystèmes et ressources) avec un écart aux autres scénarios compris entre 6 et 18 %.

L'incorporation d'agents porosants, qu'ils soient de nature végétale ou de synthèse, contribue à une amélioration des impacts environnementaux, pour toutes les catégories de dommages. Dans le cadre de cette étude, le scénario FNO contenant 2 %m de farine de noyaux d'olive, semble être celui présentant le moins d'impacts sur l'environnement.

Une analyse d'incertitude grâce à l'analyse de Monte-Carlo est présentée à la Figure IV-12, pour valider ou non les conclusions de la comparaison des scénarios pour une résistance thermique égale. Les différents scénarios PB, FNO, DMC et CG ont été comparés au scénario REF.

La comparaison des scénarios deux à deux fait apparaître que le scénario REF semble avoir une probabilité d'occurrence plus importante que les autres (PB, FNO, CG ou DMC), c'est-à-dire qu'il existe plus de chance pour que le scénario REF engendre plus d'impacts sur l'environnement que les autres.

La différence entre ces probabilités n'est cependant pas forcément très significative. En effet, pour la comparaison du scénario REF avec le scénario PB, il existe environ 65 % de chance pour que REF soit prépondérant devant PB ; de même pour la comparaison entre les scénarios REF et CG où le scénario REF a une probabilité d'occurrence comprise entre 56 % pour l'impact « Ecotoxité – terrestre » et 78 % pour l'impact « Radiation ionisante ».

En ce qui concerne la comparaison entre les scénarios REF et FNO ou entre REF et DMC, l'ensemble des impacts intermédiaires présente une différence entre les scénarios qui

est significative : entre 81 % et 92 % pour le scénario REF comparé à FNO et entre 88 % et 98 % pour le scénario REF comparé à DMC.

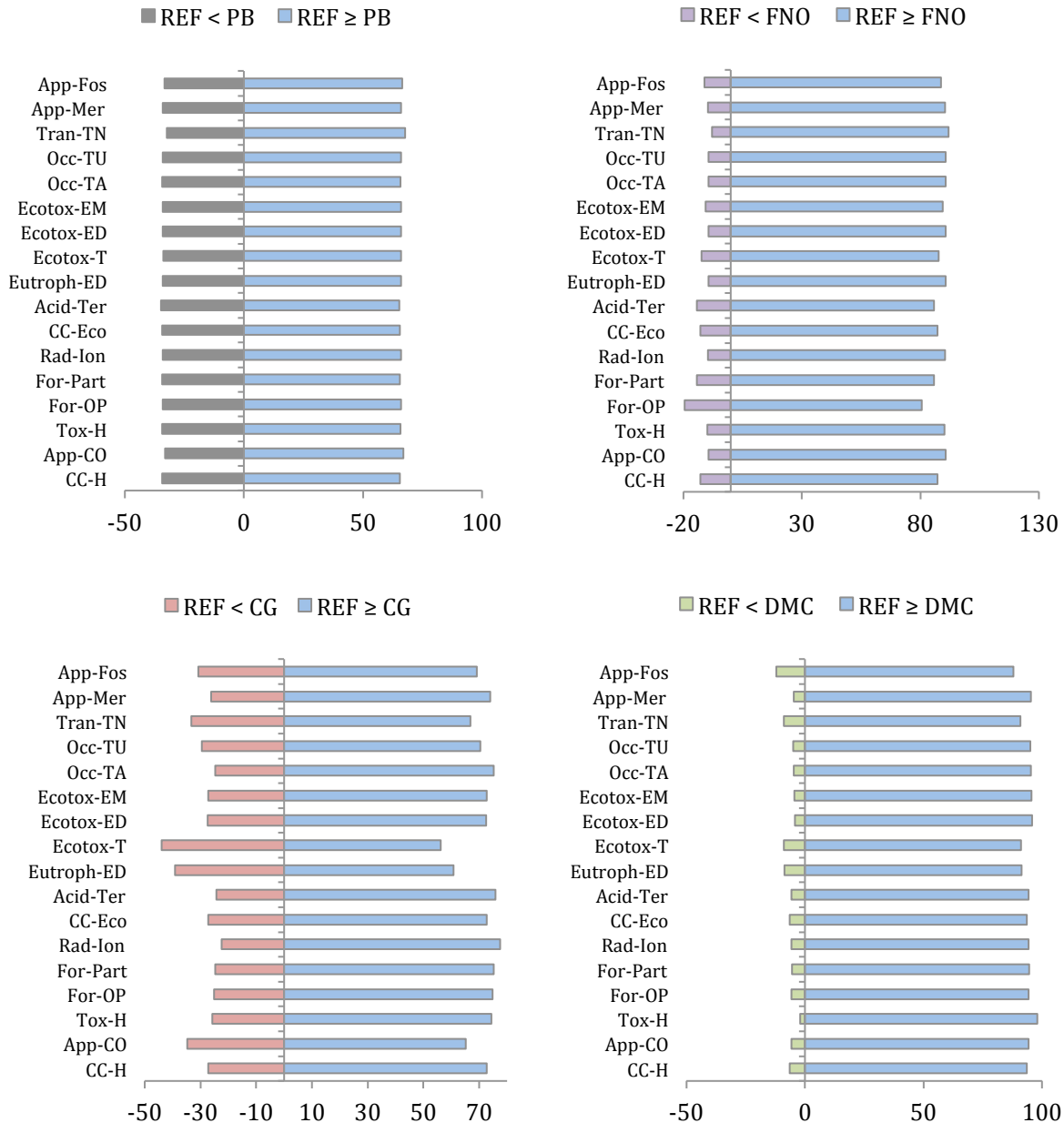

Figure IV - 12 : Analyse de Monte-Carlo sur la comparaison entre les différents scénarios par rapport à REF pour une résistance thermique égale - Caractérisation des impacts intermédiaires avec ReCiPe v1.10 *Midpoint* (H) *

* Avec les abréviations suivantes : **CC-H** : Changement climatique – santé humaine ; **App-CO** : Appauvrissement de la couche d'ozone ; **Tox-H** : Toxicité humaine ; **For-OP** : Formation d'oxydants photochimiques ; **For-Part** : Formation de particules ; **Rad-Ion** : Radiation ionisante ; **CC-Eco** : Changement climatique – écosystèmes ; **Acid-Ter** : Acidification terrestre ; **Eutroph-ED** : Eutrophisation – eau douce ; **Ecotox-T** : Ecotoxicité – terrestre ; **Ecotox-ED** : Ecotoxicité – eau douce ; **Ecotox-EM** : Ecotoxicité – eau marine ; **Occ-TA** : Occupation de terres agricoles ; **Occ-TU** : Occupation de terres urbaines ; **Tran-TN** : Transformation des terres naturelles ; **App-Mer** : Appauvrissement des ressources en minerais et **App-Fos** : Appauvrissement des ressources fossiles.

Cette analyse d'incertitude nous confirme bien la validité des différences observées entre les scénarios, comme présenté à la Figure IV-12. L'ajout de porosants dans la matrice argileuse conduit bien à une diminution de l'impact environnemental pour le produit de terre cuite formé.

4.2. Sensibilité à la méthode d'évaluation employée

Dans la première partie de cette étude, les résultats sont exprimés en utilisant la méthode d'évaluation ReCiPe v1.10 (H). Il convient cependant de s'assurer que les conclusions obtenues ne dépendent pas de la méthode d'évaluation employée.

Pour cela, deux autres méthodes d'évaluation ont été utilisées et les résultats comparés à ceux obtenus précédemment, pour l'unité fonctionnelle présentée au paragraphe 3.5.1 : **ILCD 2011 *Midpoint* v1.03** et **IMPACT 2002+** (Figure IV-13 et Figure IV-14 respectivement).

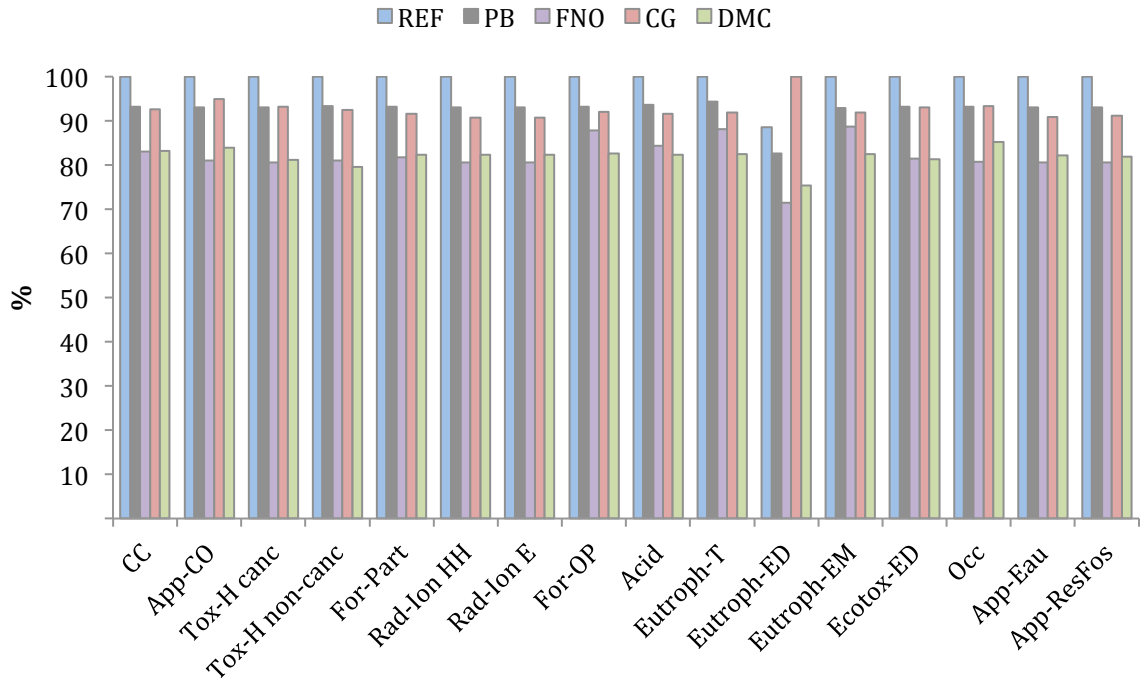

Figure IV - 13 : Comparaison des scénarios simples pour une résistance thermique égale - Caractérisation des impacts intermédiaires avec ILCD 2011 *Midpoint* v1.03*

***** Avec les abréviations suivantes : **CC** : Changement climatique ; **App-CO** : Appauvrissement de la couche d'ozone ; **Tox-H canc** : Toxicité humaine, effets cancérigènes ; **Tox-H non-canc** : Toxicité humaine, effets non cancérigènes ; **For-Part** : Formation de particules ; **Rad-Ion HH** : Radiation ionisante – santé humaine ; **Rad-Ion E** : Radiation ionisante – écosystèmes ; **For-OP** : Formation d'oxydants photochimiques ; **Acid** : Acidification ; **Eutroph-T** : Eutrophisation, terrestre ; **Eutroph-ED** : Eutrophisation, eau douce ; **Eutroph-EM** : Eutrophisation, eau marine ; **Ecotox-ED** : Ecotoxicité, eau douce ; **Occ** : Occupation des sols ; **App-Eau** : Appauvrissement des ressources en eau ; **App-ResFos** : Appauvrissement des ressources minérales, fossiles et renouvelables.

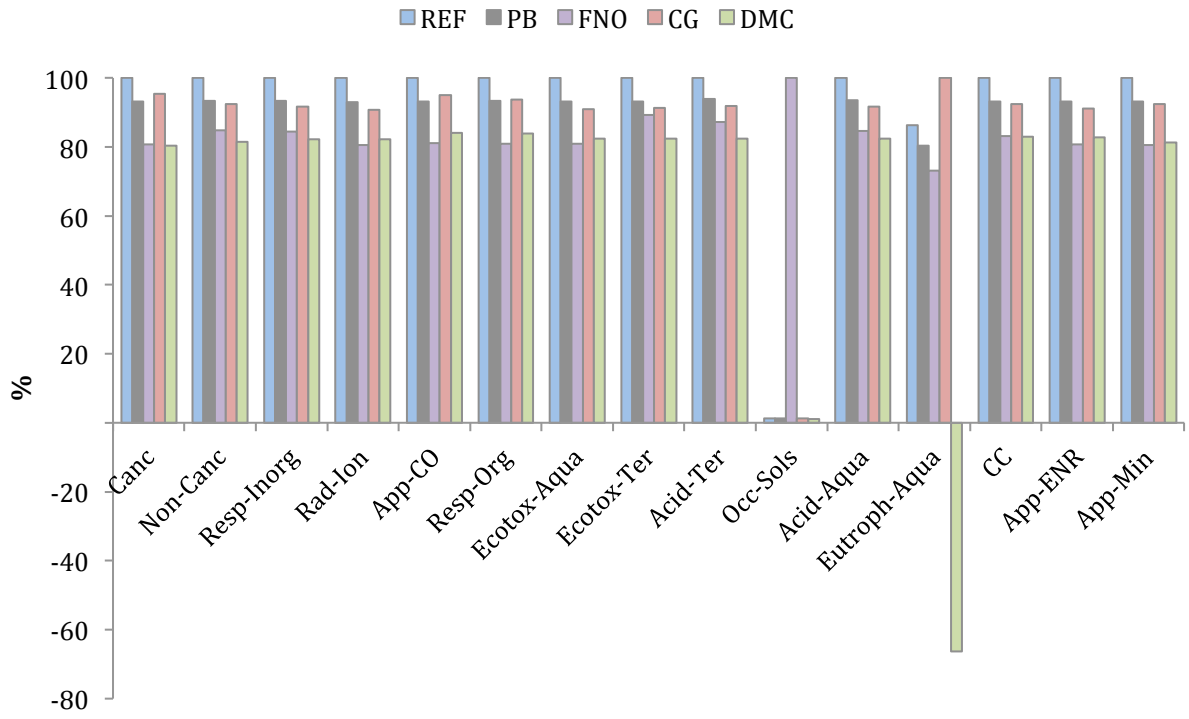

Figure IV - 14 : Comparaison des scénarios simples – Caractérisation des impacts intermédiaires avec IMPACT 2002 +*

***** Avec les abréviations suivantes : **Canc** : Effets cancérigènes ; **Non-Canc** : Effets non-cancérigènes ; **Resp-Inorg** : Effets respiratoires inorganiques ; **App-CO** : Appauvrissement de la couche d'ozone ; **Resp-Org** : Effets respiratoires organiques ; **Ecotox-Aqua** : Ecotoxicité aquatique ; **Ecotox-Ter** : Ecotoxicité terrestre ; **Acid-Ter** : Acidification terrestre ; **Occ-Sols** : Occupation des sols ; **Acid-Aqua** : Acidification aquatique ; **Eutroph-Aqua** : Eutrophisation aquatique ; **CC** : Changement climatique ; **App-ENR** : Appauvrissement en énergies non-renouvelables ; **App-Min** : Appauvrissement en minerais.

Il est, tout d'abord, à noter que certains impacts ne peuvent pas être comparés puisqu'ils n'apparaissent que dans une seule méthode, avec notamment la transformation des terres naturelles (Tran-TN) qui n'apparaît que dans ReCiPe, l'appauvrissement en eau (App-Eau) que dans ILCD *Midpoint* ou encore l'acidification aquatique (Acid-Aqua) présente uniquement dans IMPACT 2002+.

Quelques différences peuvent être observées entre les différentes méthodes d'évalutation, avec notamment sur les impacts d'eutrophisation de l'eau douce (Eutroph-ED pour la méthode ILCD 2011 ou Eutroph-Aqua dans IMPACT 2002+) ou d'occupation des sols (Occ-Sols dans IMPACT 2002+).

En effet, pour l'impact Eutroph-ED, le scénario CG est très largement prépondérant par rapport aux autres avec un écart de 15 à 20 % par rapport aux quatre autres scénarios lors de l'utilisation de la méthode ILCD (Figure IV-13). Au contraire lors de l'utilisation de ReCiPe (Figure IV-10), le scénario REF est le plus impactant, avec également un écart de 15 à 20 % aux autres scénarios.

De même, pour l'occupation des sols, le scénario FNO est prépondérant pour la méthode IMPACT 2002+ (Figure IV-14) avec un écart de plus de 98 % aux autres scénarios du fait

de l'impact du noyau d'olive utilisé dans la préparation des échantillons. En effet, cette différence peut être attribuée à la contribution du noyau d'olive qui n'est pas prise en compte dans les deux autres méthodes testées (15,3 m^2org.arable avec l'utilisation d'IMPACT 2002+). Au niveau des autres méthodes d'évaluation des impacts, le scénario REF est celui présentant le plus d'impacts sur cette occupation des sols.

Pour la majorité des catégories d'impact, les tendances sont quand même similaires d'une méthode à l'autre, avec le scénario REF possédant les impacts les plus importants sur l'environnement. On constate alors toujours que l'incorporation de matières végétales ou d'agents de synthèse contribue à une amélioration des impacts sur l'environnement des produits de terre cuite.

4.3. Sensibilité à l'allocation associée à la matière végétale

Dans les scénarios où la farine de noyaux d'olive intervient (FNO, FNO CG, FNOimpCG, FNO DMC et FNOimpDMC), l'opération unitaire liée à la production de la matière végétale fait apparaître une séparation au niveau de l'olive avec, d'un côté, le noyau et de l'autre, la pulpe. Lors de cette première étude, nous avions pris le parti d'utiliser une allocation massique pour l'attribution des impacts de chacun de ces coproduits, avec 76 % pour la pulpe et 24 % pour le noyau. Or, ce choix arbitraire, bien que pertinent, peut potentiellement influencer les conclusions de cette étude.

Il est donc important d'analyser les résultats selon d'autres modes d'allocation tout aussi pertinents (Figure IV-15), en comparaison à l'allocation massique servant de référence :

- Allocation économique : 95 % pour la pulpe et 5 % pour le noyau (AFIDOL, 2010)
- Allocation calorifique : 25 % pour la pulpe et 75 % pour le noyau (Chouchene, 2010).

On peut constater que le type d'allocation n'a qu'un faible impact, inférieur à 5%, pour 10 impacts sur 17 et pour les autres impacts entre 7 % et 20 %.

Toutefois, l'allocation calorifique n'est probablement pas la plus représentative de la réalité économique. En effet, le noyau est actuellement considéré comme un déchet de l'industrie oléicole ; il n'est pas envisagé que l'olive soit cultivée, prioritairement, pour son noyau et ses propriétés calorifiques.

