

Dans ce chapitre, une étude bibliographique présentant la base de notre travail de thèse est réalisée. Le chapitre est divisé en cinq sections :

- La section 1.2 présente la définition des terminologies des matières premières utilisées pour la fabrication des mélanges argileux/co-produits. Les compositions chimiques et minéralogiques de la matière argileuse sont ainsi présentées et discutées. Une classification des co-produits utilisés pour la fabrication des mélanges argileux/co-produits selon leurs natures et rôles au sein de la matrice argileuse est réalisée.
- La section 1.3 présente et discute les différentes étapes de fabrication des mélanges argileux/co-produits. Un état de l'art sur les conditions de chaque étape de fabrication influençant les propriétés physico-chimiques, thermiques et mécaniques des mélanges argileux/co-produits est réalisé.
- Dans la section 1.4, une étude comparative des propriétés physico-chimiques, thermiques et mécaniques des mélanges argileux/co-produits est effectuée. Cette partie discute la nature et le rôle des co-produits présentés dans la littérature.
- Dans la section 1.5, un état de l'art sur les différents modèles cinétiques du frittage des mélanges argileux est réalisé, avec une focalisation sur la comparaison des modèles du frittage par flux visqueux. Les conditions et les hypothèses de chaque modèle du frittage par flux visqueux sont discutées.
- Et dans la section 1.6, une étude environnementale de l'étape de la cuisson des mélanges argileux a été discutée avec une focalisation sur la consommation d'énergie thermique et les émissions de CO₂. L'identification des polluants souvent présents dans les co-produits industriels est présentée.

Mélange argileux/co-produits

Les matériaux argileux sont fabriqués à base de matière argileuse, des additifs et de l'eau. La matière argileuse se compose des minéraux argileux et du dégraissant qu'il s'agit souvent du sable [172]. Afin d'obtenir des matériaux argileux de différentes propriétés mécaniques, thermiques et physico-chimiques, l'ajout d'un co-produit au sein de la matière argileuse est souvent envisageable. Dans cette section nous définissons les termes : argile, minéraux argileux, dégraissant et les différents types de co-produits utilisés dans la littérature pour la fabrication des produits de terre cuite.

1.2.1 Matière argileuse

1.2.1.1 Argile

En sédimentologie, le terme argile représente la catégorie des particules de taille inférieure à 2 μm [308, 63, 215]. La roche d'argile se constitue des substances minérales et organiques sous forme de particules de très petite taille : la silice, l'alumine, les sulfures, l'hydroxyde de fer et la matière organique.

Ainsi, l'argile est définie comme un matériau naturel composé essentiellement de minéraux finement divisés, plastique après l'hydratation avec une quantité d'eau appropriée, et qui durcit au séchage ou à la cuisson. Dans les particules d'argile, on distingue deux corps minéraux : la silice tétraédrique (SiO_4) et l'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$), qui constituent les deux couches de base à partir desquelles sont construites toutes les argiles [256].

L'argile présente une structure en feuillets d'aluminosilicates hydratés (phyllosilicates) qui est caractérisée par la superposition des deux couches (fig. 1.2.1) [172] :

- Couche tétraédrique, désignée T : tétraèdres d'atomes d'oxygène autour d'un atome central de silicium Si
- Couche octaédrique, désignée O : octaèdres d'ion hydroxyles OH^- avec au centre un ion d'aluminium Al^{3+}

Ces deux couches sont souvent associées en deux sous formes de (O, T) ou en trois sous formes de (T, O, T) pouvant être désignées comme suit :

- Les feuillets 1/1 : liaison d'une couche tétraédrique avec une octaédrique (O,T)
- Les feuillets 2/1 : liaison de trois couches sous forme d'une couche octaédrique entourée par deux couches tétraédriques (T, O, T)

Lorsque le cation principal Al^{3+} dans la couche T est remplacé par des Mg^{2+} ou Fe^{2+} ou dans le cas où le Si^{4+} est remplacé par Al^{3+} , les couches perdent leur neutralité électrique. Ces substitutions engendrent un manque de cations. Des cations (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ...) vont venir alors s'installer entre les couches et les feuillets afin de compenser ce manque et conserver la neutralité électrique [63].

L'espace entre les couches et les feuillets s'appelle l'espace interfoliaire ou interlamellaire [171, 215, 308, 63, 172]. Lorsque la charge électrique dans les feuillets est neutre, l'espace interfoliaire est vide. En revanche, certaines argiles demandent la présence de cations alcalins ou alcalino-terreux afin de compenser la charge électrique. Dans ce cas, l'espace interfoliaire est occupé par H_2O vu que les molécules d'eau sont attirées par les cations. On parle alors de la capacité d'échange cationique de l'argile qui est un paramètre intrinsèque.

Suivant l'organisation et l'arrangement de ces deux couches, différents types des minéraux argileux se forment. Nous distinguons les quatre principales familles [171] :

— Kaolinite

Cette famille de minéraux argileux est caractérisée par sa structure simple. Deux couches (O, T) de type feuillet 1/1 sont superposées (fig. 1.2.2 a)). Son espace interfoliaire est constant et il est de l'ordre de 7,2 Å. La kaolinite est de charge électrique neutre, ce qui signifie qu'il n'y pas d'échange cationique. Sa composition chimique est $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Elle est caractérisée par un faible retrait au cours du séchage et de la cuisson et par un faible gonflement qui la permet d'être le minéral argileux le plus employé dans l'industrie des produits de terre cuite.

— Illite

C'est un feuillet de trois couches (T, O, T) de type 2/1. Son épaisseur interfoliaire est de l'ordre de 10 Å. Il est caractérisé par sa charge négative importante dans les couches. La

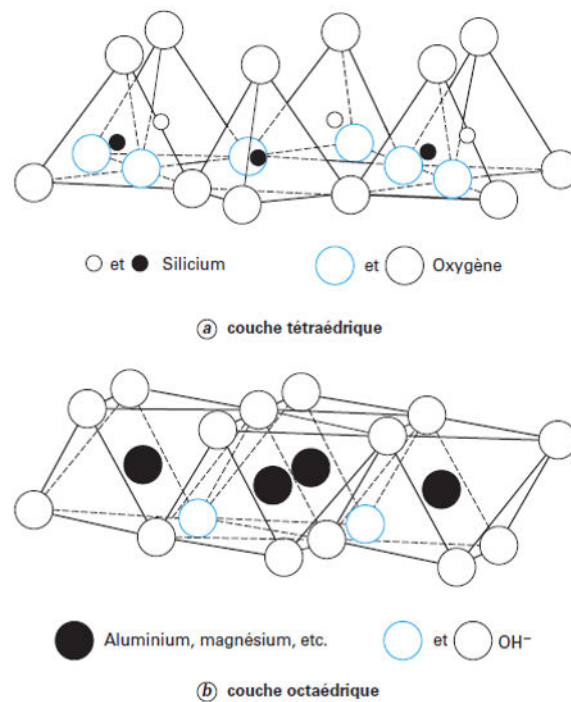


FIGURE 1.2.1 – Couches tétraédrique et octaédrique formant les minéraux argileux [172]

liaison entre les feuillets est assurée par les ions K^+ . Leur rôle est d'empêcher l'eau de venir s'installer dans l'espace interfoliaire (fig. 1.2.2 b)). La liaison entre les ions est forte. La formule chimique de l'illite est : $KAl_2(OH)_2AlSi_3(O,OH)_{10}$. L'illite comme la kaolinite présente un gonflement à l'eau très faible, ce qui les rend les deux minéraux argileux les plus utilisés dans l'industrie des produits de terre cuite [172].

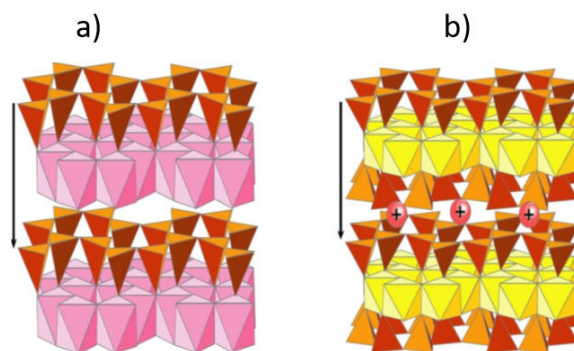


FIGURE 1.2.2 – Structure de : a) la kaolinite et b) l'illite [65]

— Smectite

Le minéral argileux du smectite est une famille d'argile à trois couches (T, O, T). Son type est un feuillet 2/1 (fig. 1.2.3 a)). Sa capacité d'échange cationique est très élevée et son épaisseur interfoliaire est comprise entre 10 à 21 Å. La smectite est donc une

argile gonflante, car son absorption d'eau est très élevée. Cela peut conduire durant son séchage ou sa cuisson à des retrait importants. Elle est généralement de nature calcaïque et rarement sodique selon la nature de cation prédominant. La formule chimique de la smectite est : $(\text{OH})_4\text{Si}_8 (\text{Al}_{10/3}\text{Mg}_{2/3})\text{O}_{20}, n\text{H}_2\text{O}$.

— **Chlorite**

Il s'agit également d'un feuillet à trois couches (T, O, T) de type 2/1. Son épaisseur interfoliaire est de l'ordre de 14,1 Å et elle est occupée par les ions Mg^{2+} hydratés, qui forment à leur tour, une couche octaédrique très stable (fig. 1.2.3 b)). Il s'agit presque d'une couche supplémentaire O, ce qui donne au chlorite une structure de type TOT-O. Le chlorite présente un gonflement à l'eau faible, donc un retrait faible durant le séchage et la cuisson. La formule chimique de la chlorite est : $\text{Mg}_5(\text{Al}, \text{Fe})(\text{OH})_8(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}$.

Les feuillets s'empilent les uns sur les autres pour former des minéraux argileux. Mais dans un même gisement, ces minéraux argileux se trouvent associés à d'autres éléments : quartz, calcaire, sels solubles et matières organiques... Ces éléments sont appelés dégraissants. L'ensemble de minéraux argileux et le dégraissant forme la matière argileuse.