En conclusion, le choix initial au niveau de l'allocation de la matière végétale ne conditionne pas les résultats globaux obtenus.

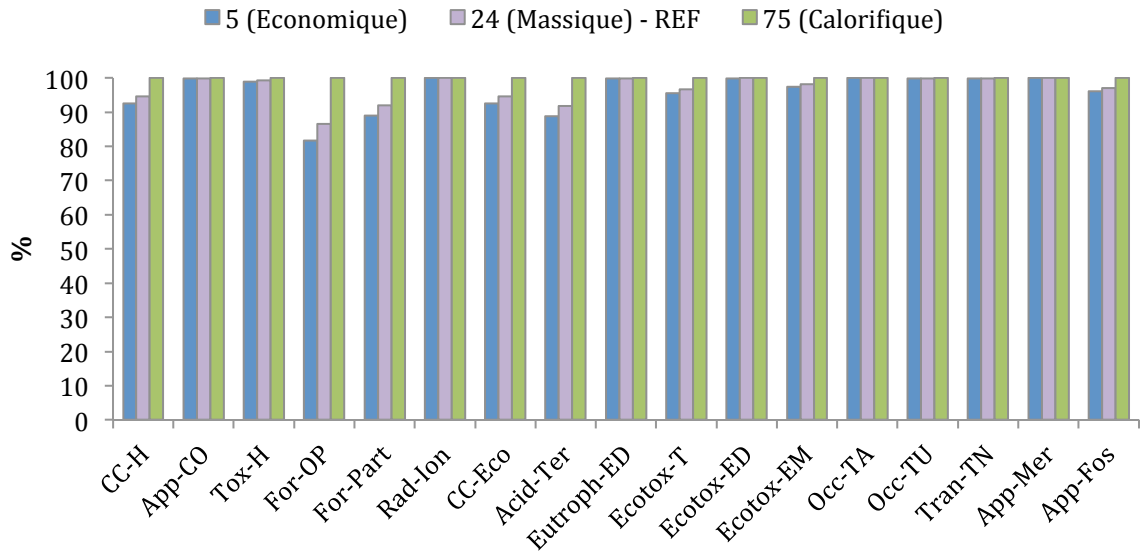

Figure IV - 15 : Comparaison du scénario FNO sous les différentes allocations (économique, massique et calorifique) - Caractérisation des impacts intermédiaires avec ReCiPe v1.10 *Midpoint* (H) *

***** Avec les abréviations suivantes : **CC-H** : Changement climatique – santé humaine ; **App-CO** : Appauvrissement de la couche d'ozone ; **Tox-H** : Toxicité humaine ; **For-OP** : Formation d'oxydants photochimiques ; **For-Part** : Formation de particules ; **Rad-Ion** : Radiation ionisante ; **CC-Eco** : Changement climatique – écosystèmes ; **Acid-Ter** : Acidification terrestre ; **Eutroph-ED** : Eutrophisation – eau douce ; **Ecotox-T** : Ecotoxicité – terrestre ; **Ecotox-ED** : Ecotoxicité – eau douce ; **Ecotox-EM** : Ecotoxicité – eau marine ; **Occ-TA** : Occupation de terres agricoles ; **Occ-TU** : Occupation de terres urbaines ; **Tran-TN** : Transformation des terres naturelles ; **App-Mer** : Appauvrissement des ressources en minerais et **App-Fos** : Appauvrissement des ressources fossiles.

5. Synthèse

Au cours de cette Analyse de Cycle de Vie, les plaquettes de terre cuite élaborées au Chapitre 3B ont été étudiées et deux types de scénarios ont été envisagés : les « simples », contenant un seul agent porogène et les « combinés » contenant un mélange agent végétal et agent de synthèse.

Si l'on se concentre sur l'impact environnemental du produit, en utilisant la première unité fonctionnelle volumique, il n'est pas possible de dégager, de façon certaine, un scénario par rapport à la formulation de référence, sans additif. En effet, l'analyse de Monte Carlo a démontré qu'aucune différence significative entre eux n'est observable.

En revanche, l'utilisation d'une seconde unité fonctionnelle, prenant en compte les propriétés isolantes du produit, montre des résultats plus proches de la réalité. Il apparaît alors clairement que les scénarios à base d'additif présente une diminution des impacts avec en moyenne 15 à 20 % d'écart au scénario de référence. Les produits que nous avons développés au Chapitre 3B, avec ajout d'agents porogènes végétal ou de synthèse, présentent donc une amélioration au niveau de ces impacts environnementaux.

Nous avons pu également démontrer que la majeure partie des impacts pour les différents scénarios provient de la consommation énergétique lors des phases de séchage et de cuisson, comme il a pu également être observé dans la littérature (Koroneos and Dompros, 2007; Kua and Kamath, 2014; Kumbhar et al., 2014). Ces phases étant identiques pour tous les scénarios étudiés, les autres modifications (quantité d'adjuvant ou d'eau incorporée par exemple) n'ont qu'un impact minime.

Cette étude a pu également mettre en avant quelques points au niveau méthodologique :

- Le choix de l'unité fonctionnelle est important car il peut modifier complètement les conclusions de l'étude et donc altérer la comparabilité des différents scénarios. Ainsi, en utilisant une unité fonctionnelle avec une résistance thermique égale pour chaque échantillon, le scénario de référence, sans adjuvant, apparaît clairement comme celui présentant le plus d'impacts sur l'environnement ;

- La méthode d'évaluation des impacts est un élément clé et il est nécessaire de toujours bien comparer les conclusions avec différentes méthodes de calcul éprouvées.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de thèse avait pour objectif de développer de nouvelles briques de terre cuite à haute performance thermique et mécanique, à base d'agents porogènes biosourcés. Le nouveau procédé mis en place permettait à la fois une amélioration des performances du matériau en prévision des futures règlementations thermiques notamment, mais également d'envisager une nouvelle voie de valorisation de co-produits agricoles de notre partenaire industriel, la coopérative ARTERRIS.

Les différentes formulations porosées décrites dans la littérature ont été étudiées. Elles contiennent divers agents porogènes issus de ressources renouvelables ou minérales. Il est alors apparu que des compromis entre les résultats obtenus en conductivité thermique et en résistance mécanique doivent être faits afin d'assurer le développement d'un produit de qualité avec de bonnes performances thermiques et mécaniques.

En effet, l'incorporation de particules végétales ou minérales dans la matrice argileuse conduit à la formation d'une nouvelle porosité due à la décomposition de ces dernières sous l'effet de la température. Cette augmentation de la porosité est cependant responsable de la fragilisation du matériau, directement corrélé à son allègement. Malgré cet affaiblissement des propriétés mécaniques, le pouvoir isolant du matériau est, quant à lui, amélioré. En effet, les performances thermiques sont grandement liées à la densité du produit, mais également à sa microstructure, avec la taille des pores formés ainsi que leur répartition.

Dans ce cadre, le but du projet BIOCLAY était d'incorporer des co-produits agricoles issus des récoltes de notre partenaire ARTERRIS ; ces produits ont en effet un faible coût, une grande disponibilité et ne sont pas en concurrence avec la filière alimentaire.

Le tourteau de tournesol et la paille de blé ont alors été sélectionnés et préparés en vue d'une incorporation dans des formulations argileuses, par broyage puis tamisage. Une autre matière végétale, de granulométrie beaucoup plus fine d'environ 100 µm, a également été testée : la farine de noyaux d'olive.

Ces biomasses ont été caractérisées selon différents paramètres physico-chimiques (composition chimique et analyse thermogravimétrique) et physiques (observation des particules, granulométrie, densité, affinité à l'eau et comportement thermique).

Des différences notables ont pu être observées entre les différentes matières :

- au niveau des compositions chimiques, la paille de blé et la farine de noyaux d'olive sont très riches en fibres (80 à 90 %) alors que le tourteau de tournesol est plutôt une matière protéique (environ 30 % de protéines),

- les particules présentent des formes complètement différentes : régulières et rectangulaires pour la paille de blé et irrégulières et sphériques pour les deux autres (tourteau de tournesol et farine de noyaux d'olive),

- au niveau des comportements en présence d'eau : le tourteau de tournesol présente en effet une affinité importante démontrée par une sorption de vapeur importante et rapide ainsi qu'un fort taux de gonflement. Au contraire, la paille de blé semble être légèrement hydrophobe du fait de sa couche de cire protectrice,

- la décomposition thermique des matières végétales suit différentes vitesses avec notamment la paille de blé qui semble se dégrader de manière plus rapide que les deux autres matières avec une décomposition maximale atteinte aux alentours de 570 °C.

Les matières végétales, ainsi caractérisées, ont alors été incorporées aux formulations argileuses lors de premiers essais d'extrusion réalisés au CRED (TERREAL).

La faisabilité de l'utilisation de ces co-produits comme agents porogènes a pu être démontrée. Toutefois, dès les premiers essais, des défauts de plasticité en extrusion ont pu être constatés, la matière végétale jouant un rôle d'inerte au même titre que le sable initialement contenu dans le mélange argileux.

Le taux de sable a été optimisé ainsi que les différents paramètres inhérents à l'utilisation de la biomasse dans les formulations tels que sa nature, sa granulométrie ou encore son taux d'incorporation. Le tourteau de tournesol a alors rapidement été mis de côté du fait de son important gonflement perturbant le séchage du matériau.

Il a été observé que l'incorporation de particules larges, dans notre cas celles de granulométrie supérieure à 1 mm, améliore les propriétés thermiques du matériau au détriment des propriétés mécaniques. A l'inverse, les particules plus fines, de granulométrie inférieure à 0,5 mm, permettent un maintien de la résistance mécanique mais sans grande augmentation du pouvoir isolant du matériau. Un compromis entre performances thermiques et mécaniques a donc été réalisé.

Deux formulations optimales ont été préparées :

- la première contenant 3 %m de paille de blé de granulométrie inférieure à 0,5 mm, avec une réduction du taux de sable à 10 %m ; cette formulation aboutit à des produits présentant :
    - un taux de porosité de 32 %, soit une augmentation de 25 % par rapport à la référence sans additif,
    - une conductivité thermique de 0,45 W/m.K, soit une diminution de 15 % par rapport à la référence,
    - une résistance en flexion de 12,4 MPa, soit une diminution de 4 % par rapport à la référence;

- la seconde contenant 5 %m de farine de noyaux d'olive, avec une réduction du taux de sable à 10 %m ; cette formulation aboutit à des produits présentant :

- un taux de porosité de 34,4 %, soit une augmentation de 32 % par rapport à la référence,
- une conductivité thermique de 0,45 W/m.K, soit une diminution de 15 % par rapport à la référence,
- une résistance en flexion de 11 MPa, soit une diminution de 15 % par rapport à la référence.

Ces deux formulations optimisées, alliant à la fois performances thermiques et mécaniques, présentent une porosité constituée de macropores d'environ 50 µm de diamètre, observés au microscope électronique à balayage. Cette taille de pores semble relativement importante pour permettre une diminution maximale de la conductivité thermique du produit. Ainsi, afin de continuer à améliorer le pouvoir isolant du matériau, les matières végétales ont été modifiées afin qu'une quantité plus importante de gaz soit libérée lors de leur décomposition thermique, aboutissant ainsi à la création de pores idéalement plus nombreux et de plus petite taille.

Pour ce faire, la modification des matières végétales par introduction de fonctions carbonates ou esters a été étudiée. La matière végétale a été soit directement imprégnée par des solutions carbonatées (telles que du carbonate de glycérol ou du diméthyl carbonate), soit greffée avec de nouvelles fonctions carbonates (notamment grâce à l'utilisation d'éthyl chloroformate) ou esters (à travers l'utilisation d'un mélange anhydride acétique/acide oléique).

Les matières modifiées ont toutes été chimiquement caractérisées, par spectrométrie infra-rouge ou résonance magnétique nucléaire dans le but de déterminer notamment le taux de greffage des nouvelles fonctions. Leurs propriétés physiques ont aussi été déterminées grâce à la mesure de leur affinité avec l'eau et de leur comportement thermique.

En effet, dans l'idéal, les nouvelles matières végétales modifiées devaient avoir une affinité à l'eau plus faible, voire une légère hydrophobicité, dans le but de diminuer les défauts de plasticité lors de leur ajout dans les formulations argileuses. De plus, il est essentiel que ces biomasses fonctionnalisées présentent une perte de masse par combustion plus importante, en comparaison à une matière brute non modifiée, afin d'espérer obtenir la formation d'une nouvelle porosité lors de leur décomposition thermique durant le procédé de fabrication de la brique, dans laquelle elles seront incorporées.

En ce qui concerne la modification des biomasses par imprégnation, c'est-à-dire par mise en contact direct de la matière végétale avec une solution carbonatée, les carbonates semblent s'adsorber uniquement à la surface de la matière. Ils peuvent toutefois contribuer à une augmentation de la porosité. Cependant il sera difficile de prédire la propagation souhaitée de cette porosité, les carbonates n'étant pas liés par des liaisons fortes à la matière même.

Concernant la modification par greffage, le problème s'est avéré plus complexe du fait de la structure même de la matière végétale. Après avoir travaillé sur un modèle cellulose (la matière végétale étant essentiellement composée de cellulose) et optimisé les différents paramètres réactionnels de carbonatation jusqu'à obtenir un degré de substitution maximal, le transfert de la réactivité à la matière végétale n'a pas conduit aux résultats escomptés. En effet, aucune fonction carbonate n'a été détectée malgré l'utilisation des conditions opératoires optimales. Une autre voie de synthèse, avec le greffage de fonctions esters, nous a permis d'obtenir des matières végétales modifiées chimiquement avec une légère hydrophobicité et une perte de masse, sous l'effet de la température, plus importante.

Ces matières végétales ainsi modifiées, par imprégnation ou greffage, ont ensuite été incorporées aux formulations argileuses et comparées aux échantillons ne contenant qu'un seul agent porogène, végétal ou de synthèse.

L'incorporation d'agent porogène seul, qu'il soit végétal ou de synthèse, contribue bien à une augmentation de la porosité liée à une augmentation du pouvoir isolant ainsi qu'à une fragilisation du matériau. L'impact de la matière végétale est prédominant en comparaison à celui des additifs de synthèse. En effet, pour un même taux d'incorporation, la porosité induite est plus importante avec l'ajout de biomasse. Ceci peut notamment être expliqué par une différence de la taille des particules.

La combinaison d'un porosant végétal et de synthèse provoque des comportements différents au niveau du matériau, en fonction de la matière végétale utilisée. Il semble toutefois, pour tous les échantillons, qu'une porosité différente, sans doute fermée, soit présente au vu des masses volumiques et des résistances mécaniques mesurées.

La formulation PB AO AA, contenant 1 %m de paille de blé modifiée par un mélange d'acide oléique/anhydride acétique, semble être le compromis le plus intéressant entre porosité et résistance mécanique. Cette formulation aboutit à des produits présentant :

- une porosité de 32,3 %, soit une augmentation de 10 % par rapport à la référence sans additif,
- une résistance en flexion de 8,6 MPa, soit une diminution d'environ 17 % en comparaison à la référence.

Les propriétés thermiques, en cours de mesure, devront confirmer l'intérêt porté à cette formulation.

Après avoir développé et caractérisé de nouveaux matériaux de terre cuite d'un point de vue technique, une étude des impacts environnementaux de ces différentes formulations argileuses, contenant soit un seul adjuvant soit une combinaison d'un additif végétal et de synthèse, a été menée à travers une Analyse de Cycle de Vie, en utilisant la méthode de caractérisation ReCiPe.

Selon une première unité fonctionnelle, basée uniquement sur l'homogénéité des échantillons d'un point de vue volumique, aucune différence significative entre les scénarios étudiés (avec un seul adjuvant ou avec une combinaison de deux), n'a pu être mise en évidence. Cependant, en tenant compte des propriétés thermiques du matériau cette fois, sur les formulations simples avec un seul agent porogène, nous avons remarqué qu'à résistance thermique équivalente, les échantillons à base d'additif présentaient une diminution des impacts avec en moyenne 15 à 20 % d'écart au scénario de référence, sans additif. Une claire amélioration des impacts environnementaux est donc possible avec l'incorporation d'agents porogènes, qu'ils soient de nature végétale ou de synthèse.

Au cours de cette thèse, malgré plusieurs facteurs limitants (le taux d'incorporation des matières végétales, pouvant entraîner une fragilisation du matériau et le choix des granulométries utilisées), nous avons validé la possibilité d'obtenir de nouveaux matériaux de terre cuite allégés, par l'augmentation de la porosité. Cette dernière contribue à une augmentation du pouvoir isolant sans impacter fortement la résistance mécanique.

Diverses perspectives peuvent être envisagées pour compléter ce travail.

Une étude au niveau de la microstructure permettrait de mieux comprendre les différentes interactions ayant lieu entre la matière végétale, l'eau et le mélange argileux. En effet, notre travail s'est uniquement porté sur la macrostructure de nos matériaux. En complément, une analyse plus poussée des composés bruts du mélange, notamment aux différentes étapes du procédé, menée à travers la thèse de Pierre-Marie NIGAY (RAPSODEE), pourrait permettre une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu. Ces travaux pourraient également être étendus à l'interaction avec les additifs de synthèse, utilisés dans le Chapitre 3.

Un transfert du procédé développé à échelle pilote, sur 2 tonnes de matière, permettrait de confirmer les résultats obtenus tout au long de ce travail. En effet, les changements d'échelle, nécessitant des quantités beaucoup plus importantes de matières premières, peuvent entraîner des biais lors de la préparation, ne serait-ce qu'au niveau de l'homogénéité lors du malaxage ou de l'extrusion.

Au niveau de l'analyse environnementale, une ACV sur la vie entière du produit, de l'extraction des matières premières jusqu'à la fin de vie, en tenant compte de l'utilisation du produit dans une maison, pourrait également être le sujet d'un travail intéressant. En effet, l'utilisation de biomasse dans la fabrication de nouvelles briques de terre cuite, pourrait contribuer à améliorer les impacts sur l'environnement sur le cycle de vie global, du fait d'une meilleure isolation du bâtiment.