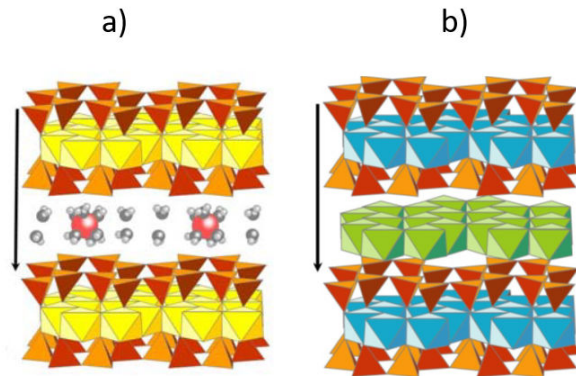


FIGURE 1.2.3 – Structure de : a) la smectite et b) la chlorite [65]

1.2.1.2 Dégraissants

Les éléments dégraissants sont des minéraux qui se trouvent associés aux minéraux argileux [172, 171]. Comme décrit précédemment, les minéraux argileux présentent souvent, un gonflement à l'eau (comme la smectite). Ce gonflement a des conséquences pendant le séchage et la cuisson. Il génère un retrait important et donc souvent des défauts microstructuraux.

Le principal rôle du dégraissant est donc d'ajuster la plasticité de la matière argileuse. Les dégraissants se présentent sous forme des grains relativement gros ($\geq 10 \mu\text{m}$). Ce sont des éléments inertes qui favorisent l'évaporation de l'eau et les dégagements gazeux pendant le séchage et la cuisson. Ainsi, ils forment un squelette rigide interconnecté qui ajuste la plasticité à la matière argileuse. Les dégraissants les plus communément employés sont le sable, le calcaire, les feldspaths et des refus de céramique broyés.

Le tableau 1.1 regroupe les types des minéraux argileux qui ont l'effet dégraissant. Ainsi les types d'éléments dégraissants les plus utilisés dans la fabrication de produits de terre cuite. Les comportements de chaque minéral argileux au cours de la mise en forme, du séchage et de la cuisson sont présentés [171].

L'ajout de ces éléments dégraissants a un effet bénéfique sur le comportement de la matière argileuse durant les étapes de fabrication. Cependant, le contrôle de la quantité d'ajout des dégraissants est indispensable. L'ajout de plus de 30%.m de dégraissant permet de diminuer l'humidité de la mise en forme et de réduire le retrait pendant le séchage. Mais, il affaiblit la plasticité de la pâte argileuse et cela peut affecter la résistance mécanique du matériau final.

Les minéraux argileux et le dégraissant forment ensemble la matière argileuse. Cette matière argileuse est la matière première du produit de terre cuite. Il s'agit d'une association complexe des minéraux présentant une composition chimique et minéralogique diverse, ainsi que des morphologies des particules permettant d'obtenir un matériau argileux qui répond aux caractéristiques souhaitées.

Selon le gisement, les compositions chimiques et minéralogiques de la matière argileuse changent. Ici, nous rapportons la composition chimique de la matière argileuse la plus commune selon la littérature.

1.2.1.3 Composition chimique de la matière argileuse

La majorité des travaux scientifiques ont montré une composition chimique de la matière argileuse assez similaire [213, 214]. En effet, les composants principaux d'une matière argileuse sont : silice (SiO_2), alumine (Al_2O_3), oxyde de fer (Fe_2O_3) et oxyde de calcium (CaO).

La matière argileuse contient typiquement des pourcentages massiques de dioxyde de silicium (SiO_2) entre 50%.m et 60%.m. La teneur en SiO_2 augmente la porosité, mais aussi le risque de fissuration pendant l'étape du refroidissement en particuliers lors de la transformation allotropique du quartz ($\beta \rightarrow \alpha$) à 573 °C [269, 131]. Le deuxième composant, le plus commun est Al_2O_3 qui contribue à l'augmentation de la résistance mécanique à haute température (formation de mullite ($\text{Si}_3\text{Al}_6\text{O}_{13}$)). Sa teneur varie généralement entre 10%.m et 20%.m. Pour le cas de fabrication des briques réfractaires, il est possible de trouver des teneurs en Al_2O_3 atteignant plus que 40%.m [213].

L'oxyde de fer (Fe_2O_3) présente un pourcentage massique de 10%.m. Une teneur en Fe_2O_3 supérieure à 10%.m peut entraîner des problèmes d'efflorescence lorsque la matière argileuse est homogénéisée pendant une longue période ou en cas de faible quantité d'oxygène lors de la cuisson. Cela peut conduire à l'apparition du «cœur noir» au sein du matériau argileux cuit. Pour cette raison, la teneur en oxydes de fer ne doit pas dépasser généralement 10%.m. Bien que certaines références présentent des pourcentages allant jusqu'à 35%.m, par exemple lorsque la matière argileuse est entièrement remplacée par des résidus de boue rouge tels que ceux fournis par l'industrie de l'aluminium [165] ou l'industrie sidérurgique [275].

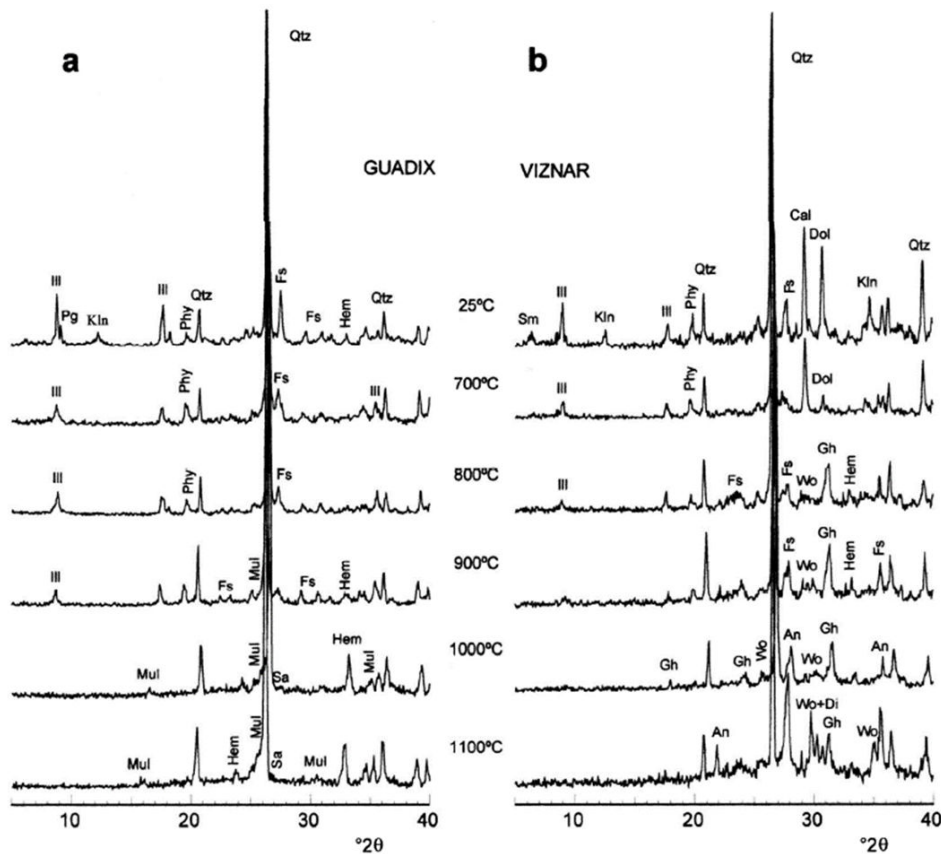
Enfin l'oxyde de calcium (CaO) qui présente dans la matière argileuse des pourcentages variés de 2%.m jusqu'à 14%.m. Généralement, pour moins de 8%.m de CaO la matière argileuse est considérée comme non calcaire [213]. Au cours de la cuisson, le CaCO_3 se décompose en produisant du CO_2 et du CaO . Le CO_2 est transmis lorsque le gaz est expulsé et CaO peut se combiner avec SiO_2 . Cette combinaison donne la formation de wollastonite (CaSiO_3) et augmente la résistance mécanique. Cependant, si le CaO libre ne s'associe pas à d'autres éléments, il peut produire une dilatation dans le matériau argileux par absorption d'humidité et crée des fissures et des défauts microstructuraux [214].

TABLE 1.1 – Rôle des minéraux argileux et des dégraissants durant la mise en forme, le séchage et la cuisson des produits de terre cuite [171]

Minéral argileux	Mise en forme	Séchage	Cuisson
Mica	-réduit la plasticité (dégraissant) -favorise le feuilletage	réduit le retrait	crée un flux visqueux (abaisser la température de cuisson)
Quartz	-réduit la plasticité (dégraissant) -favorise le feuilletage et la cohésion	réduit le retrait	-rend le matériau plus réfractaire -crée des défauts microstructuraux au cours du refroidissement
Feldspath	réduit la plasticité (dégraissant)	réduit le retrait	-crée un flux visqueux (abaisser la température de cuisson)
Carbonates	réduit la plasticité (dégraissant)	réduit le retrait	-change la couleur du matériau argileux -augmente la porosité
Dégraissant	Mise en forme	Séchage	Cuisson
Sable (quartz + autres minéraux argileux)	réduit la plasticité (dégraissant)	-favorise le séchage -réduit le retrait	crée un flux visqueux, s'il y a une association aux éléments alcalins (Na, K,...)
Chamotte	réduit la plasticité (dégraissant)	-favorise le séchage -réduit le retrait	-diminue la dilatation thermique -défavorise la création du flux visqueux -augmente la porosité
Cendres volantes	réduit la plasticité (dégraissant)	-favorise le séchage	crée un flux visqueux
Roches dures	réduit la plasticité (dégraissant)	-favorise le séchage	Selon la température de fusion : -réagit comme la chamotte -ou crée un flux visqueux

1.2.1.4 Composition minéralogique de la matière argileuse et son évolution pendant un traitement thermique

La composition minéralogique est ainsi très importante pour comprendre le comportement de la matière argileuse au cours de la fabrication du produit de terre cuite. Bien que la composition chimique de la matière argileuse soit habituellement signalée, sa composition minéralogique est souvent manquée dans la littérature. Cela revient au fait que la composition minéralogique varie beaucoup et ce n'est pas évident d'avoir une bonne comparaison entre les différentes matières argileuses. Peu d'auteurs ont discuté la composition minéralogique de la matière argileuse [105, 68, 84, 131, 130, 113, 179]. Généralement, la composition minéralogique présentée dans la littérature a montré la présence majoritaire de : quartz, illite, montmorillonite, smectite, kaolinite et des amorphes. Les travaux de García-Ten et al. [131] et Gualtieri et al. [142] ont montré que la composition minéralogique influence fortement les propriétés finales des produits de terre cuite.



Guadix (a) and Viznar (b) samples powder X-ray diffraction patterns. Legend (mineral symbols after Kretz, 1983): Sm = smectite; Ill = illite; Pg = paragonite; Qtz = quartz; Cal = calcite; Klin = kaolinite; Phyl = phyllosilicates; Fs = feldspar; Dol = dolomite; Gh = gehlenite; Hem = hematite; Wo = wollastonite; Di = diopside; An = anorthite; Mul = mullite; Sa = sanidine. CuK α X-ray radiation, $\lambda = 1.5064 \text{ \AA}$.

FIGURE 1.2.4 – Exemple des diffractogrammes DRX de deux mélanges argileux (GUADIX et VIZNAR) dans le travail de Cultrone et al. [83]

L'évolution de la composition minéralogique de la matière argileuse a été présentée à hautes températures dans la littérature [233, 83, 82, 298, 156]. Dans la travail de Trindade et al. [300] la matière argileuse a été classifiée en deux catégories : une matière calcaire riche en Ca, désignée par (CC) et une autre non calcaire et riche en Mg, désignée par

(DC).

La composition chimique globale de CC et DC a été tracée dans les systèmes Al_2O_3 - CaO - SiO_2 (ACS) et MgO - CaO - SiO_2 (MCS) (fig. 1.2.5 [300]).

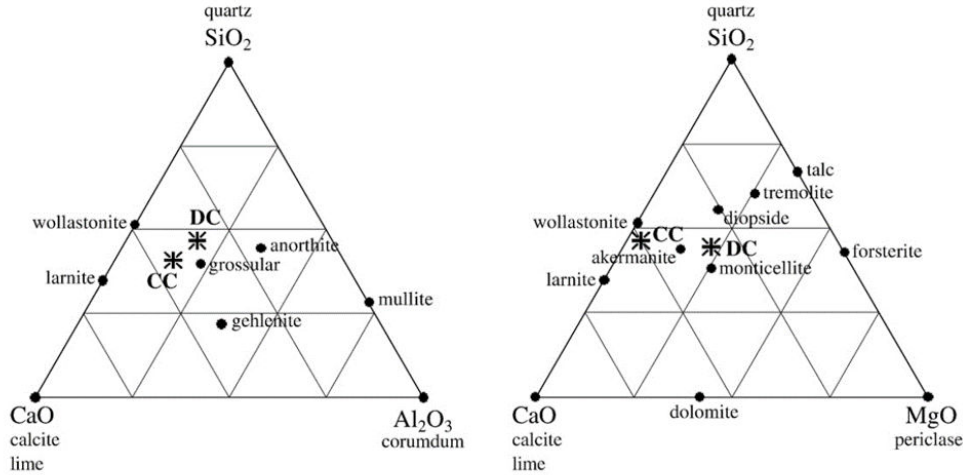
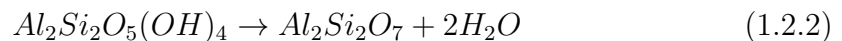


FIGURE 1.2.5 – Systèmes ternaires (ACS) et (MCS) [300]

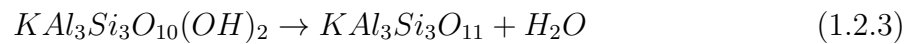
La majorité des mélanges argileux étudiés dans la littérature sont de type CC. Leurs transformations minéralogiques sont comme suit :

- A $300^\circ C$: la disparition de la goethite ($FeOOH$) qui se décompose pour former l'hématite Fe_2O_3 , selon la réaction (réaction. 1.2.1) :

$$2FeOOH \rightarrow Fe_2O_3 + H_2O \quad (1.2.1)$$
- A partir de $300^\circ C$, l'hématite devient stable et peut être détecté à l'aide de la Diffraction aux Rayons X (DRX).
- Entre $500^\circ C$ et $700^\circ C$: la kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) se décompose en métakaolinite selon la réaction 1.2.2 [69, 297].



Dans la zone autour de $600^\circ C$, la déshydroxylation (disparition de OH^-) des minéraux argileux comme l'illite ($KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$) a lieu. L'illite se déshydroxyle selon la réaction (réaction. 2.5.2) suivante :



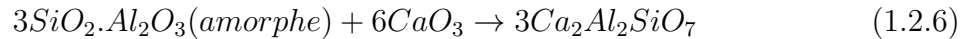
- De 700 à $800^\circ C$: les diffractogrammes correspondants à la kaolinite et l'illite disparaissent. A ce moment-là, le $CaCO_3$ se décompose et libère du CaO et du CO_2 . Cette décomposition thermique nommée décarbonatation se fait selon la réaction 2.5.3 suivante :



Selon Peters et al. [233], à $700^\circ C$ une association de la calcite et le quartz peut former une autre phase cristalline nommée wollastonite ($CaSiO_3$) selon la réaction 1.2.5 suivante :



- Au-delà de 800°C, et dans le cas de la décarbonatation (réaction. 2.5.3), le CaO libéré réagit avec le SiO₂ et le Al₂O₃ afin de former la gehlenite. La réaction chimique de la formation de gehlenite (Ca₂Al₂SiO₇) est donnée comme suit (réaction. 1.2.6) :



Les phases décomposées comme la koalinite, l'illite et l'hématite contribuent à la formation des phases vitreuses au cours du refroidissement de la matière argileuse. La formation de cette phase amorphe est détectée à l'aide de DRX par la disparition complète de certaines phases et la diminution de l'intensité de la diffraction maximale [300]. Dans les matières argileuses riches en carbonate, la fusion commence à des températures basses (environ 800°C). Dans ce cas, le Ca associé aux alumino-silicates joue le rôle d'un élément fondant accélérant la densification du matériau argileux au cours de la cuisson [272].

- À partir de 900 °C : de nouvelles phases cristallines se forment et se développent donnant naissance à l'association de gehlenite + wollastonite + larnite + γ -alumine qui se maintient entre 900°C et 1100°C.

La wollastonite et la gehlenite sont considérées comme des composés intermédiaires [298, 263] qui deviennent instables à partir de 1000°C en présence de SiO₂ et réagissent pour former de l'anorthite (CaAl₂Si₂O₈).

Les phases cristallines typiquement formées à hautes températures (800°C-1100°C) sont : la gehlenite (Ca₂Al₂SiO₇), la wollastonite (CaSiO₃) et l'anorthite (CaAl₂Si₂O₈). Ces phases se forment à partir de matériaux initiaux avec environ 50%.m de SiO₂, 15%.m Al₂O₃ et 10%.m de CaO [233, 83, 84, 298].

1.2.2 Co-produits

Dans cette section, une classification générale des différents types de co-produits utilisés au sein de la matrice argileuse est présentée. Ensuite, une classification de ces co-produits selon leurs rôles au cours des étapes de fabrication de produits de terre cuite est proposée.

L'ajout des co-produits dans la matrice argileuse a été largement discuté dans la littérature au cours de la dernière décennie. La figure 1.2.6 présente l'évolution du nombre de publications scientifiques entre 1992 et 2017 (Source Web of Science).

Dans la littérature différentes classifications de déchets ont été réalisées. Une liste de 20 déchets a été rapportée selon la décision de la commission européenne 2000/532/CE [116]. Un catalogue de déchets utilisés à l'échelle européenne est disponible ; European Waste Catalogue (EWC) noté de EWC 01 jusqu'à EWC 20. L'industrie de la fabrication des produits de terre cuite utilise souvent un ou plusieurs EWC [79].

Les EWC peuvent se regrouper en deux catégories :

- **Co-produits riches en matières inorganiques** : regroupe les EWC 01 et les EWC 10. Les EWC 01 sont des déchets inorganiques provenant de l'exploration des mines ou d'autres traitements chimiques des minéraux. Les déchets EWC 10, eux sont des co-produits provenant des procédés thermiques (centrales électriques, installations de combustion...). D'autres types comme les cendres volantes issus de la combustion de biomasse et des boues métalliques sont aussi incluses dans les EWC 10.
- **Co-produits riches en matières organiques** : les EWC 19, EWC 02 et EWC 03 sont les plus utilisés dans cette catégorie. Le déchet EWC 19 regroupe les co-produits provenant des installations de traitement des eaux usées et de l'eau à usage industriel. Les boues d'épuration font partie de cette catégorie. Les EWC 02 et les EWC 03 représentent les déchets agricoles et les déchets de papeterie ou du bois.