Les visions économiques et sociétales pourraient également être traitées afin de maîtriser le coût du nouveau procédé en comparaison avec le procédé existant, en tenant compte des améliorations au niveau des performances. Au niveau sociétal,

l'intérêt des utilisateurs ainsi que leurs visions du produit seraient une caractérisation à valider avant d'envisager une utilisation industrielle du produit. En effet, l'ajout de matières végétales ou de produits de synthèse, bien que considérés comme issus de la chimie verte, peuvent avoir des impacts différents sur le consommateur.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abalı, Y., Yurdusev, M.A., Zeybek, M.S., and Kumanlıoğlu, A.A. (2007). Using phosphogypsume and boron concentrator wastes in light brick production. Constr. Build. Mater. *21*, 52–56.

AFIDOL (2010). Market Olea - Le marché des olives.

Air Energie (2011). Les produits biosourcés.

Algin, H.M., and Turgut, P. (2008). Cotton and limestone powder wastes as brick material. Constr. Build. Mater. *22*, 1074–1080.

Aimin, T., Hongwei, Z., Gang, C., Guohui, X., and Wenzhi, L. (2005). Influence of ultrasound treatment on accessibility and regioselective oxidation reactivity of cellulose. Ultrason. Sonochem. *12*, 467–472.

Alonso-Santurde, R., Andrés, A., Viguri, J.R., Raimondo, M., Guarini, G., Zanelli, C., and Dondi, M. (2011). Technological behaviour and recycling potential of spent foundry sands in clay bricks. J. Environ. Manage. *92*, 994–1002.

American Society for Testing and Materials (ASTM), Standard C210-95 (1995). Standard Test Method for Reheat Change of Insulating Firebrick.

American Society for Testing and Materials (ASTM), Standard C373-88 (1988). Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products.

American Society for Testing and Materials (ASTM), Standard C518 (2004). Standard Test Method for Steady-State Thermal Transmission Properties by Means of the Heat Flow Meter Apparatus.

Auch-Schwelk, V., and Fuchs, M. (2009). Construire: atlas des matériaux (PPUR Presses polytechniques).

Avraamides, M., and Fatta, D. (2008). Resource consumption and emissions from olive oil production: a life cycle inventory case study in Cyprus. J. Clean. Prod. *16*, 809–821.

Babaizadeh, H., and Hassan, M. (2013). Life cycle assessment of nano-sized titanium dioxide coating on residential windows. Constr. Build. Mater. *40*, 314–321.

Bánhidi, V., and Gömze, L.A. (2008). Improvement of Insulation Properties of Conventional Brick Products. Mater. Sci. Forum *589*, 1–6.

Barbieri, L., Andreola, F., Lancellotti, I., and Taurino, R. (2013). Management of agricultural biomass wastes: Preliminary study on characterization and valorisation in clay matrix bricks. Waste Manag. *33*, 2307–2315.

Barker, S.A., Cho Tun, H., Doss, S.H., Gray, C.J., and Kennedy, J.F. (1971). Preparation of cellulose carbonate. Carbohydr. Res. *17*, 471–474.

Barreca, F., and Fichera, C.R. (2013). Use of olive stone as an additive in cement lime mortar to improve thermal insulation. Energy Build. *62*, 507–513.

Basegio, T., Berutti, F., Bernardes, A., and Bergmann, C.P. (2002). Environmental and technical aspects of the utilisation of tannery sludge as a raw material for clay products. J. Eur. Ceram. Soc. *22*, 2251–2259.

Bonne, C., Sincholle, D., and Diot, M. (1991). Nouvelles préparations cosmétiques contenant un extrait de tourteau de tournesol (Hélianthus Annuus).

Brongniart, A. (1844). Traité des arts céramiques ou Des poteries considérées dans leur histoire, leur pratique et leur théorie. Tome 1 / par Alexandre Brongniart (A. Mathias (Paris)).

Burgess, A.A., and Brennan, D.J. (2001). Application of life cycle assessment to chemical processes. Chem. Eng. Sci. *56*, 2589–2604.

Burhenne, L., Messmer, J., Aicher, T., and Laborie, M.-P. (2013). The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. J. Anal. Appl. Pyrolysis *101*, 177–184.

Cabeza, L.F., Rincón, L., Vilariño, V., Pérez, G., and Castell, A. (2014). Life cycle assessment (LCA) and life cycle energy analysis (LCEA) of buildings and the building sector: A review. Renew. Sustain. Energy Rev. *29*, 394–416.

Carter, G.W., Cannor, A.M., and Mansell, D.S. (1982). Properties of bricks incorporating unground rice husks. Build. Environ. *17*, 285–291.

De la Casa, J.A., Romero, I., Jiménez, J., and Castro, E. (2012). Fired clay masonry units production incorporating two-phase olive mill waste (alperujo). Ceram. Int. *38*, 5027–5037.

Chabat, P. (1881). La brique et la terre cuite : étude historique de l'emploi de ces matériaux, fabrication et usages, motifs de construction et de décoration choisis dans l'architecture des différents peuples. Série 1 / par Pierre Chabat,... ; avec la collab. de Félix Monmory,... (May et Motteroz (Paris)).

Chen, Y., Zhang, Y., Chen, T., Zhao, Y., and Bao, S. (2011). Preparation of eco-friendly construction bricks from hematite tailings. Constr. Build. Mater. *25*, 2107–2111.

Chiang, K.-Y., Chou, P.-H., Hua, C.-R., Chien, K.-L., and Cheeseman, C. (2009). Lightweight bricks manufactured from water treatment sludge and rice husks. J. Hazard. Mater. *171*, 76–82.

Chouchene, A. (2010). Etude expérimentale et théorique de procédés de valorisation de

sous-produits oléicoles par voies thermique et physico-chimique. Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir et de l'Université de Haute-Alsace, spécialité Génie Energétique-Génie des Procédés.

Claude, S., Mouloungui, Z., Yoo, J.W., and Gaset, A.E. (1999). Procédé de fabrication du carbonate de glycérol.

Cole, R., Cooper, I., Kohler, N., Lützkendorf, T., and Smith, P. (1992). Buildings and the Environment.

Commission Européenne (2010). International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook - Analysis of existing methodologies for use in Life Cycle Assessment. (European Commission, Joint Research Centre and Institute for Environment and Sustainability).

Cultrone, G., Sebastián, E., and de la Torre, M.J. (2005). Mineralogical and physical behaviour of solid bricks with additives. Constr. Build. Mater. *19*, 39–48.

Demir, I. (2006). An investigation on the production of construction brick with processed waste tea. Build. Environ. *41*, 1274–1278.

Demir, I. (2008). Effect of organic residues addition on the technological properties of clay bricks. Waste Manag. *28*, 622–627.

Demir, I., and Orhan, M. (2003). Reuse of waste bricks in the production line. Build. Environ. *38*, 1451–1455.

Demir, I., Serhat Baspınar, M., and Orhan, M. (2005). Utilization of kraft pulp production residues in clay brick production. Build. Environ. *40*, 1533–1537.

Dhanapandian, S., and Gnanavel, B. (2010). Using granite and marble sawing power wastes in the production of bricks: spectroscopic and mechanical analysis. Res. J. Appl. Sci. Eng. Technol. *2*, 73–86.

Dinca, C. (2006). Evaluation environnementale et techni-économique du cycle de vie de la combustion du gaz naturel et propositions d'améliorations techniques. Institut National des Sciences Appliquées, Lyon.

Ding, G.K.C. (2014). 3 - Life cycle assessment (LCA) of sustainable building materials: an overview. In Eco-Efficient Construction and Building Materials, F. Pacheco-Torgal, L.F. Cabeza, J. Labrincha, and A. de Magalhães, eds. (Woodhead Publishing), pp. 38–62.

Domínguez, E.A., and Ullman, R. (1996). "Ecological bricks" made with clays and steel dust pollutants. Appl. Clay Sci. *11*, 237–249.

Dondi, M., Mazzanti, F., Principi, P., Raimondo, M., and Zanarini, G. (2004). Thermal Conductivity of Clay Bricks. J. Mater. Civ. Eng. *16*, 8–14.

Dondi, M., Guarini, G., Raimondo, M., and Zanelli, C. (2009). Recycling PC and TV waste glass in clay bricks and roof tiles. Waste Manag. *29*, 1945–1951.

Dondi, M., Guarini, G., Raimondo, M., Zanelli, C., Fabbriche, D.D., and Agostini, A. (2010). Recycling the insoluble residue from titania slag dissolution (tionite) in clay bricks. Ceram. Int. *36*, 2461–2467.

El-Sheikh, A.H., Newman, A.P., Al-Daffaee, H.K., Phull, S., and Cresswell, N. (2004). Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques. J. Anal. Appl. Pyrolysis *71*, 151–164.

Eliche-Quesada, D., Martínez-García, C., Martínez-Cartas, M.L., Cotes-Palomino, M.T., Pérez-Villarejo, L., Cruz-Pérez, N., and Corpas-Iglesias, F.A. (2011). The use of different forms of waste in the manufacture of ceramic bricks. Appl. Clay Sci. *52*, 270–276.

Eliche-Quesada, D., Martínez-Martínez, S., Pérez-Villarejo, L., Iglesias-Godino, F.J., Martínez-García, C., and Corpas-Iglesias, F.A. (2012a). Valorization of biodiesel production residues in making porous clay brick. Fuel Process. Technol. *103*, 166–173.

Eliche-Quesada, D., Corpas-Iglesias, F.A., Pérez-Villarejo, L., and Iglesias-Godino, F.J. (2012b). Recycling of sawdust, spent earth from oil filtration, compost and marble residues for brick manufacturing. Constr. Build. Mater. *34*, 275–284.

Evrard, J., Baudet, J.J., and Burghart, P. (1986). Conditionnement - Transformations Produits (CETIOM Paris).

Faria, K.C.P., Gurgel, R.F., and Holanda, J.N.F. (2012). Recycling of sugarcane bagasse ash waste in the production of clay bricks. J. Environ. Manage. *101*, 7–12.

Fernandez, R., Martirena, F., and Scrivener, K.L. (2011). The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. Cem. Concr. Res. *41*, 113–122.

Frischknecht, R., Jungbluth, N., Althaus, H.-J., Doka, G., Heck, T., Hellweg, S., Hischier, R., Nemecek, T., Rebitzer, G., Spielmann, M., et al. (2007). Overview and Methodology (Ecoinvent Report No. 1).

Fu, Y., Zhu, H., and Shen, J. (2005). Thermal decomposition of dimethoxymethane and dimethyl carbonate catalyzed by solid acids and bases. Thermochim. Acta *434*, 88–92.

García-Ten, J., Orts, M.J., Saburit, A., and Silva, G. (2010). Thermal conductivity of traditional ceramics: Part II: Influence of mineralogical composition. Ceram. Int. *36*, 2017–2024.

Gazulla Santos, C. (2014). 5 - Using life cycle assessment (LCA) methodology to develop eco-labels for construction and building materials. In Eco-Efficient Construction and Building Materials, F. Pacheco-Torgal, L.F. Cabeza, J. Labrincha, and A. de Magalhães, eds. (Woodhead Publishing), pp. 84–97.

Geneau, C. (2006). Procédé d'élaboration d'agromatériau composite naturel par extrusion bi-vis et injection-moulage de tourteau de tournesol. Institut National Polytechnique, Toulouse, TYFEP_Sciences des Agroressources.

Geneau-Sbartaï, C., Leyris, J., Silvestre, F., and Rigal, L. (2008). Sunflower Cake as a Natural Composite: Composition and Plastic Properties. J. Agric. Food Chem. *56*, 11198–11208.

Giugliano, M., and Paggi, A. (1985). Use of tannery sludge in brick production. Waste Manag. Res. *3*, 361–368.

Glasser, W.G., Becker, U., and Todd, J.G. (2000). Novel cellulose derivatives. Part VI. Preparation and thermal analysis of two novel cellulose esters with fluorine-containing substituents. Carbohydr. Polym. *42*, 393–400.

Godard, A. (2012). Nouveaux procédés verts d'oxydation de l'acide oléique. Institut National Polytechnique, Toulouse.

Goncalves, C., Favre, C., Feuardant, P., Klein, S., Vaca-Garcia, C., Cecutti, C., Thiébaud-Roux, S., and Vedrenne, E. (2014). Synthesis of new cellulose ethers using Suzuki–Miyaura reactions. Carbohydr. Polym.

Görhan, G., and Şimşek, O. (2013). Porous clay bricks manufactured with rice husks. Constr. Build. Mater. *40*, 390–396.

Gualtieri, M.L., Gualtieri, A.F., Gagliardi, S., Ruffini, P., Ferrari, R., and Hanuskova, M. (2010). Thermal conductivity of fired clays: Effects of mineralogical and physical properties of the raw materials. Appl. Clay Sci. *49*, 269–275.

Harper, S.H.T., and Lynch, J.M. (1981). The chemical components and decomposition of wheat straw leaves, internodes and nodes. J. Sci. Food Agric. *32*, 1057–1062.

Hauglustaine, J.L., Michel Delnoy, JM (2009). PEB expliquée (Edipro).

Heinze, T., Liebert, T., Klüfers, P., and Meister, F. (1999). Carboxymethylation of cellulose in unconventional media. Cellulose *6*, 153–165.

Herek, L.C.S., Hori, C.E., Reis, M.H.M., Mora, N.D., Tavares, C.R.G., and Bergamasco, R. (2012). Characterization of ceramic bricks incorporated with textile laundry sludge. Ceram. Int. *38*, 951–959.

Hong, J., Zhang, Y., Xu, X., and Li, X. (2014). Life cycle assessment of corn- and cassava-based ethylene production. Biomass Bioenergy *67*, 304–311.

Hornain, H. (2007). GranDuBé: grandeurs associées à la durabilité des bétons (Presses des Ponts).

Imerys (2011). FDES Monomur 37,5 à joint mince en terre cuite.

ISO 8301 (1991). Isolation thermique -- Détermination de la résistance thermique et des propriétés connexes en régime stationnaire -- Méthode fluxmétrique.

ISO 14025 (2000). Marquage et déclaration environnmentaux - Déclaration environnmentale de type III.

ISO 14040 (2006). Management environnemental - Analyse du cycle de vie - Principes et cadre.

ISO 14044 (2006). Management environnemental - Analyse de Cycle de Vie - Exigences et lignes directrices.

Jacquemin, L. (2012). Production d'hémicelluloses de pailles et de sons de blé à une échelle pilote - Etude des performances techniques et évaluation environnementale d'un agro-procédé. Institut National Polytechnique, Toulouse.

Jacquemin, L., Zeitoun, R., Sablayrolles, C., Pontalier, P.-Y., and Rigal, L. (2012). Evaluation of the technical and environmental performances of extraction and purification processes of arabinoxylans from wheat straw and bran. Process Biochem. *47*, 373–380.

Jaubert, A., and Piaia, E. (2003). Piece en matiere thermoplastique chargee de farine de noyaux de fruits et procede d'obtention d'une telle piece.

Jolliet, O., Saadé, M., and Crettaz, P. (2005). Analyse du cycle de vie: comprendre et réaliser un écobilan (PPUR presses polytechniques).

Jönsson, Å., Tillman, A.-M., and Svensson, T. (1997). Life cycle assessment of flooring materials: Case study. Build. Environ. *32*, 245–255.

Jordan, M.M., Montero, M.A., Meseguer, S., and Sanfeliu, T. (2008). Influence of firing temperature and mineralogical composition on bending strength and porosity of ceramic tile bodies. Appl. Clay Sci. *42*, 266–271.

Kadir, A.A., Mohajerani, A., Roddick, F., and Buckeridge, J. (2010). Density, strength, thermal conductivity and leachate characteristics of light-weight fired clay bricks incorporating cigarette butts. Int. J. Civ. Environ. Enginerring *2*, 179–184.

Kaparaju, P., Serrano, M., Thomsen, A.B., Kongjan, P., and Angelidaki, I. (2009). Bioethanol, biohydrogen and biogas production from wheat straw in a biorefinery concept. Bioresour. Technol. *100*, 2562–2568.

Keller, T., Holtbruegge, J., Niesbach, A., and Górak, A. (2011). Transesterification of Dimethyl Carbonate with Ethanol To Form Ethyl Methyl Carbonate and Diethyl Carbonate: A Comprehensive Study on Chemical Equilibrium and Reaction Kinetics. Ind. Eng. Chem. Res. *50*, 11073–11086.

Kim, H.-S., Kim, S., Kim, H.-J., and Yang, H.-S. (2006). Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. Thermochim. Acta *451*, 181–188.

Kornmann, M. (2005). Matériaux de construction en terre cuite : Fabrication et propriétés (Septima).

Kornmann, M. (2009). Matériaux de terre cuite : Propriétés et produits (Techniques de l'Ingénieur).

Koroneos, C., and Dompros, A. (2007). Environmental assessment of brick production in Greece. Build. Environ. *42*, 2114–2123.

Koseoglu, K., Polat, M., and Polat, H. (2010). Encapsulating fly ash and acidic process waste water in brick structure. J. Hazard. Mater. *176*, 957–964.

Kua, H.W., and Kamath, S. (2014). An attributional and consequential life cycle assessment of substituting concrete with bricks. J. Clean. Prod. *81*, 190–200.

Kumbhar, S., Kulkarni, N., Rao, A.B., and Rao, B. (2014). Environmental Life Cycle Assessment of Traditional Bricks in Western Maharashtra, India. Energy Procedia *54*, 260–269.

L111-9 Code de la construction et de l'habitation. - Article L111-9.

L111-10 Code de la construction et de l'habitation. - Article L111-10.

Lawther, J.M., Sun, R., and Banks, W.B. (1995). Extraction, fractionation, and characterization of structural polysaccharides from wheat straw. J. Agric. Food Chem. *43*, 667–675.

Leyris, J. (1998). Valorisation du tourteau de tournesol : Etude, procédé et modélisation de l'extraction des protéines. Exploitation de leurs propriétés fonctionnelles en vue de l'obtention d'agromatériaux. Institut National Polytechnique, Toulouse, Sciences des Agroressources.

Lin, K.-L. (2007). The effect of heating temperature of thin film transistor-liquid crystal display (TFT-LCD) optical waste glass as a partial substitute partial for clay in eco-brick. J. Clean. Prod. *15*, 1755–1759.

Lin, K.L. (2006). Feasibility study of using brick made from municipal solid waste incinerator fly ash slag. J. Hazard. Mater. *137*, 1810–1816.

LOI n° 2009-967 (2009). LOI n° 2009-967 du 3 août 2009 de programmation relative à la mise en œuvre du Grenelle de l'environnement.

LOI n° 2010-788 (2010). LOI n° 2010-788 du 12 juillet 2010 portant engagement national pour l'environnement.