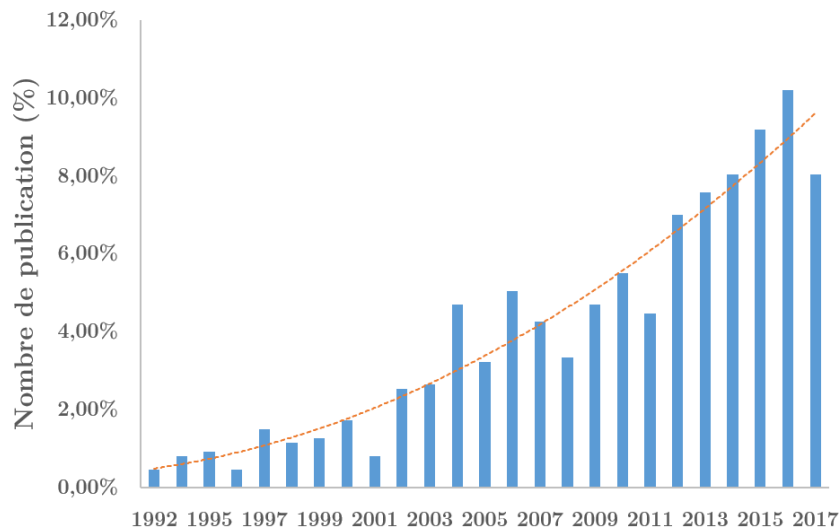


FIGURE 1.2.6 – Nombre des publications scientifiques (%) réalisées sur les mélanges argileux/co-produits dans la période de 1992-2017 (Source Web of Science)

Mais, ces derniers sont moins utilisés comme additifs dans la matrice argileuse par rapport aux EWC 01, EWC 10 et EWC 19.

Selon la nature et l'origine de ces co-produits classifiés. Leurs rôles changent dans la matrice argileuse durant la mise en forme, le séchage et la cuisson des briques et des tuiles. Les principaux rôles des EWC trouvés dans la littérature sont :

- Agent porosant : en général est un co-produit à base organique. La fraction organique se décompose au cours de la cuisson et crée un réseau poreux au sein du matériau argileux. Ce type d'agent est utilisé afin d'alléger le poids des briques et des tuiles et aussi pour améliorer son isolation thermique [220, 59, 61, 35, 56, 95].
- Agent fluidisant : nommé aussi élément fondant, il s'agit d'un co-produit inorganique composé d'une teneur élevée en K_2O et en Na_2O . Au cours de la cuisson et en réaction avec la silice et l'alumine présentes dans la matrice argileuse, ces constituants forment ensemble une phase liquide. Leur température de fusion est généralement faible. Ce qui contribue à une consolidation et une densification rapide du matériau argileux [291, 277, 278].
- Substitut d'argile ou du sable : ce sont des co-produits inorganiques composés des minéraux argileux. Ils possèdent alors une forte plasticité. Ils jouent le rôle du dégraissant au sein de la matrice argileuse. Ils proviennent souvent des cendres volantes des papeteries ou d'incinération des scories. Les résidus solides de traitement d'eau ou de la chamotte font partie de cette catégorie [86, 136, 180, 198].
- Combustible : ce sont les déchets contenant du carbone combustible. Il s'agit des boues de l'industrie de papiers et des déchets riches en matières organiques contenant de coke et des cendres à haute teneur en carbone [205, 113, 269, 93]. L'ajout de ce genre de co-produit au sein de la matrice argileuse contribue à une diminution de la consommation énergétique dans les séchoirs et les fours de cuisson.
- Remplisseur : un co-produit de nature très similaire à celle du sable, comme les cendres provenant de l'incinération des boues d'épuration. Son rôle est comme celui du dégraissant, il peut produire une phase vitreuse au cours de la cuisson des produits de terre cuite. Cela signifie une dissolution des éléments inorganiques au

cours du premier cycle de chauffe des matériaux argileux. Et la formation des nouvelles phases cristallines provenant de l'interaction de ces co-produits et la matrice argileuse [291, 58, 271].

- Autres rôles : regroupe les co-produits ayant d'autres effets que ceux qui ont été présentés ci-dessus.

Les rôles des co-produits les plus recherchés dans la littérature sont : agent porosant, agent fluidisant et combustible. La porosité est une propriété souhaitée dans les matériaux argileux. Cela permet d'améliorer la propriété d'isolation thermique et d'alléger le poids du produit de terre cuite. Cependant pour les agents fluidisants, la formation d'une phase liquide au cours de la cuisson permet une consolidation du matériau, et par conséquent une diminution de la température de cuisson du matériau argileux. Cela réduit la consommation énergétique comme pour le cas de l'ajout d'un co-produit combustible.

Le tableau 1.2 regroupe les types de co-produits les plus utilisés comme additifs dans la matrice argileuse et leurs rôles respectifs.

TABLE 1.2 – Les co-produits utilisés pour la fabrication des produits de terre cuite et leurs rôles dans la matrice argileuse

Type de co-produit	Rôle dans la matrice argileuse
Inorganiques : EWC 01 et 10	EWC 01 : agent fluidisant et substitut d'argile ou sable
	EWC 10 : agent fluidisant, substitut d'argile ou sable et combustible
Organiques : EWC 19, 02 et 03	EWC 19 : agent porosant et combustible
	EWC 02 : agent porosant, combustible et remplisseur
	EWC 03 : agent porosant et combustible

1.3 Étapes de fabrication

Après avoir défini la matière première du mélange argileux/co-produits. Nous présentons les étapes de fabrication d'un produit de terre cuite. Les méthodes de fabrication influencent directement les propriétés d'usage du matériau à base d'argile. Les principales étapes de la fabrication d'un produit de terre cuite sont : l'extraction de la matière première, la préparation de la pâte argileuse, le façonnage, le séchage et en fin la cuisson. Dans la littérature, diverses méthodes ont été rapportées au niveau des étapes de façonnage, du séchage et de la cuisson, qui sont regroupées dans la figure 1.3.1.

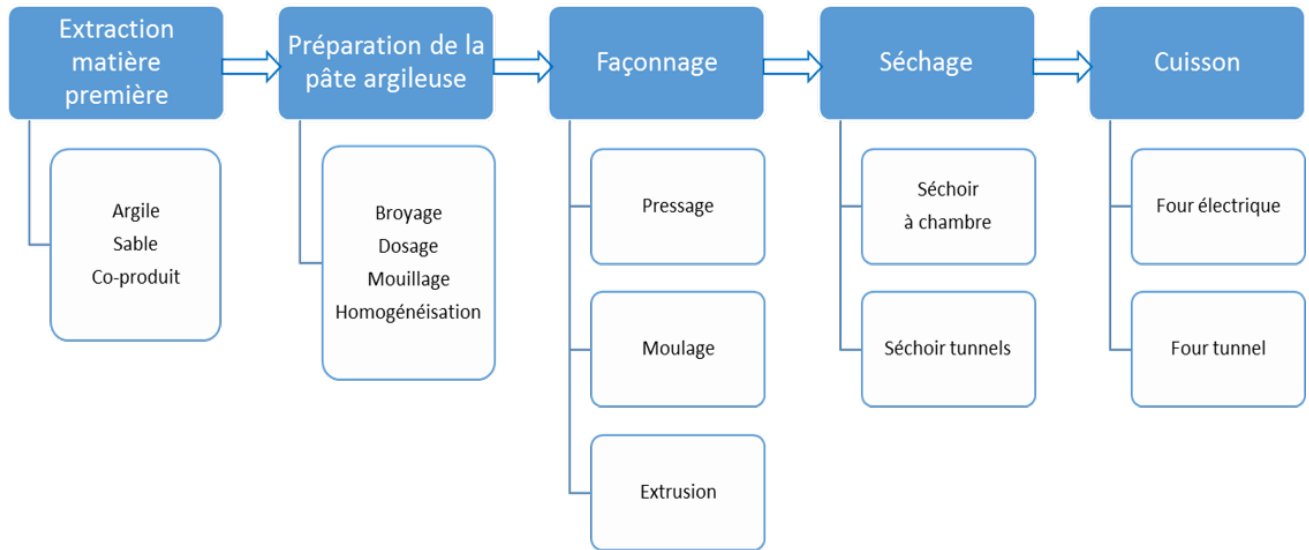


FIGURE 1.3.1 – Étapes de fabrication des produits de terre cuite

Pour mieux comprendre les conditions et les effets de chaque méthode utilisée sur les propriétés thermiques, mécaniques et physico-chimiques du produit final. Nous rapportons dans les sections suivantes, les étapes de fabrication et les différents procédés associés en rapport avec la littérature.

1.3.1 Extraction de la matière première

L'argile est généralement extraite durant la période d'été [171, 172]. Sa composition chimique dépend fortement de la saison de son extraction. C'est pour cette raison que les briqueteries sont souvent installées à proximité du gisement d'argile. Cela permet d'éviter la variation de la composition chimique de l'argile liée au changement climatique (température, humidité...).

L'extraction de l'argile et du sable se fait généralement à l'aide des pelles mécaniques ou d'excavateurs [59, 60, 172]. Une fois la matière argileuse (argile et sable) est extraite, elle est livrée par des camions à la briqueterie. Ensuite, elle est stockée afin d'atteindre son équilibre d'humidité avant de l'utiliser.

Le co-produit à ajouter dans la matrice argileuse (argile + sable) est livré par le fournisseur concerné. Il doit être stocké sous les bonnes conditions dépendant de sa nature. L'utilisation des co-produits riches en matières organiques, par exemple, exige fortement un stockage dans une température basse et une humidité adaptée (selon la norme) afin de limiter son vieillissement. Le stockage des co-produits est une étape clé de la fabrication des produits de terre cuite. La température, l'humidité et le matériau du réservoir dans lequel le co-produit est stocké influencent ses propriétés physico-chimiques et mécaniques. Cela peut conduire à des changements des propriétés thermiques, mécaniques et physico-chimiques non contrôlés.

1.3.2 Préparation de la pâte argileuse

Après avoir extrait la matière première, la préparation de la pâte argileuse se fait en quatre étapes : broyage, dosage, mouillage (ajout de l'eau de façonnage) et puis l'hom-

généralisation de l'ensemble (argile + sable + co-produit + eau).