Madurwar, M.V., Ralegaonkar, R.V., and Mandavgane, S.A. (2013). Application of agro-

waste for sustainable construction materials: A review. Constr. Build. Mater. *38*, 872–878.

Magro, C. (1995). Valorisation des pailles de blé par fractionnement thermo-mécano-chimique dans un réacteur bi-vis. Institut National Polytechnique, Toulouse, Sciences des Agroressources.

Maréchal, P. (2001). Analyse des principaux facteurs impliqués dans le fractionnement combiné de pailles et sons de blé en extrudeur bi-vis : obtention d'agro-matériaux. Institut National Polytechnique, Toulouse, Sciences des Agroressources.

Martínez, M.L., Eliche, D., Cruz, N., and Corpas, F.. (2012). Utilización de bagazo de la industria cervecera para la producción de ladrillos para construcción. Mater. Construcción *62*, 199–212.

Mateo, S. (2001). Propriétés physico-chimiques et réactivité du carbonate de glycerol : faisabilité de l'obtention des α-monoethers de glycerol et propriétés solvantes. Institut National Polytechnique, Toulouse.

Matos, M., Barreiro, M.F., and Gandini, A. (2010). Olive stone as a renewable source of biopolyols. Ind. Crops Prod. *32*, 7–12.

Maymone, B., Battaglini, A., and Tiberio, M. (1961). Richerche sul valore nutritivo della sensa d'olive. *5*, 219–250.

Mazza, M. (2009). Modification chimique de la cellulose en milieu CO2 supercritique et liquide ionique. Institut National Polytechnique, Toulouse, Sciences des Agroressources.

Mekki, H., Anderson, M., Benzina, M., and Ammar, E. (2008). Valorization of olive mill wastewater by its incorporation in building bricks. J. Hazard. Mater. *158*, 308–315.

Menchavez, R.L., and Intong, L.-A.S. (2010). Red clay-based porous ceramic with pores created by yeast-based foaming technique. J. Mater. Sci. *45*, 6511–6520.

Menezes, R.R., Ferreira, H.S., Neves, G.A., Lira, H. de L., and Ferreira, H.C. (2005). Use of granite sawing wastes in the production of ceramic bricks and tiles. J. Eur. Ceram. Soc. *25*, 1149–1158.

Michot, A. (2008). Caractéristiques thermophysiques de matériaux à base d'argile : évolution avec des traitements thermiques jusqu'à 1400°C. Université de Limoges.

Mo, X., Cheng, E., Wang, D., and Sun, X.S. (2003). Physical properties of medium-density wheat straw particleboard using different adhesives. Ind. Crops Prod. *18*, 47–53.

Montané, D., Farriol, X., Salvadó, J., Jollez, P., and Chornet, E. (1998). Fractionation of Wheat Straw by Steam-Explosion Pretreatment and Alkali Delignification. Cellulose Pulp and Byproducts from Hemicellulose and Lignin. J. Wood Chem. Technol. *18*, 171–191.

Montero, M.A., Jordán, M.M., Hernández-Crespo, M.S., and Sanfeliu, T. (2009). The use of sewage sludge and marble residues in the manufacture of ceramic tile bodies. Appl. Clay

Sci. *46*, 404–408.

Muñoz Velasco, P., Morales Ortíz, M.P., Mendívil Giró, M.A., and Muñoz Velasco, L. (2014). Fired clay bricks manufactured by adding wastes as sustainable construction material – A review. Constr. Build. Mater. *63*, 97–107.

Nagel, M.C.V., and Heinze, T. (2012). Study about the efficiency of esterification of cellulose under homogeneous conditions : dependance on the chain length and solvent. Lenzinger Berichte 85–92.

Nebel, B., Zimmer, B., and Wegener, G. (2006). Life Cycle Assessment of Wood Floor Coverings - A Representative Study for the German Flooring Industry (11 pp). Int. J. Life Cycle Assess. *11*, 172–182.

Nefzaoui, A. (1983). Etude de l'utilisation des sous-produits de l'olivier en alimentation animale en Tunisie.

NF EN 12667 (2001). Performance thermique des matériaux et produits pour le bâtiment - Détermination de la résistance thermique par la méthode de la plaque chaude gardée et la méthode fluxmétrique - Produits de haute et moyenne résistance thermique.

NF EN ISO 5983-1 (2005). Aliments des animaux – Détermination de la teneur en azote et calcul de la teneur en protéines brutes – Partie 1 méthode Kjeldahl.

NF EN 15804 (2011). Contribution des ouvrages de construction au développement durable - Déclaration environnementale sur les produits - Règles régissant les catégories de produits de construction.

NF P 01-010 (2001). Qualité environnementale des produits de construction - Déclaration environnementale et sanitaire des produits de construction.

Nicoletti, G.M., Notarnicola, B., and Tassielli, G. (2002). Comparative Life Cycle Assessment of flooring materials: ceramic versus marble tiles. J. Clean. Prod. *10*, 283–296.

Nomadéis (2012). Etude sur le secteur et les filières de production des matériaux et produits bio-sourcés utilisés dans la construction (à l'exception du bois) - Partie 1: Etat des lieux économique du secteur et des filières.

Notario, R., Quijano, J., Sanchez, C., and Vélez, E. (2005). Theoretical study of the mechanism of thermal decomposition of carbonate esters in the gas phase. J. Phys. Org. Chem. *18*, 134–141.

Oh, S.Y., Yoo, D.I., Shin, Y., and Seo, G. (2005). FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide. Carbohydr. Res. *340*, 417–428.

Pajani, D. (2010). La thermographie du bâtiment - Principes et applications du diagnostic thermographique.

Pargana, N., Pinheiro, M.D., Silvestre, J.D., and de Brito, J. (2014). Comparative environmental life cycle assessment of thermal insulation materials of buildings. Energy Build. *82*, 466–481.

Patel, Y., George, J., Pillai, S.M., and Munshi, P. (2009). Effect of liophilicity of catalyst in cyclic carbonate formation by transesterification of polyhydric alcohols. Green Chem. *11*, 1056–1060.

Pérez-Villarejo, L., Eliche-Quesada, D., Iglesias-Godino, F.J., Martínez-García, C., and Corpas-Iglesias, F.A. (2012). Recycling of ash from biomass incinerator in clay matrix to produce ceramic bricks. J. Environ. Manage. *95, Supplement*, S349–S354.

Perinović, S., Andričić, B., and Erceg, M. (2010). Thermal properties of poly(l-lactide)/olive stone flour composites. Thermochim. Acta *510*, 97–102.

Persson, T., Ren, J.L., Joelsson, E., and Jönsson, A.-S. (2009). Fractionation of wheat and barley straw to access high-molecular-mass hemicelluloses prior to ethanol production. Bioresour. Technol. *100*, 3906–3913.

Peuportier, B. (2005). Towards sustainable neighbourhoods, the eco-housing project. (Visegrad).

Peuportier, B., Kohler, N., and Platzer, W. (1996). EASE : Education of architects in solar energy and environment.

Peuportier, B., Kohler, N., and Boonstra, C. (1997). European project REGENER, life cycle analysis of buildings.

Peuportier, B., Kellenberger, D., Anink, D., Mötzl, H., Anderson, J., Vares, S., Chevalier, J., and König, H. (2004). Inter-comparison and benchmarking of LCA-based environmental assessment and design tools.

Peydecastaing, J. (2008). Etude de la modification chimique du bois par des anhydrides mixtes. Institut National Polytechnique, Toulouse, Sciences des Agroressources.

Peydecastaing, J., Vaca-Garcia, C., Borredon, E., and El Kasmi, S. (2009). Mixed acylation of Scots pine sawdust and impact on hydrophobicity. Wood Mater. Sci. Eng. *4*, 154–166.

Phonphuak, N., and Thiansem, S. (2012). Using charcoal to increase properties and durability of fired test briquettes. Constr. Build. Mater. *29*, 612–618.

Polster, B. (1995). Contribution à l'étude de l'impact environmental des bâtiments par analyse de cycle de vie. Ecole des Mines de Paris.

Principi, P., and Fioretti, R. (2014). A comparative life cycle assessment of luminaires for general lighting for the office – compact fluorescent (CFL) vs Light Emitting Diode (LED) – a case study. J. Clean. Prod. *83*, 96–107.

Quijorna, N., Coz, A., Andres, A., and Cheeseman, C. (2012). Recycling of Waelz slag and

waste foundry sand in red clay bricks. Resour. Conserv. Recycl. *65*, 1–10.

Raut, S.P., Ralegaonkar, R.V., and Mandavgane, S.A. (2011). Development of sustainable construction material using industrial and agricultural solid waste: A review of waste-create bricks. Constr. Build. Mater. *25*, 4037–4042.

Rebitzer, G., and Hunkeler, D. (2003). Life cycle costing in LCM: ambitions, opportunities, and limitations. Int. J. Life Cycle Assess. *8*, 253–256.

Renou, S. (2006). Analyse de cycle de vie appliquée aux systèmes de traitement des eaux usées. Institut National Polytechnique, Lorraine.

Robson, D., and Hague, J. (1993). The properties of straw fibre.

Rodríguez, G., Lama, A., Rodríguez, R., Jiménez, A., Guillén, R., and Fernández-Bolaños, J. (2008). Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds. Bioresour. Technol. *99*, 5261–5269.

Rouilly, A., Orliac, O., Silvestre, F., and Rigal, L. (2003). Thermal denaturation of sunflower globulins in low moisture conditions. Thermochim. Acta *398*, 195–201.

Rouilly, A., Orliac, O., Silvestre, F., and Rigal, L. (2006). New natural injection-moldable composite material from sunflower oil cake. Bioresour. Technol. *97*, 553–561.

La Rubia-García, M.D., Yebra-Rodríguez, Á., Eliche-Quesada, D., Corpas-Iglesias, F.A., and López-Galindo, A. (2012). Assessment of olive mill solid residue (pomace) as an additive in lightweight brick production. Constr. Build. Mater. *36*, 495–500.

Russ, W., Mörtel, H., and Meyer-Pittroff, R. (2005). Application of spent grains to increase porosity in bricks. Constr. Build. Mater. *19*, 117–126.

Sabapathy, A., and Maithel, S. (2013). A Multi-Criteria Decision Analysis based assessment of walling materials in India. Build. Environ. *64*, 107–117.

Saboya Jr., F., Xavier, G.C., and Alexandre, J. (2007). The use of the powder marble by-product to enhance the properties of brick ceramic. Constr. Build. Mater. *21*, 1950–1960.

Saha, B.C., Iten, L.B., Cotta, M.A., and Wu, Y.V. (2005). Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of wheat straw to ethanol. Process Biochem. *40*, 3693–3700.

Saiah, R., Perrin, B., and Rigal, L. (2010). Improvement of thermal properties of fired clays by introduction of vegetable matter. J. Build. Phys. *34*, 124–142.

Saint Gobain (2012). Introduction à la thermique du bâtiment.

Samara, M. (2007). Valorisation des sédiments fluviaux pollués après inertage dans la brique cuite. Ecole Centrale de Lille.

Schlanbusch, R.D., Jelle, B.P., Christie Sandberg, L.I., Fufa, S.M., and Gao, T. (2014).

Integration of life cycle assessment in the design of hollow silica nanospheres for thermal insulation applications. Build. Environ. *80*, 115–124.

SESSI, and Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie (2003). Les matériaux de construction en chiffres.

Shih, P.-H., Wu, Z.-Z., and Chiang, H.-L. (2004). Characteristics of bricks made from waste steel slag. Waste Manag. *24*, 1043–1047.

Shukla, S.K., Kumar, V., Mudgal, M., Morchhale, R.K., and Bansal, M.C. (2010). Utilization of concentrate of membrane filtration of bleach plant effluent in brick production. J. Hazard. Mater. *184*, 585–590.

Van Soest, P.J. (1963). Use of detergents in the analysis of fibrious feeds: a rapid method for the determination of fiber and lignin. J. Am. Oil Chem. Soc. *46*, 829–835.

Van Soest, P.J., and Wine, R.H. (1967). Use of detergents in the analysis of fibrious feeds: determination of plant cell wall constituents. J. Am. Oil Chem. Soc. *50*, 50–55.

Van Soest, P.J., and Wine, R.H. (1968). Determination of lignin and cellulose in acid detergent fiber with permanganate. J. Am. Oil Chem. Soc. *51*, 780–784.

Spinu, M. (2010). Evaluation des paramètres physiques et physico-chimiques qui influencent l'accessibilité de la cellulose. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Sutas, J., Mana, A., and Pitak, L. (2012). Effect of Rice Husk and Rice Husk Ash to Properties of Bricks. Procedia Eng. *32*, 1061–1067.

Sutcu, M., and Akkurt, S. (2009). The use of recycled paper processing residues in making porous brick with reduced thermal conductivity. Ceram. Int. *35*, 2625–2631.

Talebnia, F., Karakashev, D., and Angelidaki, I. (2010). Production of bioethanol from wheat straw: An overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation. Bioresour. Technol. *101*, 4744–4753.

Topçu, İ.B., and Işıkdağ, B. (2007). Manufacture of high heat conductivity resistant clay bricks containing perlite. Build. Environ. *42*, 3540–3546.

Le Troedec, M. (2009). Caractérisation des interactions physico-chimiques dans un matériau composite à base de phyllosilicates, de chaux et de fibres cellulosiques. Université de Limoges, Matériaux Céramiques et Traitements de Surface.

UNEP (2006). Buildings and Climate Change: Status, Challenges and Opportunities (United Nations Environment Programme).

Uslu, T., and Arol, A.I. (2004). Use of boron waste as an additive in red bricks. Waste Manag. *24*, 217–220.

Vaca-Garcia, C., Thiebaud, S., Borredon, M.E., and Gozzelino, G. (1998). Cellulose esterification with fatty acids and acetic anhydride in lithium chloride/N,N-

dimethylacetamide medium. J. Am. Oil Chem. Soc. *75*, 315–319.

Venta, G.J., and Eng, P. (1998). Life cycle analysis of brick and mortar products (Athena, Sustainable Materials Institute).

Vriet, C. (2005). Généralisation de la carbonatation aux substrats polyhydroxylés. Synthèse de carbonates cycliques, linéaires et mixtes à partir d'érythritol, de xylitol et de sorbitol. Institut National Polytechnique, Toulouse, Sciences des Agroressources.

Wagh, A.S. (1993). Porosity dependence of thermal conductivity of ceramics and sedimentary rocks. J. Mater. Sci. *28*, 3715–3721.

Weidema, B.P., and Wesnaes, M.S. (1996). Data quality management for life cycle inventories - an example of using data quality indicators. Journal of Cleaner Production *4*, 167–174.

Weng, C.-H., Lin, D.-F., and Chiang, P.-C. (2003). Utilization of sludge as brick materials. Adv. Environ. Res. *7*, 679–685.

Wiebusch, B., and Seyfried, C.F. (1997). Utilization of sewage sludge ashes in the brick and tile industry. Water Sci. Technol. *36*, 251–258.

Wienerberger (2010). FDES Porotherm R37.

Ximenes, F.A., and Grant, T. (2013). Quantifying the greenhouse benefits of the use of wood products in two popular house designs in Sydney, Australia. Int. J. Life Cycle Assess. *18*, 891–908.

Yao, F., Wu, Q., Lei, Y., Guo, W., and Xu, Y. (2008). Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. Polym. Degrad. Stab. *93*, 90–98.

Zhou, G., and Zhou, T. (2008). Method for preparing methyl ethyl carbonate.

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Publications

BORIES Cécile, BORREDON Marie-Elisabeth, VEDRENNE Emeline, VILAREM Gérard. Development of eco-friendly porous fired clay bricks using pore-forming agents: A review., *Journal of Environmental Management*, 143 (2014) 186-196.

BORIES Cécile, VEDRENNE Emeline, PAULHE-MASSOL Anne, VILAREM Gérard. Développement de nouvelles briques de construction à base d'agents porogènes organiques., *L'Actualité Chimique,* 390 (2014) 31-32.

BORIES Cécile, AOUBA Laila, VEDRENNE Emeline, VILAREM Gérard. Fired clay bricks using agricultural biomass wastes: study and characterization., soumis en Août 2014 au journal *Construction and Building Materials.*

Communications orales

BORIES Cécile, VEDRENNE Emeline, PAULHE-MASSOL Anne, VILAREM Gérard. Development of construction bricks using bio-based pore-forming agents. *4ème Colloque de la Fédération Gay Lussac*. Paris, France - 4 au 6 décembre 2013.

BORIES Cécile, VEDRENNE Emeline, PAULHE-MASSOL Anne, VILAREM Gérard. Development of new fired clay bricks with high thermal and mechanical properties. *ICBMC14, International Conference on Biobased Materials and Composites*. Montréal, Canada - 13 au 16 mai 2014.

Communication par affiche

BORIES Cécile, AOUBA Laila, COUTAND Marie, VEDRENNE Emeline, PERRIN Bernard, PAULHE-MASSOL Anne, WEILAND Eric, VILAREM Gérard. Development of fired clay bricks using bio-based porosing agents. *RRB9, International conference on Renewable resources and biorefineries*. Anvers, Belgique - 5 au 7 juin 2013.

PARTIE EXPERIMENTALE

PE.1. Caractérisation des matières premières de l'étude

PE.1.1. Préparation des matières végétales

Parmi les matières végétales étudiées au cours de ces travaux de thèse, nous avons sélectionné deux matières parmi les co-produits de la coopérative agricole partenaire du projet ARTERRIS (Castelnaudary, 11) : la paille de blé et le tourteau de tournesol.

Pour les besoins de notre étude, ces deux biomasses ont été broyées sur un broyeur cyclone VS1 (ELECTRA) avec différentes tailles de grilles (2 et 6 mm). Les matières ont ensuite été tamisées afin de récupérer trois classes granulométriques à l'aide d'un tamis vibrant (RITEC) avec une superposition de tamis d'ouverture de 0,5 et 1 mm. Les étapes de broyage et de tamisage ont été réalisées à la halle AGROMAT (Tarbes, 65) dépendant du LCA.

Nous avons également utilisé une matière première industrielle, la farine de noyaux d'olive, fournie par la société BARDON ETS (Le Muy, 83) dont la granulométrie est d'environ 100 µm.

PE.1.2. Caractérisations physico-chimiques

Toutes les analyses quantitatives réalisées dans cette partie ont été effectuées en triplicat.

PE.1.2.1. Composition chimique de la matrice argileuse

La composition chimique de l'argile a été déterminée par couplage d'un microscope électronique à balayage (JEOL JSM 6380 LV) avec un détecteur de rayons X pour obtenir la composition élémentaire de la matière.