Le broyage est une étape prépondérante durant laquelle toutes les impuretés du sol dues à l'extraction de la matière argileuse sont enlevées. Le bloc d'argile est concassé à l'aide d'un broyeur à meules verticales ou d'un broyeur à cylindres (appelé laminoir). Cette étape permet d'obtenir une matière argileuse avec une granulométrie adéquate.

Le co-produit utilisé doit subir un prétraitement avant de le mélanger avec la matrice argileuse. Un séchage et une réduction de granulométrie sont souvent nécessaires. Les techniques d'obtention de la taille et de la forme adéquates varient selon la nature du co-produit. Dans la littérature, le pré-conditionnement de différents co-produits a été rapporté comme suit : pulvérisation, écrasement, dissolution dans l'eau et broyage [213, 214].

Ensuite, un mélange des trois composants : argile, sable et co-produit est effectué en proportions massiques bien définies. Ce mélange est pour la suite appelé le **mélange argileux/co-produit**.

Et puis, vient l'étape de mouillage. Dans cette étape, l'humidité de la pâte argileuse va être ajustée. Ce paramètre est très important pour les étapes de fabrication qui suivent (façonnage, séchage et cuisson). La quantité d'eau rajoutée à la matière première influence directement l'équilibre rhéologique de la pâte argileuse : sa plasticité et sa consistance. Les argiles peu plastiques nécessitent environ 15 à 20%.m d'eau et les argiles très plastiques 20 à 30%.m [172]. Cette eau est appelée l'eau de façonnage. Le procédé choisi pour le façonnage des produits de terre cuite influence le volume requis d'eau de mélange afin d'obtenir une plasticité optimale et, par conséquent, l'énergie nécessaire pour éliminer cette humidité pendant le processus du séchage.

Une fois la matière première est broyée, dosée et humidifiée, une étape d'homogénéisation est nécessaire. Cette homogénéisation consiste à malaxer toute la matière première en ajoutant à nouveau de l'eau afin d'améliorer la plasticité de la pâte argileuse. Dans cette phase, des additifs de couleurs (pigments) peuvent être aussi malaxés avec la pâte argileuse (argile+ sable+ co-produit+ eau).

L'ajustement de l'eau de la pâte argileuse comme le broyage sont des étapes clé de la fabrication des produits de terre cuite. Une granulométrie et une humidité qui ne sont pas bien ajustées peuvent entraîner des défauts microstructuraux dans les étapes du façonnage et/ou du séchage.

1.3.3 Façonnage

Le mélange argileux a été humidifié et malaxé sous forme d'une pâte argileuse plastique. Ensuite, il est transporté vers les machines de mise en forme. Cette étape permet de donner la forme recherchée à la pâte argileuse. Plusieurs méthodes existent : Extrusion [28, 92, 95, 101, 104, 102, 109, 120, 147, 180, 199, 210], pressage [39, 51, 70, 73, 111, 113, 112, 110, 117, 132, 165, 173, 179, 192, 196, 209, 240, 287] et moulage [94, 145, 158, 188, 316, 153]. Nous décrirons ci-après chaque méthode :

— **Extrusion**

La méthode d'extrusion est la plus employée dans la fabrication des briques industrielles. Cette technique se fait à l'aide d'une extrudeuse équipée d'une tarière d'Archimède (fig. 1.3.2) [172]. Il est aussi possible de trouver d'autres mécanismes d'extrusion pour générer la pression nécessaire à l'aide d'un piston hydraulique ou d'un laminoir. La pression d'extrusion maximale varie de 1 à 4 MPa pour les mélanges argileux contenant entre 14%.m et 20%.m de l'eau de façonnage. La pression de façonnage influence le taux de porosité

totale des échantillons crus, qui affecte à son tour les propriétés finales du produit de terre cuite [262].

Les extrudeuses comprennent également une chambre de désaération pour aspirer le mélange argileux et donc améliorer la densité du matériau façonné [28, 101, 147, 180]. A la sortie de l'extrudeuse, le mélange argileux formé est appelé gueulard est coupé afin d'obtenir les dimensions souhaitées [59, 60].

La méthode d'extrusion est souvent adoptée, car elle permet de façonner à des cadences élevées en continu (jusqu'à 1000 kg/h) [212]. Son rendement est donc élevé malgré les coûts de maintenance demandés au niveau des vis hélicoïdales.

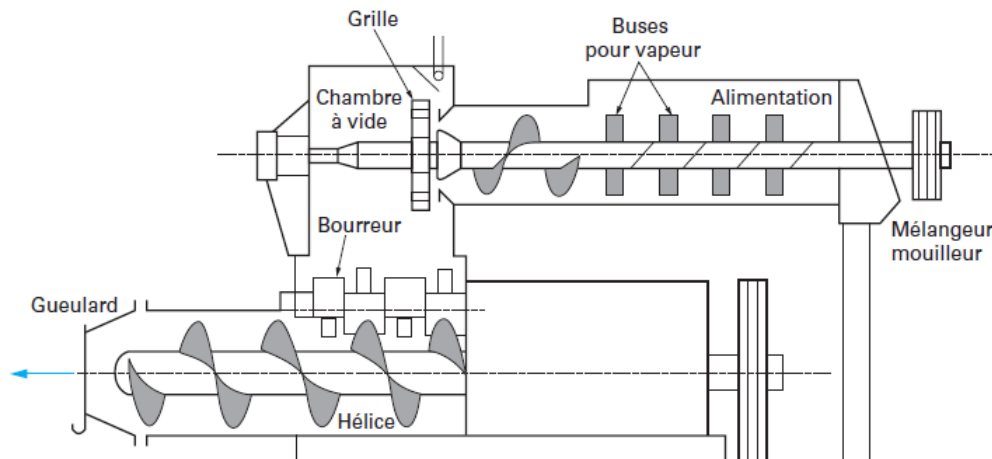


FIGURE 1.3.2 – Schéma d'une extrudeuse (source CTMNC) [172]

— Pressage

Le pressage est également une méthode de façonnage des produits de terre cuite. Cette technique consiste en une compaction de la matière première dans une matrice rigide (pressage uniaxial) ou dans un moule flexible (pressage isostatique) [215]. Selon le type de pressage uniaxial ou isostatique, les formes obtenues changent. Le pressage isostatique permet la fabrication des formes complexes avec des reliefs dans les trois directions. Tandis que, le pressage uniaxial ne présente des reliefs qu'uniquement dans le sens du pressage. Le pressage est souvent employé pour le cas de fabrication des tuiles plutôt que les briques. Contrairement, à l'extrusion qui peut être adoptée pour une large gamme de produit de terre cuite. Les formes et les dimensions souhaitées peuvent être obtenues en adaptant la filière d'extrusion.

— Moulage

La méthode du moulage manuel est la plus ancienne parmi les techniques du façonnage des produits de terre cuite. C'est une technique traditionnelle qui consiste à introduire la quantité du mélange argileux dans un moule en bois [59]. Afin d'éviter le collage de la pâte argileuse aux parois du moule, une quantité de sable se rajoute préalablement dans le moule vide. Ensuite, la pâte argileuse est tassée pour améliorer sa consistance. Aucun moyen de pression automatisée n'est appliqué, ce qui fait un grand inconvénient de cette technique. Actuellement, elle est rarement employée.

Les données de pression pour les briques formées par moulage ne sont pas fournies dans la littérature [287, 37, 316, 95, 92, 255, 175, 52, 301, 302]. La pression du façonnage affecte la densité des échantillons crus qui influence les propriétés thermiques et mécaniques des briques [262].

Parmi les trois techniques de façonnage citées, la plus adéquate est le façonnage par extrusion. Cette technique permet d'obtenir une large gamme de dimensions et de formes souhaitées. La pression et la température dans l'extrudeuse sont également réglables. Ce qui permet de contrôler la porosité et l'homogénéisation du produit façonné.

1.3.4 Séchage

Après la mise en forme du mélange argileux/co-produit, l'eau de façonnage doit être retirée du mélange. La technique choisie pour la mise en forme des briques influence la quantité nécessaire d'eau du façonnage afin d'obtenir une plasticité optimale. Cela affecte ainsi l'énergie nécessaire pour éliminer cette humidité pendant le séchage.

Le séchage est la première étape de consolidation du mélange argileux/co-produit. La difficulté majeure rencontrée durant le séchage est donc le retrait de la matière argileuse. Cependant, pour ne pas déformer le produit, il est nécessaire d'adopter un cycle du séchage lent et progressif.

Au cours du séchage, l'eau contenue dans le mélange argileux/co-produit est éliminée. Cette évaporation suit deux phénomènes majeurs : évaporation de l'eau en surface et sa diffusion de l'intérieur vers l'extérieur du matériau. Ces deux phénomènes engendrent des changements microstructuraux au sein du mélange argileux/co-produit, principalement un rapprochement des particules qui conduit à un retrait du matériau. Lors du séchage, une courbe de Bigot peut être retracée afin de présenter la variation de la masse d'un mélange argileux en fonction de la variation de sa longueur (fig. 1.3.3) [172].

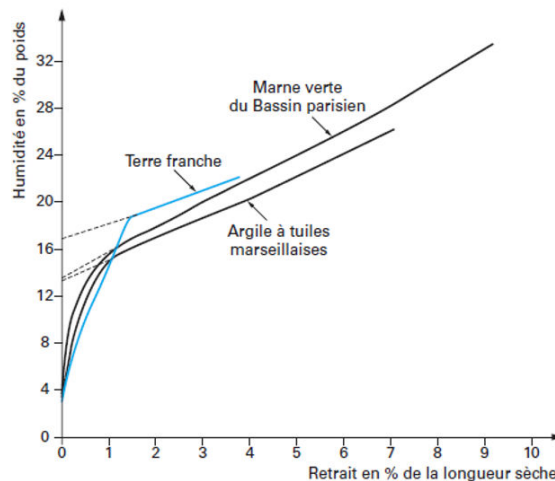


FIGURE 1.3.3 – Courbe du séchage selon Bigot [172]

Le retrait du mélange argileux s'effectue en trois étapes :

- Une première variation de la longueur accompagnée d'une perte de masse (fig. 1.3.3). Ce retrait est lié à l'évaporation de l'eau autour des particules argileuses. Ce type d'eau est appelée l'eau colloïdale [172]. L'eau restante après cette phase est nommée l'eau d'interposition [172].
- Une diminution du retrait est ensuite observée (fig. 1.3.3). Cela est lié à la formation de la porosité suite à l'évaporation de l'eau colloïdale au début du séchage du mélange argileux.