La détection des photons X est ici réalisée par dispersion d'énergie (*Energy Dispersive Spectroscopy* - EDS). Les images électroniques ont été prises en mode électrons rétrodiffusés sous vide poussé, avec une tension d'accélération des électrons de 15 kV et un courant de 10 nA.

Ces analyses ont été réalisées au Laboratoire de Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC) de Toulouse.

La composition minéralogique de l'argile a été caractérisée *via* diffraction des rayons X (DRX) en utilisant le diffractomètre à rayonnement monochromatique CuKα (Miniflex II *desktop X-ray diffractometer* RIGAKU). La poudre a été placée dans un échantillonneur en quartz-plomb et son diagramme mesuré pour des valeurs de 2θ comprises entre 5 et 60 °. Les mesures ont été effectuées pendant 15 s pour chaque valeur de 2θ avec incrémentation de 0,005 °.

Ces analyses ont été réalisées sur le détecteur de rayons X des salles de Travaux Pratiques de l'ENSIACET (Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Art Chimique et Technologique) de Toulouse.

PE.1.2.2. Caractérisation physico-chimique de la matière végétale

Après préparation, les matières végétales ont pu être caractérisées avec la détermination des teneurs en matières sèches et en matières minérales, la composition en fibres (cellulose, hémicelluloses et lignine) et enfin le dosage des parties protéique et lipidique.

PE.1.2.2.1. Détermination de la teneur en eau et en matières sèches

La teneur en eau, notée **H** pour humidité, correspond à la perte de masse subie par l'échantillon après chauffage dans une étuve à 103 ± 2 °C jusqu'à poids constant pendant 24 heures. L'échantillon est par la suite placé dans un dessicateur jusqu'à revenir à température ambiante puis être pesé.

La teneur en eau est exprimée en pourcentage massique et est déterminée par l'équation suivante :

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{m_1} - \mathbf{m_2}}{\mathbf{m_1} - \mathbf{m_0}} \times \mathbf{100}$$

Avec $\mathbf{m_0}$ la tare du creuset (g), $\mathbf{m_1}$ la masse du creuset et de l'échantillon avant chauffage (g) et $\mathbf{m_2}$ la masse du creuset et de l'échantillon après chauffage à l'étuve (g).

La teneur en matières sèches, notée **MS** et exprimée également en pourcentage massique, est déduite de l'expression de **H** :

$$\mathbf{MS} = \mathbf{100} - \mathbf{H}$$

PE.1.2.2.2. Détermination de la teneur en matières minérales

La teneur en matières minérales, ou cendres, notée **MM**, correspond à la masse résiduelle obtenue après calcination de l'échantillon sec dans un four à 550 °C jusqu'à poids constant. On obtient alors des cendres de couleur blanche ou gris clair. Par la suite, l'échantillon est placé au dessicateur jusqu'à revenir à température ambiante puis pesé.

Dans nos expériences, l'échantillon est laissé dans le four pendant 6 heures.

La teneur en matières minérales, exprimée en pourcentage massique, peut être déterminée par l'équation suivante :

$$\mathbf{MM} = \frac{\mathbf{m_2} - \mathbf{m_0}}{\mathbf{m_1} - \mathbf{m_0}} \times \mathbf{100}$$

Avec $\mathbf{m_0}$ la tare du creuset (g), $\mathbf{m_1}$ la masse du creuset et de l'échantillon sec avant calcination (g) et $\mathbf{m_2}$ la masse du creuset et du résidu après calcination (g).

PE.1.2.2.3. Détermination de la teneur en fibres

La teneur en constituants pariétaux des solides, cellulose, hémicelluloses et lignine, est déterminée selon la méthode de Van Soest et Wine (Van Soest, 1963; Van Soest and Wine, 1967; Van Soest and Wine, 1968). Cette méthode, appelée également dosage ADF-NDF, est basée sur la différence de solubilité des constituants dans deux détergents différents. Elle est réalisée sur des échantillons préalablement séchés, la plupart du temps délipidés et réduits en poudre afin d'optimiser l'homogénéité du milieu (*la prise d'essai est généralement de l'ordre du gramme).* Les réactions d'attaque sont réalisées dans des frittés spécifiques (porosité 2) prévus pour s'adapter au Fibertec M2 (FOSS) qui va permettre de réaliser les manipulations (équipement équipé d'un chauffage et d'un reflux pour réaliser toutes les manipulations en continu sans nécessité de transvaser).

L'**attaque NDF** (*Neutral Detergent Fiber*) nécessite un détergent neutre, à base d' Éthylène Diamine TétraAcétate de sodium – EDTA, qui va solubiliser tous les composés non pariétaux. Le résidu obtenu est constitué des composés suivants : hémicelluloses, lignine et cellulose.

Lors de la **première attaque ADF** (*Acid Detergent Fiber*), le détergent acide est constitué de Cétyl Triméthyl Ammonium Bromure (CTAB) et d'acide sulfurique dilué. Cette attaque va permettre de solubiliser à la fois les composés non pariétaux, notamment les protéines et pectines, ainsi que les hémicelluloses. Il va donc être possible de récupérer un résidu insoluble constitué de lignine et de cellulose.

La **deuxième attaque ADF**, réalisée sous l'action d'un oxydant puissant, le permanganate de potassium, permet, quant à elle, de solubiliser la lignine. Le résidu est cette fois uniquement constitué de cellulose.

Les teneurs en fibres, hémicelluloses, lignine ou cellulose, respectivement **Hc, Li** et **C**, vont ainsi pouvoir être déterminées en se basant sur la Figure PE-1.

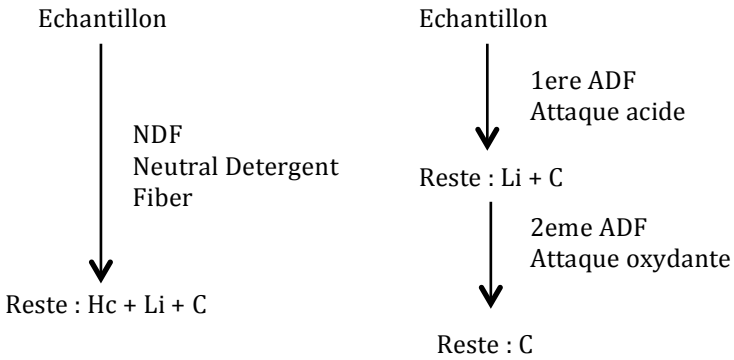

Figure PE - 1 : Schéma des attaques chimiques subies par la matière végétale lors du dosage ADF-NDF

a) Réalisation de l'attaque NDF

L'échantillon à analyser (1 g), placé dans un fritté installé dans l'appareil Fibertec *system M-Hot extractor* (FOSS), est mis en présence de 100 mL du réactif NDF. Celui-ci est composé de 30 g de lauryl sulfate de sodium, 18,61 g d'Ethylène Diamine TétraAcétate de sodium (EDTA), 4,56 g de phosphate disodique, 6,81 g de borate de sodium décahydrate, 10 mL d'éthylène glycol monoéthyl éther et 1 L d'eau déminéralisée.

Après une heure d'ébullition, les réactifs sont éliminés par filtration sous vide et l'échantillon est rincé à l'eau bouillante jusqu'à disparition de la mousse formée. Il est ensuite placé à l'étuve à 103 ± 2 °C pendant 24 heures avant d'être calciné au four à 450 °C pendant 6 heures. Le fritté et le résidu doivent être pesés après les différentes étapes, séchage et calcination.

Cela permet alors de déterminer la teneur totale en composés pariétaux (**hémicelluloses**, **cellulose** et **lignine**).

b) Réalisation des deux attaques ADF

Egalement réalisée avec l'appareil Fibertec *system M-Hot extractor* (FOSS), la première attaque ADF se fait par ajout à l'échantillon (1 g) de 100 mL du réactif ADF. Celui-ci est composé de 20 g de cétyl triméthyl ammonium bromure (CTAB) dans 1 L d'acide sulfurique 1 N.

Après une heure d'ébullition, les réactifs sont éliminés par filtration sous vide et l'échantillon est rincé à l'eau bouillante jusqu'à disparition de la mousse. Il est ensuite placé à l'étuve à 103 ± 2 °C pendant 24 heures avant de subir la deuxième attaque ADF.

Lors de cette deuxième opération, le résidu est placé dans l'appareil Fibertec *sytem M-Cold extractor* (FOSS) puis est mis en présence de 25 mL de solution mixte. Cette dernière est constituée de deux volumes de solution de permanganate de potassium saturée (50 g/L) et d'un volume de solution tampon composée de 6 g de nitrate de fer, 0,15 g de nitrate d'argent, 100 mL d'eau déminéralisée, 500 mL d'acide acétique glacial, 5 g d'acétate de potassium et 400 mL de ter-butanol.

Après 90 minuntes de mise en contact, les réactifs sont éliminés par filtration sous vide et le résidu est rincé par deux solutions différentes, la première étant composée de 50 g d'acide oxalique dihydraté, de 700 mL d'éthanol à 95 %, de 50 mL d'acide chlorhydrique 12 N et de 250 mL d'eau déminéralisée et la seconde étant une solution d'éthanol à 80 %. Le résidu est ensuite placé à l'étuve pendant 24 heures avant d'être mis à calciner dans le four à 450 °C pendant 6 heures. Le fritté doit être pesé après chaque étape, séchage et calcination.

Cela permet de déterminer la teneur en **cellulose** et en **lignine**.

PE.1.2.2.4. Détermination de la teneur en protéines

La teneur en protéines est déterminée par la méthode du Kjedahl selon la norme NF EN ISO 5983-1 (2005). Cette méthode consiste à minéraliser l'azote organique contenu dans l'échantillon étudié en azote minéral (ammoniac) puis à effectuer le dosage acido-basique de cet ammoniac.

L'analyse s'effectue en deux étapes : la minéralisation de l'échantillon grâce à l'appareil Digestor 2020 (TECATOR) et le dosage de l'ammoniac grâce au Kjeltec 2200 (FOSS).

La minéralisation de la prise d'essai (*environ 1 g selon la teneur estimée en protéines*) est effectuée par l'acide sulfurique concentré (12,5 mL à 95 %) durant une nuit. Le lendemain, deux pastilles de catalyseur ($CuSO_4$) sont ajoutées puis l'échantillon est mis à chauffer à 400 °C pendant 1 heure. Durant cette étape, la totalité de l'azote de l'échantillon est transformée en ions ammoniums.

Après refroidissement des tubes de minéralisation, ceux-ci sont installés dans le Kjeltec 2200 (FOSS) et l'ammoniac produit est entraîné de façon automatique par distillation à la vapeur. L'appareil délivre de l'eau distillée puis de la soude à 40 % dans chaque tube afin de transformer les ions ammonium en ammoniac, qui va être piégé par une solution d'acide borique à 4 %. L'ammoniac ainsi formé est dosé par une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 N grâce à un virage d'un mélange d'indicateurs colorés, le vert de bromocrésol et le rouge de méthyle.

Par convention, la teneur en protéines de l'échantillon est obtenue en multipliant la teneur en azote total par un coefficient empirique. Ce coefficient tient compte de la masse molaire moyenne des acides aminés composant les protéines à quantifier. Ce coefficient varie en fonction de la matière végétale étudiée ; dans notre cas, nous utilisons la valeur de 6,25.

La teneur en protéines, notée **P** et exprimée en pourcentage massique, peut donc être déterminée par l'équation suivante :

$$\mathbf{P = 6,25 \times \frac{M_N \times C \times (V_1 - V_0)}{m \times MS} \times 100}$$

Avec $\mathbf{M_N}$ la masse molaire de l'azote (M_N = 14,007 g/mol), **C** la concentration de la solution d'acide chlorhydrique (mol/L), $\mathbf{V_0}$ le volume équivalent d'acide chlorhydrique utilisé pour doser un blanc (mL), $\mathbf{V_1}$ le volume équivalent d'acide chlorhydrique utilisé pour doser un échantillon (mL), **m** la masse de la prise d'essai (mg) et **MS** le taux de matière sèche dans l'échantillon (%m).

PE.1.2.2.5. Détermination de la teneur en lipides

La teneur en lipides est déterminée selon la norme française NF V 03-908. La prise d'essai est préalablement broyée et pesée (environ 10 g). Puis les lipides sont extraits dans un appareil d'extraction continue (Soxhlet) à l'aide du cyclohexane (environ 2/3 du

volume de la capacité du ballon). Après 6 heures d'extraction, le solvant est éliminé par évaporation à l'aide d'un évaporateur rotatif. Les dernières traces de cyclohexane sont chassées en plaçant le ballon de l'appareil dans une étuve à 103 ± 2 °C jusqu'à poids constant.

L'extrait ainsi obtenu est pesé. On peut alors déterminer la teneur en lipides, notée **L**, et exprimée en pourcentage massique, de l'échantillon :

$$\mathbf{L} = \frac{\mathbf{m_2} - \mathbf{m_0}}{\mathbf{m_1} \times \mathbf{MS}} \times \mathbf{100}$$

Avec $\mathbf{m_0}$ la tare du ballon avec le régulateur d'ébullition (pierre ponce) (g), $\mathbf{m_1}$ la masse de la prise d'essai (g), $\mathbf{m_2}$ la masse du ballon, du régulateur d'ébullition (pierre ponce) et de l'extrait lipidique après séchage (g) et **MS** le taux de matière sèche de l'échantillon (%m).

PE.1.3. Caractérisations physiques

Toutes les analyses quantitatives réalisées dans cette partie ont été effectuées en triplicat.

PE.1.3.1. Observations microscopiques

PE.1.3.1.1. Observations au microscope optique

Les échantillons sont observés à l'aide du microscope optique Eclipse E600 (NIKON) muni d'oculaires grossissants x 10 et d'un objectif x 100. Le microscope est équipé d'une caméra numérique DMX 1200 (NIKON), elle-même reliée à un ordinateur. Le logiciel Lucia G permet la récupération des clichés.

PE.1.3.1.2. Observations au microscope électronique à balayage

L'observation des échantillons se fait par l'utilisation d'un microscope électronique à balayage 435 VP (LEO). Avant chaque observation, les échantillons sont séchés sous vide puis métallisés à l'argent, sous plasma d'argon. Les images sont ensuite enregistrées grâce au logiciel LEO 32. Lors de nos mesures, le détecteur QSBD est utilisé.

Ces essais ont été réalisés au sein du Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) de Toulouse avec l'aide de Yannick THEBAULT.

PE.1.3.2. Etude de la répartition granulométrique

PE.1.3.2.1. Granulométrie par tamisage

L'analyse granulométrique par tamisage consiste à étudier la répartition des particules d'un échantillon en fonction de leur taille. Cette répartition est évaluée par l'utilisation d'une tamiseuse (RETSCH) avec des tamis normalisés.

La matière, préalablement pesée, est tamisée à travers un empilement de tamis d'ouverture de mailles connue pendant 10 minutes à 70 % de l'intensité maximale de vibration du tamis. Le profil granulométrique est déterminé par pesée des différentes fractions entre deux tamis successifs.

PE.1.3.2.2. Granulométrie laser

La granulométrie laser permet de mesurer la taille des particules de manière beaucoup plus précise que par la méthode du tamisage.

Cette technique est basée sur le principe de diffraction et diffusion de la lumière lorsqu'un faisceau laser rencontre un échantillon de particules dispersées. Chaque particule diffracte la lumière selon un angle qui est fonction de sa taille ; plus la particule est petite, plus l'angle de diffraction est grand selon la théorie de Fraunhofer (la particule étant supposée sphérique). Il est ainsi possible en analysant l'image de diffraction obtenue de déterminer la taille des grains et également leur distribution.

Ces essais ont été réalisés sur le granulomètre du Laboratoire de Génie Chimique (LGC) de Toulouse avec l'aide d'Eric LACROUX.

PE.1.3.3. Densité des échantillons

PE.1.3.3.1. Densité tapée

La densité tapée est déterminée à l'aide de l'appareil Densitap ETD-20 (GRANULOSHOP). Celui-ci permet de compacter de façon reproductive des poudres dans une éprouvette graduée. L'échantillon est d'abord pesé puis tassé (3 cycles de tassement avec respectivement 500, 750 puis 1250 coups). Le volume occupé après tassement est lu à l'aide de la graduation de l'éprouvette. La densité tapée de l'échantillon est ainsi mesurée directement par l'appareil.

PE.1.3.3.2. Densité vraie

La densité apparente est mesurée à l'aide d'un pycnomètre à hélium AccuPyc 1330 (MICROMERITICS). La méthode consiste à mesurer le volume d'hélium déplacé par une masse connue de poudre, parfaitement séchée au préalable, pour ainsi déterminer la densité réelle du matériau. De par son faible diamètre moléculaire, l'hélium peut pénétrer de faibles cavités. Toutefois, il n'est possible de mesurer le volume réel et la masse volumique vraie que si la porosité de la matière est ouverte. Ainsi, la masse volumique obtenue peut être plus faible que la masse volumique absolue en cas de porosité fermée dans la poudre.

Ces essais ont été réalisés par le Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) de Toulouse.

PE.1.3.4. Affinité des échantillons à l'eau

PE.1.3.4.1. Isothermes de sorption/désorption

Les isothermes de sorption et désorption de vapeur ont été déterminés par une méthode dynamique, sur un appareil de type DVS (*Dynamic Vapor System*) Advantage (SURFACE MEASUREMENT SYSTEM), sur des échantillons de masse comprise entre 10 et 20 mg.

Le principe est de placer l'échantillon dans un courant d'air à une température et une humidité relative constante (de 0 à 90 %) jusqu'à stabilisation de la masse. Après séchage de l'échantillon, l'humidité relative est augmentée progressivement en 7 paliers ; le passage au palier d'humidité suivant n'est effectué que lorsque les variations de masse en pourcentage sont inférieures à 5.10^{-3} en une minute ou au bout de 10 heures si la condition précédente n'est pas remplie. Lorsque le palier maximum est atteint, l'humidité relative est diminuée suivant le même principe.

L'appareil possède une microbalance de haute précision permettant de déterminer des variations de masse de l'ordre de 0,1 µg.

Ces essais ont été réalisés au Laboratoire de Chimie Agro-industrielle (LCA) par Guadalupe VACA MEDINA.

PE.1.3.4.2. Taux de gonflement

Le taux de gonflement d'une matière végétale est déterminé par la mise en contact dans une éprouvette graduée d'une masse connue de solide et d'un excès d'eau déminéralisée.

Après avoir mis l'échantillon à tremper pendant une nuit, le volume total occupé par le mélange est lu directement sur l'éprouvette. Le mélange solide/eau est ensuite égoutté sur une toile de filtration. Le volume de l'extrait aqueux obtenu est ainsi mesuré.

Le taux de gonflement, noté $\mathbf{T_{gonflement}}$ et exprimé en pourcentage, est alors déterminé par l'équation suivante :

$$\mathbf{T_{gonflement}} = \frac{\mathbf{V_t} - \mathbf{V_a}}{\mathbf{V_s}} \times \mathbf{100}$$

Avec $\mathbf{V_s}$ le volume occupé par le solide avant ajout d'eau (mL), $\mathbf{V_t}$ le volume total occupé par le mélange après une nuit de trempe (mL) et $\mathbf{V_a}$ le volume de l'extrait aqueux après filtration (mL).

PE.1.3.4.3. Propriétés de mouillage – Angle de goutte

La mesure de l'angle de goutte, ou angle de contact, consiste à évaluer la capacité d'un liquide à s'étaler sur une surface solide. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente entre le substrat et la goutte de liquide, dans notre cas de l'eau, déposée par une seringue.

Il est donc ainsi possible de déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface, ou du moins de comparer des solides entre eux. En effet, si l'angle entre la goutte et le substrat est inférieur à 90 °, la matrice est considérée hydrophile et inversement, si ce même angle est supérieur à 90 °, la matrice est considérée hydrophobe.

Nous avons réalisé ces essais sur l'équipement du Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) de Toulouse.

PE.1.3.5. Analyse thermique

PE.1.3.5.1. Analyse thermogravimétrique ATG

L'analyse thermogravimétrique est réalisée à l'aide d'un équipement constitué d'une enceinte étanche afin de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four pour maîtriser les montées en température, d'une micro-balance, le tout couplé à un système d'acquisition (STA 449 F3 Jupiter - NETZSCH).

La mesure consiste à relever la perte de masse d'un échantillon de 200 à 500 mg soumis à une augmentation de température jusqu'à 1100 °C avec une rampe de 10 °C/min. Les échantillons sont au préalable conditionnés à l'étuve à 103 ± 2 °C afin de les sécher le plus possible.

Les résultats sont ensuite dérivés grâce au logiciel PeakFit pour obtenir la courbe différentielle de l'analyse thermogravimétrique (DTG) qui nous permet de mieux identifier les phases de décomposition des matières.

Ces essais ont été réalisés par le Laboratoire des Matériaux et Durabilité de Construction (LMDC) de Toulouse avec l'aide de Guillaume LAMBARE.

PE.1.3.5.2. Détermination du pouvoir calorifique PCS - PCI

Les pouvoirs calorifiques supérieur (PCS) et inférieur (PCI), correspondent à l'énergie dégagée par la combustion de l'échantillon en récupérant, pour le PCS, ou non, pour le PCI, la chaleur latente de condensation de la vapeur d'eau produite pendant la combustion.

Le biocombustible (environ 1 g) est brûlé sous oxygène à haute pression dans une bombe calorimétrique.

Le PCS, exprimé en kJ/kg, se calcule à partir de l'élévation de température de l'eau contenue dans le vase calorimétrique (environ 2 L), compte tenu des réactions chimiques secondaires et éventuellement des pertes thermiques.

Le PCI, exprimé également en kJ/kg, est calculé à partir de la valeur mesurée de PCS, selon la formule suivante :

$$\mathbf{PCI = PCS \times 212,2\ H}$$

Avec **H** la teneur en humidité des échantillons (%m) et **212,2** un facteur tenant compte de la masse d'eau formée par combustion d'un kilogramme de matière et de la chaleur latente de l'eau égale à 2358 kJ/kg.

Ces essais ont été réalisés par le Centre de coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD) de Montpellier, sur un calorimètre Isopéribole 6200 (PARR Instrument).

PE.2. Caractérisation des échantillons de terre cuite

PE.2.1. Préparation des échantillons de terre cuite

PE.2.1.1. Echantillons réalisés au CRED

Les échantillons de terre cuite étudiés dans le chapitre 2 ont tous été préparés au Centre de Recherche et Développement (CRED) de TERREAL (Castelnaudary, 11), après discussion sur les formulations envisagées entre les différents partenaires (TERREAL ainsi que les laboratoires de recherche LMDC, RAPSODEE et LCA).

La préparation des échantillons suit le protocole recommandé par les industriels comme présenté sur la Figure PE-2.



Figure PE - 2 : Préparation des échantillons de terre cuite (a : malaxage, b : laminage, c : extrusion, d : séchage et e : cuisson)

Dans un premier temps, le mélange de fabrication, contenant argile et sable, est broyé à une granulométrie adéquate (environ 3 mm). Ce mélange nécessite un certain pourcentage de sable afin de contrôler la plasticité de la formulation au cours de la fabrication. En effet, les argiles seules possèdent une plasticité relativement importante ce qui peut entraîner des problèmes de processabilité. Ces argiles trop plastiques, et présentant une forte humidité, sèchent difficilement et de manière inégale sur l'ensemble du produit entraînant des tensions voire des ruptures du fait d'un retrait de séchage important. Pour éviter ces défauts, des éléments « dégraissants » non plastiques, ou inertes, sont ajoutés à la formulation. Ils vont permettre de donner une texture moins compacte au produit, tout en assurant une bonne élimination de l'eau ou des gaz lors des étapes de séchage et cuisson. Ces « dégraissants », ou « draînants », qui n'absorbent pas l'eau, permettent une meilleure circulation de celle-ci et ainsi un séchage plus rapide (Kornmann, 2005).

Dans notre cas, du sable issu des carrières de Bordeneuve (31) est utilisé.

Les additifs végétaux sont également préparés pour atteindre les granulométries souhaitées suivant le protocole décrit au paragraphe PE.1.1. On dispose de trois fractions granulométriques pour la paille de blé et le tourteau de tournesol (une de granulométrie inférieure à 0,5 mm, une de granulométrie comprise entre 0,5 et 1,0 mm et une de granulométrie plus large supérieure à 1,0 mm). La farine de noyaux d'olive a été conservée à sa granulométrie industrielle (d'environ 100 µm).

Après broyage, les différentes particules (argile, sable et additif) sont mises en contact dans le malaxeur avec ajout d'eau afin d'assurer une homogénéité entre les éléments du mélange. La quantité d'eau est déterminée afin d'obtenir l'humidité et la plasticité adéquates. Il s'agit en effet d'un élément clé pouvant influencer la suite de la fabrication du produit argileux. Après malaxage, la pâte argileuse obtenue est passée dans un laminoir d'ouverture 1 mm afin d'en améliorer la cohésion.

La pâte est ensuite extrudée sous vide (7,5-8 bars), conférant au produit sa forme définitive. Plusieurs corps d'épreuve ont été préparés pour ce projet : des briquettes de type Monomur avec des parois fines (a), des briquettes à double alvéole (b) et des plaquettes pour analyses (179 x 79 x 17 mm^3)(c) (Figure PE-3). Les échantillons ont été extrudés dans cet ordre afin de s'affranchir des problèmes de plasticité ; si l'échantillon avec le plus de contraintes (la briquette « Monomur ») n'est pas extrudé correctement, la plasticité n'est donc pas adéquate et ne permet pas la réalisation des autres formes. Une fois la bonne plasticité obtenue, par soucis pratiques, seules les plaquettes sont extrudées, cuites et leurs propriétés étudiées.



Figure PE - 3 : Produits de terre cuite extrudés au cours du projet (a : briquette « Monomur », b : briquette double alvéole et c : plaquette pour analyses)

Après extrusion, les échantillons sont séchés dans une étuve à 25 °C pendant 2 jours, 45 °C pendant 24 heures et 105 °C pendant 24 heures puis cuits suivant une montée en température de 11 heures jusqu'à atteindre une température maximale de 920 °C maintenue pendant 1 heure.

Les échantillons sont ensuite mis à disposition pour être caractérisés par les différents partenaires du projet.

Les échantillons sont désignés de la manière suivante : **Ref.** pour la référence sans matière végétale et **x-MV-g** pour les échantillons de briques porosées avec **x** le taux

d'incorporation (%m), **MV** la nature de la Matière Végétale (PB pour la paille de blé, TT pour le tourteau de tournesol et FNO pour la farine de noyaux d'olive) et **g** la granulométrie de la biomasse (mm).

PE.2.1.2. Echantillons réalisés au LCA

L'ensemble des échantillons de terre cuite étudiés dans le chapitre 3 a été réalisé au LCA, en adaptant le protocole présenté au paragraphe PE.2.1.1. aux équipements présents au laboratoire.

Le procédé compte quasiment les mêmes étapes que celui utilisé au CRED ; seule l'étape de laminage a été éliminée, le LCA ne possédant pas de laminoir :

- Malaxage : mise en contact des particules d'argile, sable et additifs, préparés au préalable, auxquelles est rajoutée une quantité adéquate d'eau,
- Extrusion sous vide sur une boudineuse de laboratoire (Figure PE-4) afin de former des plaquettes de terre cuite,
- Séchage à l'étuve selon le profil suivant : 24 heures à 25 °C sous 60 % d'humidité relative, 24 heures à 50 °C et 24 heures à 105 °C,
- Cuisson à 920 °C avec une montée en température de 11 heures et un maintien de la température maximale pendant 1 heure.

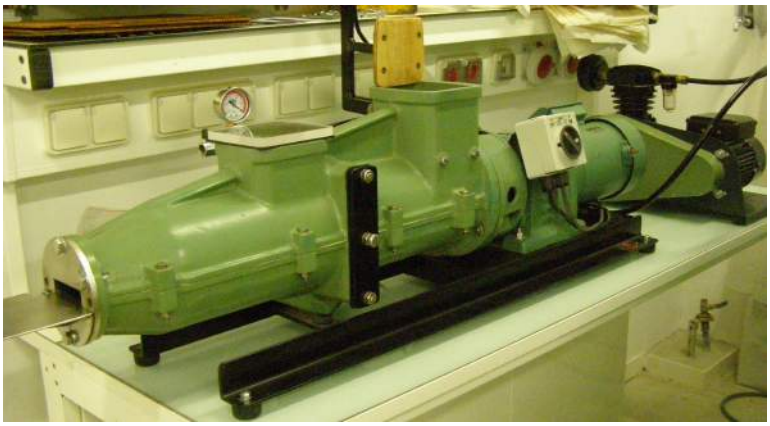

Figure PE - 4 : Boudineuse disponible au LCA sur laquelle ont été réalisées les plaquettes

PE.2.2. Caractérisation des échantillons de terre cuite

Les propriétés physiques (retrait linéaire, perte au feu, densité apparente, absorption d'eau et porosité), mécaniques (résistance en flexion) et thermiques ont été mesurées.

PE.2.2.1. Observation microscopique des échantillons de terre cuite

Les échantillons de terre cuite ont été observés au microscope électronique à balayage, dont le principe a été décrit au paragraphe PE.1.3.1.2.

PE.2.2.2. Mesure des propriétés des échantillons de terre cuite

PE.2.2.2.1. Retrait linéaire

Le retrait linéaire (**RL**) est déterminé en mesurant la longueur de l'échantillon avant et après le séchage en utilisant un pied à coulisse, selon la norme américaine ASTM C210-95. Exprimé en pourcentage, il est calculé en utilisant l'équation suivante :

$$\mathbf{RL} = \frac{\mathbf{L_{initial}} - \mathbf{L_{sec}}}{\mathbf{L_{initial}}} \times \mathbf{100}$$

Avec $\mathbf{L_{initial}}$ la longueur de l'échantillon cru (après extrusion) (mm) et $\mathbf{L_{sec}}$ la longueur de l'échantillon sec (mm).

Les mesures ont été réalisées sur 6 plaquettes par formulation.

PE.2.2.2.2. Perte au feu

La perte au feu (**PF**) est déterminée en mesurant la perte de masse de l'échantillon, par pesée, entre les étapes de séchage et de cuisson. Exprimée en pourcentage, elle est calculée selon l'équation suivante :

$$\mathbf{PF} = \frac{\mathbf{m_{sec}} - \mathbf{m_{cuit}}}{\mathbf{m_{sec}}} \times \mathbf{100}$$

Avec $\mathbf{m_{sec}}$ la masse de l'échantillon après séchage (g) et $\mathbf{m_{cuit}}$ la masse de l'échantillon après cuisson (g).

Les mesures ont été réalisées sur 6 plaquettes par formulation.

PE.2.2.2.3. Porosité accessible à l'eau et masse volumique apparente

La porosité accessible à l'eau ($\boldsymbol{\varepsilon_{eau}}$ en %) ainsi que la masse volumique apparente ($\boldsymbol{\rho}$ en kg/m^3) des échantillons de terre cuite ont été déterminées par saturation sous vide selon le protocole recommandé par Hornain (2007) (protocole AFPC-AFREM).

$$\boldsymbol{\varepsilon_{eau}} = \frac{\mathbf{m_{air}} - \mathbf{m_{sec}}}{\mathbf{m_{air}} - \mathbf{m_{eau}}} \times \mathbf{100} \qquad \boldsymbol{\rho} = \frac{\mathbf{m_{sec}}}{\mathbf{m_{air}} - \mathbf{m_{eau}}} \times \boldsymbol{\rho_{eau}}$$

Avec $\mathbf{m_{eau}}$ la masse de l'échantillon immergé dans l'eau (kg), $\mathbf{m_{air}}$ la masse de l'échantillon imbibé pesé dans l'air (kg), $\mathbf{m_{sec}}$ la masse de l'échantillon séché à 103 °C et pesé dans l'air (kg) et $\boldsymbol{\rho_{eau}}$ la masse volumique de l'eau contenue dans le bac de pesée hydrostatique (kg/m^3).

Les mesures ont été réalisées sur 6 plaquettes par formulation.

PE.2.2.2.4. Absorption d'eau

L'absorption d'eau (**AE**), exprimée en pourcentage, a été déterminée suivant la norme ASTM C373-88. Les échantillons sont séchés à 103 °C pendant 24 heures jusqu'à une

masse constante. Ils sont ensuite refroidis jusqu'à température ambiante pendant 24 heures avant d'être totalement immergés dans un bac d'eau. Après 24 heures d'immersion, la surface des échantillons est séchée et les échantillons pesés. L'absorption d'eau est calculée selon l'équation suivante :

$$\mathbf{AE} = \frac{\mathbf{m_{humide}} - \mathbf{m_{sec}}}{\mathbf{m_{sec}}} \times \mathbf{100}$$

Avec $\mathbf{m_{sec}}$ la masse de l'échantillon séché (g) et $\mathbf{m_{humide}}$ la masse de l'échantillon essuyé après immersion dans l'eau (g).

Les mesures ont été effectuées sur 6 plaquettes par formulation.

PE.2.2.2.5. Propriété mécanique – résistance en flexion

Dans cette étude, seule la résistance en flexion est caractérisée.

La résistance en flexion des échantillons après cuisson a été déterminée en utilisant la méthode de flexion 3 points avec une charge de 0,5 kN/s jusqu'à rupture de l'échantillon.

On peut alors calculer la contrainte maximale ($\boldsymbol{\sigma}$ en N/mm^2 ou MPa) en utilisant l'équation suivante :

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{\mathbf{3F_{max} \times L}}{\mathbf{2bh^2}} \times \mathbf{100}$$

Avec $\mathbf{F_{max}}$ la charge maximale à la rupture (N), **L** l'élancement, c'est à dire la distance entre les appuis pour la méthode de flexion 3 points (mm), **b** l'épaisseur de la section de l'échantillon au point de rupture (mm) et **h** la hauteur de la section de l'échantillon au point de rupture (mm).

Les mesures ont été réalisées sur 6 plaquettes par formulation.

PE.2.2.2.6. Propriété thermique – Conductivité thermique

La mesure de la conductivité thermique s'effectue au moyen d'un dispositif appelé Desprotherm (THERMICAR) qui permet de mesurer l'effusivité thermique et la capacité thermique des matériaux. Cette méthode suit les normes ASTM C518, ISO 8301 et NF EN 12667.

Cet appareil produit un gradient de température le long de l'épaisseur de l'échantillon et mesure le flux de chaleur, qui, converti par logiciel, donne la valeur de l'effusivité thermique. La surface de mesure est de 60 x 40 mm^2 avec une épaisseur d'échantillon d'au moins 10 mm.

Dans notre cas, la conductivité thermique ($\boldsymbol{\lambda}$ en W/m.K) est obtenue par calcul après mesure de l'effusivité (*via* le Desprotherm) et de la masse volumique de l'échantillon (paragraphe PE.2.2.2.3.), selon la formule suivante :

$$\boldsymbol{\lambda = \frac{E^2}{\rho \times C_p}}$$

Avec **E** l'effusivité thermique de l'échantillon ($J/m^2.K.s^{1/2}$), **ρ** la masse volumique apparente de l'échantillon (kg/m^3) et $\mathbf{C_p}$ la capacité thermique spécifique (J/kg.K)

Les mesures ont été réalisées sur 3 plaquettes par formulation (avec 3 mesures par plaquette).

PE.3. Modification des matières végétales et caractérisations

PE.3.1. Modification des matières végétales par imprégnation

PE.3.1.1. Traitement préalable de la matière végétale

Avant que la matière végétale soit imprégnée, il a été envisagé de réaliser des traitements sur la surface de la fibre.

PE.3.1.1.1. Traitement à la soude

La matière végétale (5 g) est mise à tremper dans une solution de soude (NaOH) 1M en large excès (100 mL) pendant une nuit à température ambiante, puis rincée jusqu'à pH = 7 et mise à sécher à 50 ± 2 °C (Oh et al., 2005). Le taux de rétention de l'eau par la matière traitée à la soude a ensuite été mesuré et comparé à la matière brute non traitée.

PE.3.1.1.2. Traitement aux ultrasons

La matière végétale (5 g) est plongée dans un récipient d'eau (100 mL) et mise au bain à ultrasons pendant 3 périodes de 20 min. Elle a ensuite été filtrée et mise à sécher à l'étuve à 50 ± 2 °C (adapté d'Aimin et al., 2005). Le taux de rétention de l'eau par la matière traitée aux ultrasons a ensuite été mesuré et comparé à la matière brute non traitée.