- Enfin, un deuxième retrait est enregistré qui est dû au départ de l'eau d'interposition. L'eau restante au sein du mélange séché est appelée l'eau résiduelle après le séchage. Elle est en équilibre avec l'humidité relative de l'air ambiant.

Dans la littérature, différents équipements ont été utilisés pour sécher les mélanges à base d'argile. Mais tous se basent sur le même principe du séchage lent et progressif. Dans chaque étape, l'humidité et la température sont réglées et contrôlées.

L'étuve est l'équipement le plus employé pour sécher les matériaux argileux. La plupart des chercheurs ont proposé un séchage dans une étuve où la température varie entre 100°C et 110°C avec une durée de 6 à 48 h jusqu'à l'obtention d'une masse constante de l'échantillon [39, 70, 73, 112, 110, 120, 142, 145, 158, 173, 179, 240, 153, 101]. Dans d'autres cas, les échantillons façonnés étaient préalablement conditionnés à la température ambiante avant le four, mais ni la température ni l'humidité relative n'a été contrôlée ni signalée [92, 95, 102, 132, 165, 186, 196, 209, 316].

Dans les usines, la méthode du séchage en séchoir tunnel est adoptée. Aussi, il est nécessaire de procéder un séchage d'une manière progressive. Des conditions non contrôlées peuvent produire des déformations des briques, des fissures ou les efflorescences provenant des sels solubles. Afin d'éviter ces problèmes, le processus du séchage en usine commence à partir d'une humidité relative (HR) élevée et à basse température et se termine à environ 100°C et avec une humidité relative (HR) de 5%.m.

1.3.5 Cuisson

La cuisson est une phase très importante dans la fabrication des produits de terre cuite. Durant cette étape, plusieurs transformations physico-chimiques ont lieu et conduisent à des variations dimensionnelles et des dégagements gazeux sous l'effet de la température et le temps de séjour dans les zones du chauffage et du refroidissement.

Dans la littérature, plusieurs travaux ont discuté les différentes transformations physico-chimiques et les variations dimensionnelles mises en œuvre au cours de la cuisson d'un mélange argileux à l'aide des analyses thermogravimétriques couplées aux analyses différentielles thermiques (ATG-ATD) et des analyses thermomécaniques (ATM). [61, 59, 60, 220, 172, 213, 214, 247]. En général, nous distinguons les zones de température suivantes :

- De la température ambiante jusqu'à 200°C : lors de l'évaporation de l'eau résiduelle après le séchage, un retrait du matériau et une perte de masse sont observés à l'aide des analyses ATM et ATG-ATD.
- Entre 200°C et 450°C : un réarrangement microstructural des minéraux argileux accompagné d'une dégradation thermique de la matière organique présente dans le mélange argileux ont eu lieu. La dégradation thermique de la matière organique est enregistrée par un pic exothermique dans les courbes ATD [61, 213, 214, 220]. Cela peut conduire à une augmentation de la porosité totale du matériau argileux.
- Entre 400°C et 650°C : une perte de masse liée à la déshydroxylation de la kaolinite et d'illite est enregistrée dans la courbe ATG. Ces réactions occasionnent aussi une dilatation du matériau argileux enregistrée à l'aide de l'analyse (ATM). Cette phase de température est caractérisée par le point quartz à 573°C. C'est une transformation allotropique du quartz au cours de laquelle le quartz change sa structure cristalline du quartz- α en quartz- β .
- Entre 750°C et 850°C : une perte de masse est observée (ATG) qui est liée à un dégagement de CO₂. Ce dégagement de CO₂ est dû à la décomposition thermique de la calcite présente dans la matrice argileuse. Une dilatation du matériau est

enregistrée (ATM), ce qui est liée à une augmentation de la porosité du mélange argileux.

- Entre 900°C et la température usuelle de cuisson (1100°C à 1200°C) : C'est l'étape de la consolidation et de la densification du matériau. Selon la composition chimique et minéralogique de la matière argileuse, le frittage s'effectue en différentes phases, qui sont en phase solide ou en phase liquide. En général, dans cette zone les composants minéraux comme $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ ou Na_2O réagissent entre eux et forment des eutectiques. Cela conduit à une fusion progressive de la matrice argileuse, qui donne lieu à la formation du flux visqueux et la formation de spinelle Al-Si ($\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$) et la mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) (fig. 1.3.4).

Quel que soit le type du frittage, son objectif est d'obtenir un matériau dense à la fin du cycle de cuisson. Cependant, le type du frittage est un paramètre clé pour définir la température maximale de cuisson, appelée la température usuelle de cuisson. Les étapes et les types du frittage seront discutés dans la section 1.5 de ce chapitre.

- Refroidissement : Cette zone est caractérisée aussi par le passage par le point quartz, au cours duquel, le quartz- β change encore sa structure cristalline pour former le quartz- α . La température et le temps du refroidissement doivent être contrôlés, car un refroidissement rapide peut générer des microfissures du matériau argileux final.

A titre d'exemple, la figure 1.3.4 [244] présente les courbes d'analyses ATG-ATD d'un mélange argileux.

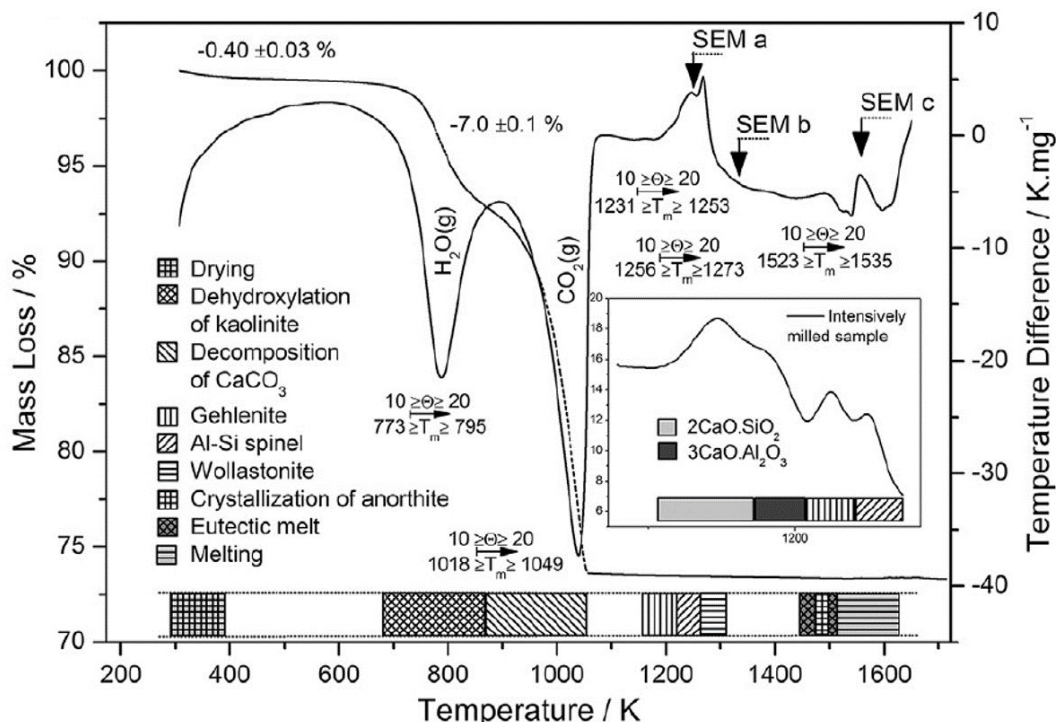


FIGURE 1.3.4 – Analyses ATG-ATD d'un mélange argileux du travail de P.Ptáček et al. [244]

Pour la cuisson des produits de terre cuite, l'industrie moderne utilise des fours tunnel où les pièces sont empilées dans des wagons et subissent plusieurs étapes du chauffage et

refroidissement progressifs. La température est réglée pour chaque chambre et son temps de séjour est contrôlée par la vitesse du wagon [28, 68, 101, 109, 147, 180, 198, 210].

1.4 Propriétés des mélanges argileux/co-produit

L'hétérogénéité de la majorité des co-produits rend difficile l'obtention d'une bonne comparaison des propriétés mécaniques, thermiques et physico-chimiques des mélanges argileux/co-produits. Dans l'objectif de montrer une estimation acceptable de l'influence de ces co-produits sur les propriétés des briques, une classification des différents types de co-produits rapportés dans la littérature a été réalisée précédemment dans la section 1.2.2.

La majorité des travaux cités dans la littérature [275, 266, 254, 205, 26, 194, 291, 277, 278] ont caractérisé les mélanges argileux/co-produits en analysant les propriétés suivantes : propriétés mécaniques (résistance à la compression, résistance à la flexion), propriétés thermiques (conductivité thermique) et propriétés physico-chimiques (densité apparente, absorption à l'eau, porosité totale. . .). Les méthodes utilisées pour mesurer ces propriétés varient en fonction du pays et ses normes standards de qualité. La plupart des travaux étudiés ont utilisé les normes européennes (normes CEN ou normes nationales) et américaines (ASTM ou les normes nationales).

Les parties qui suivent discutent de l'influence des co-produits riches en matières organiques ou inorganiques sur les propriétés physico-chimiques, mécaniques et thermiques des produits de terre cuite.