PE.3.1.2. Imprégnation des matières végétales

La matière végétale est mise à tremper dans un large excès de solution contenant des carbonates sous agitation mécanique. Différents temps de trempe ont été étudiés afin de déterminer celui conduisant aux meilleurs résultats.

Dans le cadre de cette étude, 5 g de matière végétale ont été plongés dans 100 mL de solution carbonatée.

Le mélange solide/liquide a été égoutté sur une toile de filtration. Le solide imprégné a ensuite été mis à sécher à l'étuve à 50 ± 2 °C pendant une nuit avant d'être purifié.

PE.3.1.3. Purification des matières végétales imprégnées

Afin de vérifier si la matière végétale a bien été imprégnée, il a été nécessaire de purifier les échantillons en utilisant un appareil d'extraction continue (Soxhlet) à l'aide d'éthanol absolu (environ 2/3 du volume de la capacité du ballon). Après environ 6 heures d'extraction, le solvant a été éliminé par évaporation à l'aide d'un évaporateur rotatif.

La matière végétale purifiée a ensuite été mise à sécher à l'étuve à 50 ± 2 °C pendant une nuit.

PE.3.1.4. Caractérisation des matières végétales imprégnées

PE.3.1.4.1. Spectrométrie infrarouge

Les échantillons de matières végétales ont ensuite été analysés en spectrométrie infrarouge avant et après purification.

Les spectres infrarouges ont été obtenus avec un spectrophotomètre Spectrum 65 (PERKINELMER), utilisé en mode ATR (*Attenuated Total Reflection*) avec une gamme spectrale du nombre d'onde entre 650 et 4000 cm^{-1} et une résolution de 4 cm^{-1}. Dans notre cas, il a été préféré d'utiliser l'ATR ainsi que les équipements associés afin de ne pas détériorer les échantillons à analyser. [1]

Le but étant de carbonater les matières végétales étudiées, une attention toute particulière a été portée sur la bande d'élongation caractéristique de la liaison C=O observée vers 1700-1750 cm^{-1} qui devrait être présente si la carbonatation a été correctement effectuée.

PE.3.1.4.2. Taux de rétention des matières végétales

Le taux de rétention des matières végétales, avant imprégnation, a été déterminé par calcul après avoir mesuré leur gonflement selon le protocole détaillé au paragraphe PE.1.3.4.2.

Le taux de rétention ($\mathbf{T_{ret}}$, exprimé en mL/g) est calculé de la manière suivante :

$$\mathbf{T_{ret}} = \frac{\mathbf{V_{solvant}} - \mathbf{V_a}}{\mathbf{m_s}}$$

Avec $\mathbf{V_{solvant}}$ le volume de solvant utilisé pour effectuer le gonflement de la matière végétale (mL), $\mathbf{V_a}$ le volume de l'extrait après filtration (mL) et $\mathbf{m_s}$ la masse de matière végétale utilisée (g).

Les mesures de taux de rétention ont été réalisées en triplicat.

PE.3.2. Modification des matières végétales par greffage

PE.3.2.1. Utilisation d'agents de carbonatation de référence

PE.3.2.1.1. Réaction modèle adaptée des travaux de Barker *et al.* (1971)

Dans un réacteur sous agitation mécanique, 0,5 g de cellulose, préalablement séchés à 103 ± 2 °C pendant 2 heures, sont mis en contact avec 5 mL de diméthylsulfoxyde (DMSO), 0,75 mL de dioxane et 4 mL de triéthylamine (TEA) à 0 °C. Au bout de

[1] *En effet, l'échantillon de matière végétale est analysé tel quel sur le spectrophotomètre, sans bromure de potassium, comme dans le cas de préparation de pastille. Il est donc totalement récupérable après analyse.*

5 minutes, 8 mL d'éthyl chloroformate (ECF) sont ajoutés au goutte à goutte. Le réacteur est ensuite maintenu sous agitation à température ambiante pendant 20 heures.

Le solide obtenu a ensuite été filtré, lavé au diéthyl éther, à l'acétone, à l'éthanol et à l'eau (3 rinçages pour chaque solvant) puis mis à sécher à l'étuve à 50 ± 2 °C pendant une nuit.

PE.3.2.1.2. Carbonatation via l'utilisation de solvants de la cellulose

- **Etape 1 : Solubilisation de la cellulose :**

Utilisation du mélange DMAc/LiCl :

Dans un réacteur sous agitation mécanique, 0,5 g de cellulose, préalablement séchés à 103 ± 2 °C pendant 2 heures, sont mis en contact avec 20 mL de diméthyl acétamide (DMAc) à 150 °C. Au bout de 2 heures, la température est abaissée à 100 °C et 1,70 g de chlorure de lithium (LiCl) sont ajoutés. Le réacteur est ensuite maintenu sous agitation à température ambiante pendant toute la nuit (adapté de Nagel and Heinze, 2012).

Si nécessaire le lendemain, 15 mL de DMAc sont ajoutés si le mélange est encore trop visqueux.

Utilisation du mélange DMSO/TBAF :

Dans un réacteur sous agitation mécanique, 0,5 g de cellulose, préalablement séchés à 103 ± 2 °C pendant 2 heures, sont mis en contact avec 30 mL de diméthylsulfoxyde (DMSO) à température ambiante. Au bout de 10 minutes, 6 g de fluorure de tétra-*n*-butylammonium (TBAF). Le réacteur est ensuite maintenu sous agitation à 60 °C pendant 1 heure (adapté de Heinze *et al*., 2008).

- **Etape 2 : Carbonatation :**

Le milieu réactionnel est alors refroidi à 0 °C. Les réactifs sont ensuite ajoutés au goutte à goutte au système avec d'abord la triéthylamine (TEA) (12 eq/eq OH, soit 15,0 mL)[2] jouant le rôle de base puis l'éthyl chloroformate (ECF) (12 eq/eq OH, soit 10,6 mL) servant d'agent de carbonatation.

Après 2 heures de mise en contact, le milieu réactionnel est agité à 70 °C pendant 20 heures.

- **Etape 3 : Traitement – purification :**

Une fois la réaction terminée, un excès de diéthyl éther est ajouté puis le précipité obtenu est filtré, lavé à l'acétone, à l'éthanol puis à l'eau (3 rinçages pour chaque solvant). Le produit est ensuite mis à sécher à l'étuve à 50 ± 2 °C pendant une nuit.

[2] *L'anhydroglucose est l'unité de base, ou monomère, de la cellulose, qui contient 3 groupements hydroxyles libres sur lesquels la réaction de carbonatation peut avoir lieu.*

Cette réaction modèle a été testée avec diverses conditions opératoires. Elle est ensuite appliquée aux matières végétales.

PE.3.2.2. Utilisation d'agents de carbonatation plus respectueux de l'environnement

Afin d'étudier la faisabilité d'une carbonatation avec des réactifs plus respectueux de l'environnement, il a été envisagé d'utiliser le carbonate de glycérol, le diméthyl carbonate ou le diéthyl carbonate comme agent de carbonatation.

Ces essais ont été réalisés directement sur la cellulose sans solvant de solubilisation.

Dans un réacteur, la cellulose (0,5 g) a directement été mise en contact d'une base (1 eq/eq OH) (6 différentes bases ont été testées) puis du carbonate (10 eq/eq OH). Le milieu est agité à 80 °C pendant 20 heures.

Le produit obtenu a ensuite été filtré, lavé à l'acétone, à l'éthanol et à l'eau (3 rinçages pour chaque solvant) puis mis à sécher à l'étuve à 50 ± 2 °C pendant une nuit.

PE.3.2.3. Alternatives pour produire du dioxyde de carbone : formation d'esters

Le protocole utilisé dans cette partie a été adapté des travaux de Peydecastaing, (2008).

Les essais ont directement été réalisés sur la matière végétale : 1 g de matière végétale est mis en contact avec 15 mL d'un mélange acide oléique (AO)/anhydride acétique (AA), préparé avec un *ratio* molaire de 1,5.

Le milieu réactionnel est agité à 140 °C pendant 2 heures pour conduire à la formation d'esters.

Le produit obtenu a ensuite été filtré, lavé à l'acétone, à l'éthanol et à l'eau (3 rinçages pour chaque solvant) puis mis à sécher à l'étuve à 50 ± 2 °C pendant une nuit.

PE.3.2.4. Caractérisation des matières végétales modifiées par greffage

PE.3.2.4.1. Spectrométrie infrarouge

Le protocole de l'analyse par spectrométrie infrarouge est détaillé au paragraphe PE.3.1.4.

PE.3.2.4.2. Résonance magnétique nucléaire à l'état solide ^{13}C

Les spectres ^{13}C ont été enregistrés sur un spectromètre Avance 400WB (BRUKER) en utilisant les techniques de l'angle magique et de la polarisation croisée (CP-MAS). La vitesse de rotation du rotor dans lequel sont placés les échantillons est de 10 kHz. .

Dans notre cas, les échantillons modifiés ont toujours été comparés aux références (cellulose, paille de blé ou farine de noyaux d'olive) et les nouveaux pics formés ont permis de caractériser les groupements greffés. En théorie, si la carbonatation a bien eu lieu, un pic caractéristique de la liaison C=O est alors observable vers 155 ppm.

Ces analyses RMN ^{13}C aident également à déterminer le degré de substitution des échantillons modifiés.

Par exemple, dans le cas de l'attaque de la cellulose par l'éthyl chloroformate, le DS, correspondant au nombre de groupements qui ont pu se greffer sur le motif anhydroglucose peut être calculé selon la méthode suivante :

- Attribution des différents pics du spectre RMN ^{13}C (avec l'aide de la structure théorique de la cellulose obtenue (Figure PE-5) et intégration des aires des pics,

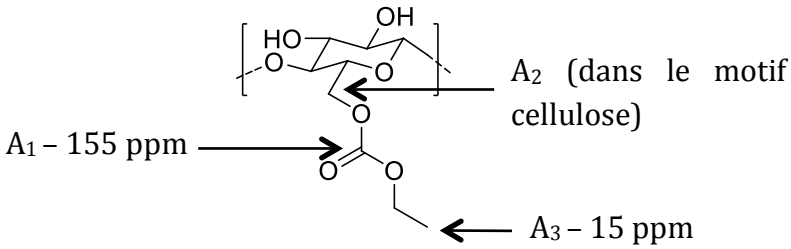

Figure PE - 5 : Schéma de la carbonatation de la cellulose par de l'éthyl chloroformate avec les intégrations RMN des carbones

- Calcul du **DS** :

$$\mathbf{DS} = \frac{\mathbf{6}}{\frac{\mathbf{A_2}}{\mathbf{A_3}} - \mathbf{1}}$$

Avec **DS** le degré de substitution de la cellulose modifiée (sans unité), $\mathbf{A_2}$ l'aire du pic correspondant au motif cellulosique dans lequel le CH_2 de l'éthyl est englobé (sans unité) et $\mathbf{A_3}$ l'aire du pic correspondant au CH_3 terminal de l'éthyl (sans unité).

En effet, l'intégrale de l'aire A_2 comprend les 6 carbones du groupement anhydroglucose et 1 carbone de la nouvelle fonction carbonate qui se répète DS fois. L'intégration de l'aire A_3 quant à elle représente le carbone de la fonction carbonate, répété DS fois dans la molécule.

Le DS est toujours compris pour la cellulose entre 0 et 3 avec une valeur de 0 si le greffage n'a pas eu lieu et une valeur de 3 si le greffage a été total, la carbonatation pouvant avoir lieu sur les 3 groupements hydroxyles du motif anhydroglucose.

Pour les matières végétales, le principe est identique, sauf qu'il s'agit d'une détermination d'un taux de greffage **GR** qui s'exprime en fonction du motif MV.

$$\mathbf{GR} = \frac{\mathbf{6}}{\frac{\mathbf{A_2}}{\mathbf{A_3}} - \mathbf{1}} * \mathbf{MV}$$

Avec **GR** le taux de greffage de la cellulose modifiée (sans unité), $\mathbf{A_2}$ l'aire du pic correspondant au motif cellulosique dans lequel le CH_2 de l'éthyl est englobé (sans

unité) et $\mathbf{A_3}$ l'aire du pic correspondant au CH_3 terminal de l'éthyl (sans unité) (Figure III A-2) et **MV** correspond soit à la paille de blé soit à la farine de noyaux d'olive.

Les analyses de RMN du solide ont été réalisées au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) par Yannick COPPEL.

PE.3.2.4.3. Hydrolyse et dosage des greffons par CPG

Une autre méthode pour déterminer le DS des échantillons de cellulose après attaque par l'éthyl chloroformate consiste à couper les greffons et à les doser en chromatographie en phase gazeuse (CPG). Ainsi, il sera possible de connaître la quantité greffée et par conséquent le DS de chaque échantillon.

- Hydrolyse des échantillons modifiés :

Selon la réaction présentée à la Figure PE-6, 0,05 g de cellulose modifiée sont introduits dans un flacon auxquels sont ajoutés 0,6 mL de NaOH 0,25 N. Le tout est placé dans un incubateur pour réaliser l'hydrolyse pendant 3 heures à 80 °C sous agitation de 80 rpm. Après attaque basique, le milieu est neutralisé à l'acide chlorhydrique (0,3 mL de HCl 0,5 N) afin d'obtenir de l'éthanol.

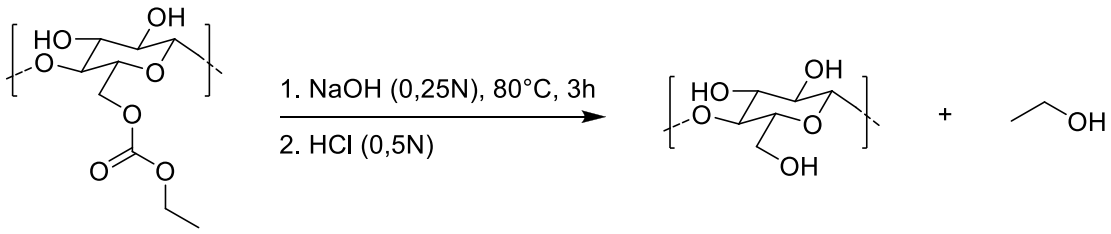

Figure PE - 6 : Hydrolyse de la cellulose modifiée à l'éthyl chloroformate

- Dosage des greffons en CPG :

L'éthanol libéré après hydrolyse des celluloses modifiées est alors dosé en CPG au moyen d'un chromatographe VARIAN 3800 couplé à un détecteur à ionisation de flamme (FID) et équipé d'une colonne capillaire (Stabilwax (RESTEK) avec L = 15 m, Ø = 0,32 mm et EF = 1 µm). La phase mobile utilisée est de l'hélium à un débit en tête de colonne de 1,7 mL/min. La température du four est maintenue à 40 °C pendant 1 min puis montée progressivement à 130 °C avec un gradient de 10 °C/min pendant 10 min. Les températures du détecteur et de l'injecteur sont respectivement de 250 °C et de 200 °C. Le volume injecté est de 2 µL avec un split de 1:25.

L'analyse quantitative de l'éthanol (EtOH) se fait par la méthode de l'étalonnage interne. L'étalon interne (EI) doit être absent du milieu réactionnel et le pic obtenu en CPG doit être bien distinct du composé à analyser. Le butan-1-ol (1-BuOH) a ainsi été choisi, puisqu'il répond à ces deux contraintes.

Afin de déterminer les courbes d'étalonnage de l'éthanol, une gamme étalon a été préparée avec des concentrations en éthanol comprises entre 1 et 10 g/L et une concentration de 10 g/L pour l'étalon interne 1-BuOH, dans l'eau.

Les temps de rétention obtenus sont les suivants : 3,2 min pour EtOH et 6,1 min pour 1-BuOH.

L'équation de la droite d'étalonnage est la suivante :

$$\frac{[\mathbf{EtOH}]}{[\mathbf{1-BuOH}]} = \mathbf{1,3097} \times \frac{\mathbf{Aire\ (EtOH)}}{\mathbf{Aire\ (1-BuOH)}} \textbf{ avec } \mathbf{R^2 = 0,99763}$$

Une fois la quantité en éthanol libéré par hydrolyse déterminée pour chaque échantillon de cellulose modifiée, le **DS**, sans unité, peut être calculé selon l'équation suivante :

$$\mathbf{DS} = \frac{\mathbf{162,14} \times \frac{\mathbf{m\ (EtOH)}}{\mathbf{M\ (greffon)}}}{\mathbf{m\ (ech)} - \frac{\mathbf{m\ (EtOH)}}{\mathbf{M\ (EtOH)}} \times \mathbf{M\ (greffon)} + \frac{\mathbf{m\ (EtOH)}}{\mathbf{M\ (EtOH)}} \times \mathbf{M\ (OH)}}$$

Avec **m(ech)** la masse de l'échantillon pesée pour l'hydrolyse (g), **m(EtOH)** la masse d'éthanol déterminée par CPG (g) et **M(greffon)** la masse molaire de la partie greffée sur le groupement anhydroglucose selon la Figure PE-5 (73,08 g/mol).

Il est également possible de calculer le taux de greffage (**GR**), exprimé en $mEq_{greffon}$/kg de matière, utile notamment quand le greffage a eu lieu sur la matière végétale, selon l'équation suivante :

$$\mathbf{GR} = \frac{\mathbf{10^6} \times \frac{\mathbf{m\ (EtOH)}}{\mathbf{M\ (greffon)}}}{\mathbf{m\ (ech)} - \frac{\mathbf{m\ (EtOH)}}{\mathbf{M\ (EtOH)}} \times \mathbf{M\ (greffon)} + \frac{\mathbf{m\ (EtOH)}}{\mathbf{M\ (EtOH)}} \times \mathbf{M\ (OH)}}$$

Avec **m(ech)** la masse de l'échantillon pesée pour l'hydrolyse (g), **m(EtOH)** la masse d'éthanol déterminée par CPG (g) et **M(greffon)** la masse molaire de la partie greffée sur le groupement anhydroglucose selon la Figure PE-5 (73,08 g/mol).

PE.3.2.4.3.4. Analyse thermogravimétrique

Le comportement thermique des matières végétales modifiées a été étudié suivant le principe présenté au paragraphe PE.1.3.5.1.

PE.3.2.4.3.5. Affinité des échantillons à l'eau

L'affinité des matières végétales à l'eau, ou angle de goutte, a été déterminée en utilisant le protocole explicité au paragraphe PE.1.3.4.3.