1.4.1 Effets du co-produit riche en matière organique

1.4.1.1 Propriétés physico-chimiques

Plusieurs grandeurs physico-chimiques peuvent être mesurées pour les mélanges argileux/co-produits. Dans notre étude, nous nous intéressons à la densité apparente et la porosité totale qui sont liées entre elles. La densité apparente est définie comme le rapport de la masse de l'échantillon sur son volume total. Elle est calculée à l'aide de l'équation suivante (équation. 1.4.1) :

$$\rho = \frac{m_s}{V_{total}} \quad (1.4.1)$$

Où : m_s est la masse de l'échantillon et V_{total} est le volume total de l'échantillon

Et la porosité totale présente la quantité du vide dans un matériau proportionnel à son volume. Différentes techniques sont utilisées dans la littérature pour mesurer la porosité ouverte telle que la méthode d'Archimède et les méthodes BET. Dans la suite, ces deux grandeurs physico-chimiques sont discutées selon le type du co-produit utilisé.

Sur la base des études précédentes [213, 212, 214, 220], il a été montré que l'ajout des co-produits riches en matières organiques comme les boues d'épuration a généralement conduit à une forte diminution de la densité apparente des mélanges argileux. L'effet a été augmenté avec des températures de cuisson élevées entre 1100°C et 1200°C [37, 86, 136, 147, 180, 196, 198, 282, 316].

Les co-produits riches en matières organiques doivent être utilisés en quantité limitée, car une augmentation de la quantité de cette matière organique au sein de la matrice argileuse conduit à une création d'un réseau poreux important après la cuisson. Et cela

peut entraîner la formation des défauts microstructuraux et aussi une très faible densité apparente [61]. La densité apparente recommandée pour une brique traditionnelle est comprise entre 1800 et 2000 kg/m³ (fig. 1.4.1) [316].

Deux travaux publiés [92, 288] ont montré une augmentation de la densité apparente avec l'ajout des co-produits riches en matière organique. Ces résultats peuvent être expliqués en raison de l'augmentation locale des températures. La dégradation thermique des matières organiques pourrait augmenter la température locale, ce qui contribue à la vitrification partielle et conduit à une augmentation de la densité apparente [288].

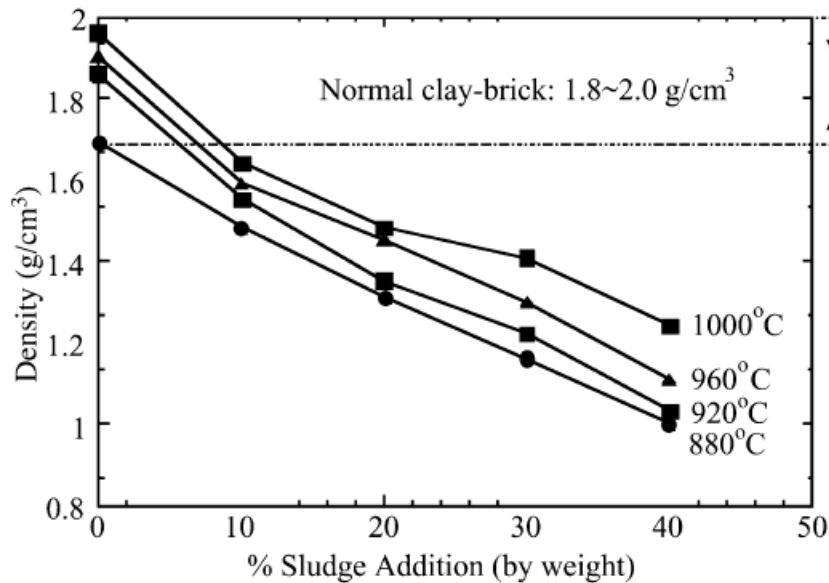


FIGURE 1.4.1 – La densité apparente en fonction du taux d'incorporation des boues d'épuration au sein de la matrice argileuse à différentes températures [316]

1.4.1.2 Propriétés mécaniques

La plupart des travaux scientifiques ont discuté l'effet de l'ajout des co-produits sur les propriétés mécaniques, en analysant la résistance à la compression. Peu de résultats sont disponibles concernant la résistance en flexion [213].

Le test mécanique de la compression consiste à appliquer une charge uniaxiale et centrée (F) sur la surface effective (S) de l'échantillon jusqu'à sa rupture. La résistance à la compression est calculée en divisant la charge maximale par la surface effective en utilisant l'équation 1.4.2 :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (1.4.2)$$

Où σ est la résistance à la compression en MPa, F : est la charge maximale appliquée en N et S : surface effective de l'échantillon en mm² .

La résistance à la compression des mélanges argileux incorporés des boues d'épuration a été analysée dans plusieurs travaux [73, 96, 136, 147, 180, 196, 198, 316]. Les résultats ont montré une augmentation de la porosité ouverte de la surface effective (en contact

avec la charge appliquée) et donc une diminution de la résistance à la compression [56, 39, 73, 93, 94, 111, 179, 205, 287].

Cependant le travail de Eliche-Quesada et al. [112] a montré une augmentation de la résistance à la compression du mélanges argileux incorporés des grains de café. Il a été expliqué que le taux de porosité ouverte a été inférieur à celui de la porosité fermée (observation à l'aide de Microscope à Balayage Electronique (MEB)), ce qui a permis de maintenir ou d'augmenter la résistance à la compression du mélange argileux/grains de café désigné par le mélange C- 3C comme le montre la figure 1.4.2.

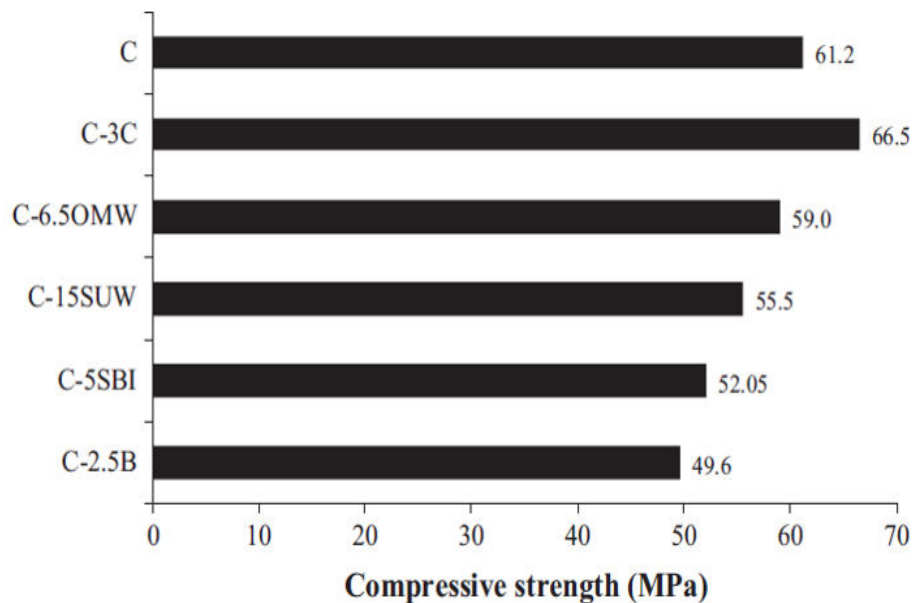


FIGURE 1.4.2 – Exemple de l'évolution de la résistance à la compression d'un matériaux argileux (C) et des mélanges C/co-produits riches en matière organique ou des boues d'épuration [112]

1.4.1.3 Propriétés thermiques

L'évolution du comportement thermique a également été étudiée dans la littérature par plusieurs auteurs [79, 213]. La capacité d'isolation thermique des briques incorporées des différents co-produits a été déterminée en mesurant la conductivité thermique. Cette grandeur a été mesurée à l'aide de différents appareils comme le Hot Disk ou le laser flash [35, 61, 105, 131, 142].

Un comportement thermique différent a été trouvé en fonction de la nature du co-produit et de sa quantité ajoutée au sein du mélange argileux. Nous discutons l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la famille du co-produit utilisé.

L'ajout des déchets à base organique a toujours montré une amélioration du comportement d'isolation thermique des briques [35, 56, 39, 213]. La réduction de la densité apparente en raison de l'augmentation de la porosité totale a un impact direct sur la diminution de la conductivité thermique. Les phases convectives poreuses permettent de réduire le flux de chaleur efficace. Ceci a été rapporté dans toutes les recherches considérées.

Peu d'études scientifiques ont discuté le comportement de la conductivité thermique des mélanges argileux incorporés des boues d'épuration. Le travail de Skolār et al. [282]

a montré que l'ajout des boues de calcaire dans la matrice argileuse a diminué la densité apparente et le coefficient de conductivité thermique des briques après une cuisson entre 850°C et 950 °C.

Dans le travail de Eliche-Quesada et al. [112], l'incorporation des boues d'épuration urbaines (SUW), de la boue de l'industrie brassicole (SBI) et des boues d'eaux usées de la production des huiles d'olives (OMW) dans la matrice argileuse a montré une augmentation du taux des pores ouverts (fig. 1.4.3) et puis la diminution de la conductivité thermique des briques. L'ajout de boues d'eaux usées de la production des huiles d'olives (OMW) a enregistré une amélioration de 19% de la performance thermique des briques.

Certains auteurs ont travaillé avec des mélanges ternaires : matrice d'argile + deux types des co-produits. Comme le travail de Devant et al. [96] qui a montré que l'utilisation d'un mélange ternaire : 80%.m d'argile + 10%.m boues d'épuration + 10%.m déchets forestiers a permis de réduire la valeur de la conductivité thermique.