ANNEXE III-1

Prétraitements de la matière végétale

Le traitement de la matière végétale à la soude provoque un fort gonflement du fait de changement dans la morphologie même de la matière. En effet, le nombre de liaisons hydrogènes entre la cellulose, l'hémicellulose et la lignine est diminué, la cire protectrice de la matière est éliminée ainsi qu'une partie de la lignine et des hémicelluloses (Do Thi, 2011).

Le traitement de la matière végétale aux ultrasons, quant à lui, permet d'augmenter l'accessibilité de la matière en modifiant la structure morphologique de la fibre. Cette technique plus respectueuse des principes de la chimie verte, sans réactifs chimiques ni effluents, tend de plus en plus à remplacer les traitements chimiques (Aimin *et al*., 2005).

Une fois la matière végétale prétraitée à la soude ou aux ultrasons, son taux de rétention de l'eau (paragraphe PE.3.1.4.2.) a été déterminé suivant deux méthodes : la première, utilisée pour déterminer les taux de gonflement à l'aide d'une filtration sur toile et mesure des volumes à l'éprouvette graduée et la seconde à l'aide d'une séparation par centrifugation à 3000 g pendant 40 min.[1]

Les résultats obtenus sont présentés au Tableau i.

Tableau i : Taux de rétention de la paille de blé suivant les traitements (ultrasons ou soude)

	PB brute	**PB Ultrasons**	**PB soude**
Taux rétention éprouvette (mL/g)	10 ± 2	11 ± 2	11 ± 1
Taux rétention centrifugation (mL/g)	7 ± 1	10 ± 1	9 ± 1

Il apparaît que les taux de rétention sont sensiblement identiques malgré les traitements subis par la matière végétale : 10 mL/g pour la paille blé contre 11 mL/g pour les pailles traitées aux ultrasons ou à la soude avec la méthode à l'éprouvette. La différence est à peine plus importante avec la mesure par centrifugation avec environ 7 mL/g pour la paille brute contre 9 à 10 mL/g pour respectivement la paille traitée à la soude et celle traitée aux ultrasons.

Les volumes d'eau retenus par la méthode de centrifugation sont légèrement plus faibles qu'avec la méthode de l'éprouvette. Ceci peut s'expliquer par la force de séparation des phases solides et liquides plus importante lors de la centrifugation. En effet, lors de la mesure à l'éprouvette, seule la force de gravité permet la séparation liquide/solide.

Toutefois, au vu de ces résultats, le traitement préalable des matières végétales ne semble pas apporter de gain significatif au niveau du gonflement de la fibre. Ce

[1] *Les paramètres de centrifugation ont été obtenus après optimisation, le but étant de déterminer les conditions dans lesquelles tout le liquide non retenu par la matière végétale est éliminé.*

traitement ne semble donc pas avoir un intérêt dans ce cadre de l'imprégnation de la matière par une solution carbonatée.

ANNEXE IV-1

Données d'émissions et d'extractions

- Description -

Tableau i : Description des données d'émissions et d'extractions utilisées dans l'ACV du procédé

Processus de la base EcoInvent impliqué	Fiche EcoInvent utilisée pour les données d'émissions et d'extraction	Origine de la donnée	Description
Energie / Electricité	**Electricité** Electricity, medium voltage, prod FR, at grid	FR	Le système considère la production de l'électricité en France, les infrastructures, le réseau de distribution ainsi que les émissions directes de SF_6 dans l'air. Date : 20/08/2007
Energie / Gaz	**Gaz naturel** Heat, natural gas at boiler modulating >100kW	RER	Le système considère la consommation de carburants et d'énergie, les infrastructures, ainsi que les émissions atmosphériques. Date : 06/07/2003
Matériel / Combustible	**Diesel** Diesel, at regional storage	RER	Le système considère la distribution de la raffinerie jusqu'au lieu d'utilisation, l'exploitation des réservoirs et stations pétrolières, les émissions d'évaporation ainsi que le traitement des effluents. Date : 12/09/2003
Matériel / Combustible	**Fuel léger** Light fuel oil, at regional storage	RER	Le système considère la distribution de la raffinerie jusqu'au lieu d'utilisation, l'exploitation des réservoirs et stations pétrolières, les émissions d'évaporation ainsi que le traitement des effluents. Date : 12/09/2003
Matériel / Combustible	**Pétrole** Crude oil, prod GB, at long distance transport	RER	Le système considère la distribution de la raffinerie jusqu'au lieu d'utilisation, l'exploitation des réservoirs et stations pétrolières, les émissions d'évaporation ainsi que le traitement des effluents. Date : 04/07/2003
Matériel / Eau	**Eau du réseau** Tap water, at user	RER	Le système considère les infrastructures et l'énergie utilisées pour le traitement de l'eau ainsi que son transport jusqu'au lieu d'utilisation. Date : 19/07/2005
Matériel / Produits chimiques	**Acides gras** Fatty acids from vegetable oil, at plant	RER	Le système considère les consommations de matières premières et d'énergie ainsi que les émissions atmosphériques. Date : 02/07/2003

Processus de la base EcoInvent impliqué	**Fiche EcoInvent utilisée pour les données d'émissions et d'extraction**	**Origine de la donnée**	**Description**
Matériel / Produits chimiques	**Anhydride acétique** Acetic anhydride, at plant	RER	Le système considère les consommations de matières premières et d'énergie ainsi que les émissions atmosphériques. Date : 01/09/2007
Matériel / Produits chimiques	**Compost** Compost, at plant	CH	Le système considère l'énergie nécessaire à la production du compost, les infrastructures, les émissions ainsi que le transport lié à la collecte des déchets biogéniques. Date : 12/09/2003
Matériel / Produits chimiques	**Dioxyde de carbone** Carbon dioxide, liquid, at plant	RER	Le système considère la consommation de matières premières et énergie, les infrastructures ainsi que les émissions gazeuses liées au procédé. Date : 01/04/2004
Matériel / Produits chimiques	**Glycérol** Glycerine, from vegetable oil, at esterification plant	FR	Le système considère le procédé d'estérification des huiles végétales en esters méthyliques et glycérol, les conditions de stockage de l'huile et des produits ainsi que les traitements des eaux usées. Date : 15/08/2006
Matériel / Produits chimiques	**Méthanol** Methanol, at plant	GLO	Le système considère la consommation de matières premières et énergie, les infrastructures pour la production, ainsi que les émissions directes dans l'air et dans l'eau. Date : 22/09/2003
Matériel / Produits chimiques	**Oxyde de propylène** Propylene oxide, liquid, at plant	RER	Le système considère la consommation de matières premières et énergie, les infrastructures pour la production, ainsi que les émissions directes dans l'air et dans l'eau. Date : 20/06/2003
Matériel / Produits chimiques	**Propylene glycol** Propylene glycol, liquid, at plant	RER	Le système considère la consommation de matières premières et énergie, les infrastructures pour la production, ainsi que les émissions directes dans l'air et dans l'eau. Date : 06/08/2003

Processus de la base EcoInvent impliqué	**Fiche EcoInvent utilisée pour les données d'émissions et d'extraction**	**Origine de la donnée**	**Description**
Traitement / Agriculture	**Mise en bottes** Baling	CH	Le système considère la consommation de carburant ainsi que les émissions dans l'air dues à la combustion de carburants, l'abrasion des pneus ainsi que la mise en suspension des particules initialement au sol. Date : 06/08/2003
Traitement / Agriculture	**Moissonnage** Mowing by rotary mower	CH	Le système considère la consommation de carburants ainsi que les émissions dans l'air dues à la combustion de carburants, l'abrasion des pneus ainsi que la mise en suspension des particules initialement au sol. Date : 06/08/2003
Transport / Route	**Transport des carrières au site**	/	Le système considère la consommation de carburants, les émissions atmosphériques (particules, gaz et métaux lourds). Date : 28/09/2007
Transport / Route	**Transport par camions de 3,5 à 16 tonnes** Operation lorry 3,5-16t, fleet average	RER	Le système considère la consommation de carburants, les émissions atmosphériques directes de particules, gaz ou métaux lourds. Date : 28/09/2007
Transport / Route	**Transport par camions >16 tonnes** Operation lorry >16t, fleet average	RER	Le système considère la consommation de carburants, les émissions atmosphériques directes de particules, gaz ou métaux lourds. Date : 28/09/2007

ANNEXE IV-2

Comparaison des scénarios

- Caractérisation des impacts intermédiaires -

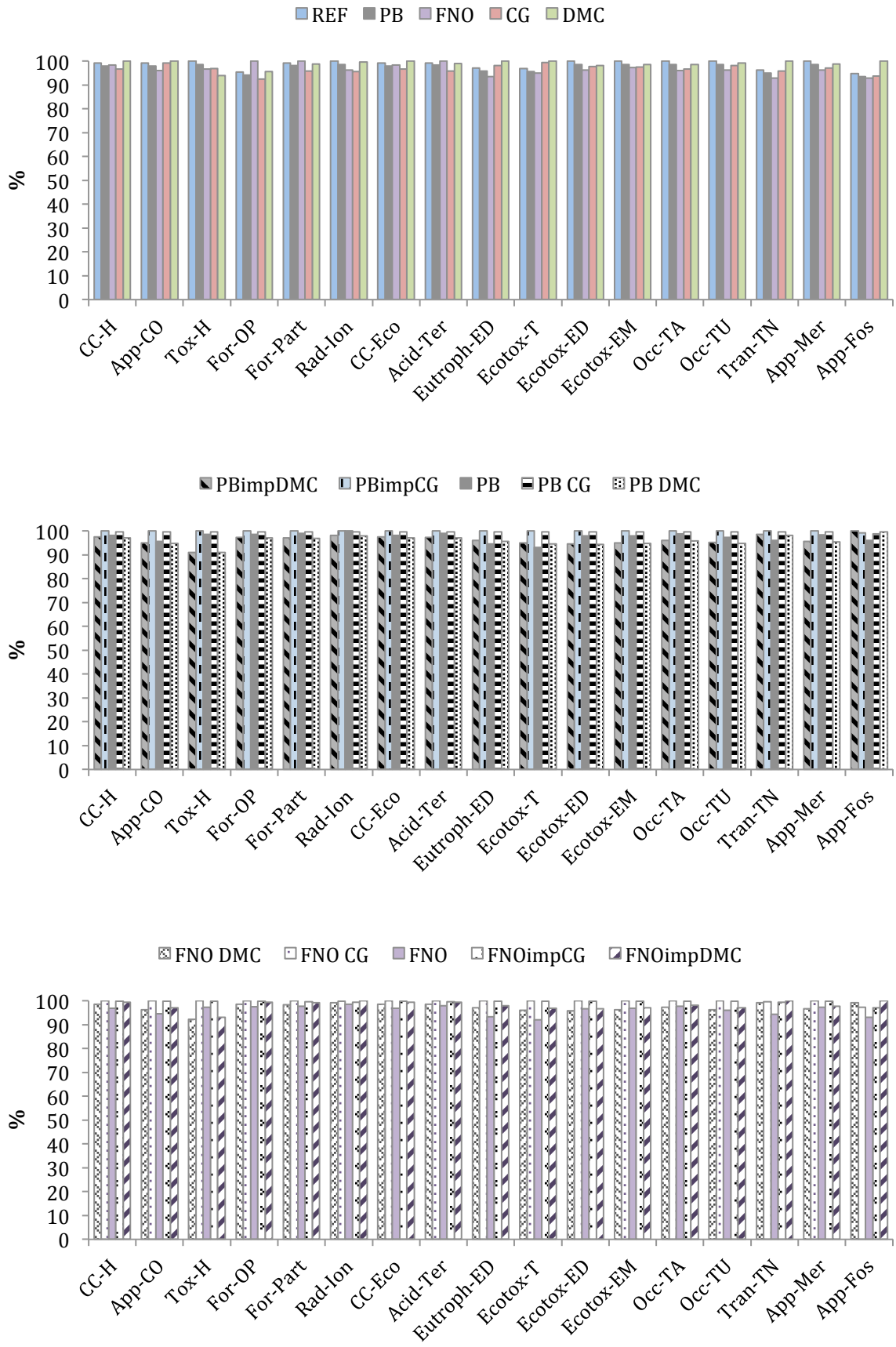

Figure IV - i : Comparaison des différents scénarios - Caractérisation des impacts intermédiaires avec ReCiPe v1.10 *Midpoint* (H) *

***** Avec les abréviations suivantes : **CC-H** : Changement climatique – santé humaine ; **App-CO** : Appauvrissement de la couche d'ozone ; **Tox-H** : Toxicité humaine ; **For-OP** : Formation d'oxydants photochimiques ; **For-Part** : Formation de particules ; **Rad-Ion** : Radiation ionisante ; **CC-Eco** : Changement climatique – écosystèmes ; **Acid-Ter** : Acidification terrestre ; **Eutroph-ED** : Eutrophisation – eau douce ; **Ecotox-T** : Ecotoxicité – terrestre ; **Ecotox-ED** : Ecotoxicité – eau douce ; **Ecotox-EM** : Ecotoxicité – eau marine ; **Occ-TA** : Occupation de terres agricoles ; **Occ-TU** : Occupation de terres urbaines ; **Tran-TN** : Transformation des terres naturelles ; **App-Mer** : Appauvrissement des ressources en minerais et **App-Fos** : Appauvrissement des ressources fossiles.

ANNEXE IV-3

Arborescence du scénario PB

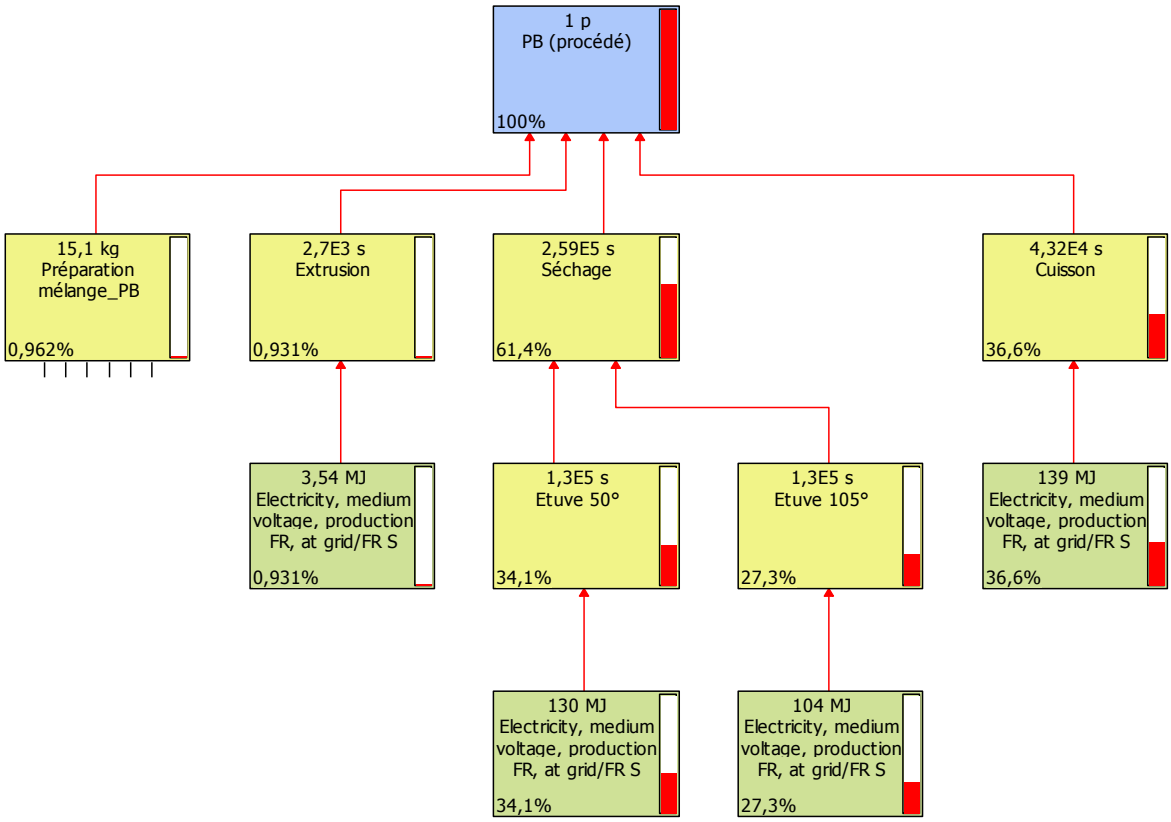

Figure IV-ii : Arborescence du scénario PB – Résultats en score unique avec ReCiPe v1.10 (H)

ANNEXE PE-1

Réactifs utilisés lors des expériences

Tableau i : Réactifs utilisés au cours des modifications des matières végétales – imprégnation et greffage

Type	Réactif (purêté)	Fournisseur
Matières premières	α – Cellulose	Sigma-Aldrich
	Paille de blé	ARTERRIS
	Farine de noyaux d'olive	Bardon Ets
Agents de modification des matières végétales (carbonatation, estérification)	Ethyl chloroformate 97 %	Sigma-Aldrich
	Diméthyl carbonate 99 %	Sigma-Aldrich
	Diéthyl carbonate 99 %	Sigma-Aldrich
	Carbonate de glycérol 98,5 %	Huntsman
	2-éthylhexyl chloroformate 99 %	Sigma-Aldrich
	Acide oléique	LCA*
	Anhydride acétique 98 %	Sigma-Aldrich
Agents de solubilisation de la cellulose	Diméthyl acétamide 99,8 %	Sigma-Aldrich
	Chlorure de lithium 98 %	Sigma-Aldrich
	Diméthylsulfoxyde 99,9 %	Sigma-Aldrich
	Fluorure de tétra-n-butylammonium 97 %	Sigma-Aldrich
Bases	Triéthyl amine 99 %	Sigma-Aldrich
	Hydroxyde de sodium ≥ 98 %	Sigma-Aldrich
	Hydroxyde de potassium 85,6 %	Fisher Chemical
	Pyridine 99,8 %	Sigma-Aldrich
	Carbonate de sodium 99 %	Sigma-Aldrich
	Carbonate de potassium 99 %	Acros
Solvants	1,4-Dioxane 99 %	Sigma-Aldrich
	Acétone 99 %	VWR
	Ethanol absolu 99,8 %	Sigma-Aldrich
	Ethanol technique 96 %	VWR
	Diéthyl éther 99,8 %	Sigma-Aldrich
	Acide chlorhydrique	Sigma-Aldrich
	Butan-1-ol 99,4 %	Sigma-Aldrich
	Tétraéthylène glycol 99,5 %	Acros

* L'acide oléique a été préalablement préparé au laboratoire selon le protocole utilisé dans la thèse de Godard (2012)