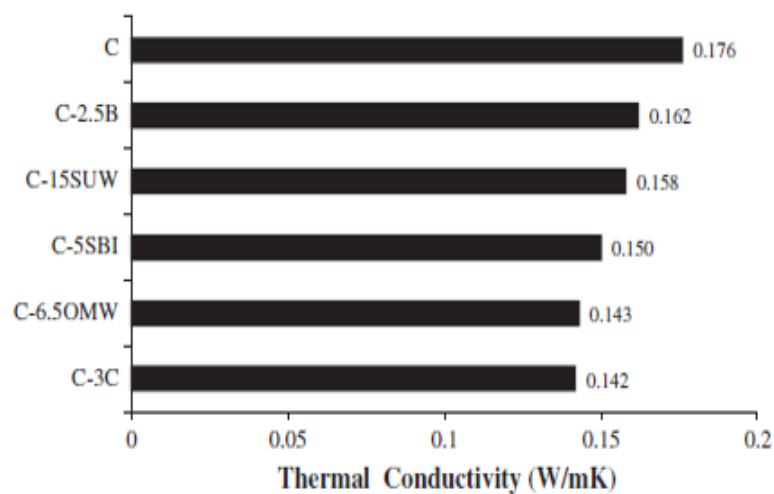


FIGURE 1.4.3 – Exemple de l'évolution de la conductivité thermique d'un matériaux argileux (C) et des mélanges C/boues d'épuration [112]

1.4.2 Effets du co-produit riche en matière inorganique

1.4.2.1 Propriétés physico-chimiques

Plusieurs recherches ont montré l'augmentation de la densité apparente des mélanges argileux incorporés des co-produits inorganiques [104, 131, 188, 205, 266]. En effet, certains éléments inorganiques restent inertes à haute température, ce qui augmente la densité apparente du mélange argileux. Cependant, d'autres mélanges argileux/co-produits inorganiques ont montré une diminution de la densité apparente [131, 199, 213]. Il a été expliqué que l'ajout de la matière inorganique entraîne des changements de la composition minéralogique du mélange argileux au cours de la cuisson. L'interaction entre la matière argileuse et les éléments inorganiques présents dans le co-produit utilisé conduit à une diminution de la densité apparente [95, 199].

Concernant les cendres volantes, la densité apparente augmente avec l'augmentation de la quantité des cendres volantes au sein de la matrice argileuse [58, 27, 227, 286, 309]. Cependant, l'explication des interactions matrice argileuse et les minéraux provenant de ces additifs n'a pas été clairement discutées.

1.4.2.2 Propriétés mécaniques

En général, la plupart des co-produits riches en matières inorganiques utilisés comme additifs dans la matrice argileuse conduisent à une relation proportionnelle entre la résistance à la compression et la densité apparente [29, 51, 58, 101, 102, 286, 266]. En effet, la diminution de la densité apparente conduit à une diminution de la résistance à la compression (fig. 1.4.4). Cependant, d'autres co-produits inorganiques réagissent avec les minéraux argileux et modifient la composition minéralogique du matériau, ce qui produit une augmentation de la résistance à la compression avec une diminution de la densité apparente [110, 114] ou l'inverse [70, 130, 132, 145, 254]. Certains auteurs comme El-Mallawy et Shih [110, 275] ont expliqué théoriquement que le quartz est responsable à la formation de certaines structures spongieuses qui pourraient augmenter la résistance à la compression, bien que la densité apparente soit réduite [213]. Contrairement aux autres composés qui restent inertes vis-à-vis l'augmentation de la température de cuisson, ce qui pourrait générer une augmentation de la densité apparente [132]. Les références citées n'expliquent pas parfaitement l'influence de la formation des nouvelles phases cristallines en raison de l'ajout des co-produits inorganiques sur la résistance à la compression.

Le travail de Sutas et al. [286] a montré que l'ajout de 2%.m des cendres de cire du riz a augmenté la résistance à la compression et la densité apparente du matériau final. Cette amélioration de la résistance mécanique a été expliquée par la création d'une interaction à haute température entre le SiO_2 provenant des cendres de cire du riz et les phases cristallines présentes dans la matrice argileuse. Cette interaction accélère le frittage en raison de la création d'une phase liquide au cours de la cuisson. Mais, le travail a montré qu'un taux d'incorporation supérieur à 2%.m a dégradé la résistance à la compression. Cette dégradation est liée fortement à l'augmentation de l'eau de façonnage nécessaire pour maintenir la plasticité de la pâte argileuse.

D'autres travaux [117, 120, 186, 240] ont été focalisé sur l'ajout des cendres volantes dans la matrice argileuse. La performance mécanique du mélange argileux a été améliorée par l'ajout de 20%.m des cendres volantes. Mais, le taux d'incorporation des cendres volantes est limité en raison de l'augmentation de l'absorption d'eau. La performance mécanique de mélanges argileux/cendres volantes a fortement diminué avec des taux d'incorporation entre 30%.m et 50%.m des cendres volantes. Cela revient à l'augmentation du taux de porosité ouverte générée par la teneur élevée en carbonate des cendres volantes.

1.4.2.3 Propriétés thermiques

Dans le travail de Eliche-Quesada et al. [196], l'utilisation d'un co-produit inorganique (résidu solide du biodiesel) a été rapportée. Il a été montré que la conductivité thermique a diminué avec l'ajout de 5 à 15%.m du résidu solide du biodiesel dans la matrice argileuse. Ce résultat a été expliqué par la diminution de la densité apparente de mélange argileux/résidu solide du biodiesel. La densité apparente est un facteur majeur qui régit la conductivité thermique des solides en général. Cependant, d'autres paramètres comme la composition minéralogique et les transformations microstructurales des briques ont aussi un effet majeur sur l'évolution de la conductivité thermique [105, 131, 142, 213].

Gencel et al. [132] ont aussi étudié l'effet de la zéolite comme co-produit inorganique incorporé dans la matrice argileuse. La porosité totale du mélange argileux/zéolite augmente en raison de la structure poreuse de la zéolite. Le mélange argileux incorporé de 30%.m de zéolite a donné une faible valeur de conductivité thermique avec 0,69 W/m.K. Les résultats ont montré que les mélanges argileux contenant de la zéolite naturelle peuvent

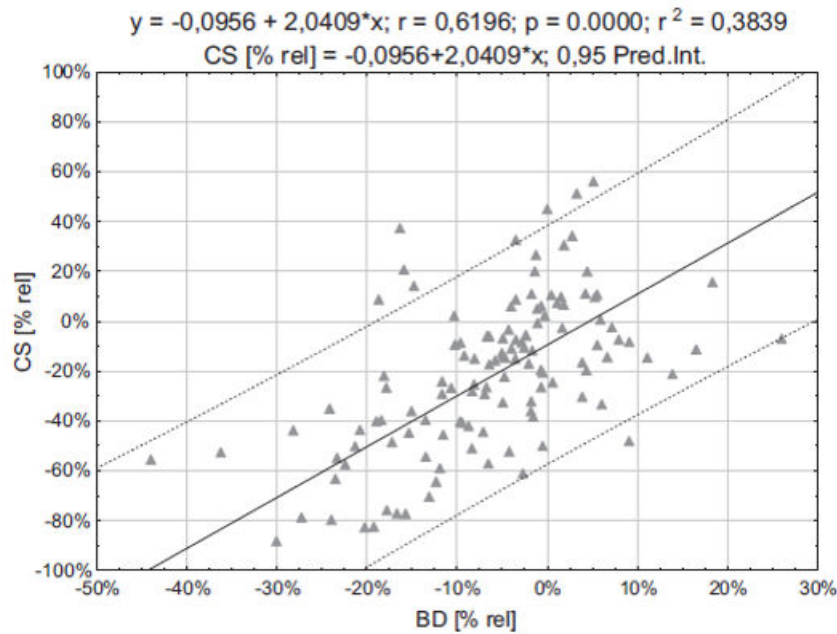


FIGURE 1.4.4 – La variation relative de la résistance à la compression (CS) des mélanges argileux/co-produits riches en matière inorganiques comparée à la variation relative de la densité apparente (BD) [213]

être utilisés comme des matériaux de construction à très bonne isolation thermique.

Les cendres provenant de la combustion des boues d'épuration ont été utilisées comme additifs pour la fabrication des briques porosées [58]. Ces résidus ont conduit à une réduction de la densité apparente et celle de la conductivité thermique de 1500 kg/m^3 et $0,42 \text{ W/m.K}$ pour le mélange argileux standards sans additif à une densité apparente et une conductivité thermique de 1400 kg/m^3 et $0,17 \text{ W/m.K}$ pour le mélange argileux/cendres provenant de la combustion des boues d'épuration. Dans un autre travail de Abdrakhimova et al. [24] concernant la production des briques légères, une diminution de la conductivité thermique des produits a été observée avec l'ajout des cendres volantes au sein de la matrice argileuse. Les meilleures formulations du mélange argileux/cendres volantes obtenues dans ce travail ont été : matrice d'argileuse 50-70%.m incorporée de 30-50%.m de cendres volantes.

Les cendres volantes comme les co-produits inorganiques se caractérisent par leur composition minérale parfois complexe. Ce qui rend l'évolution de la conductivité thermique n'ont seulement liée à la variation de la densité apparente mais aussi à la composition minéralogique du mélange argileux/co-produits riches en matière inorganique.

1.5 Étude du frittage

Le frittage est une étape primordiale dans le processus de fabrication des matériaux céramiques. Il s'agit d'un traitement thermique au cours duquel les mélanges argileux subissent des transformations microstructurales souvent pour atteindre une densification maximale. En effet, une création des liaisons fortes s'établit entre les particules argileuses à l'aide de l'augmentation de la température. La température du frittage est souvent

inférieure au point de fusion du constituant principal du matériau [150].

Le frittage favorise le retrait du matériau et donc la diminution de la porosité, ce qui correspond à une densification du matériau (fig. 1.5.1). Le calcul du taux de densification (d_r), appelé aussi la densité relative permet de décrire le phénomène du frittage, selon les équations suivantes (équation. 1.5.1 et 1.5.2) :

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V} \quad (1.5.1)$$

et

$$d_r = \frac{V_{th}}{V} = 1 - \varepsilon \quad (1.5.2)$$

Avec ε est le taux de porosité, V_p est le volume des pores, V est le volume total du matériau et V_{th} est le volume théorique du matériau qui correspond à sa densification maximale.

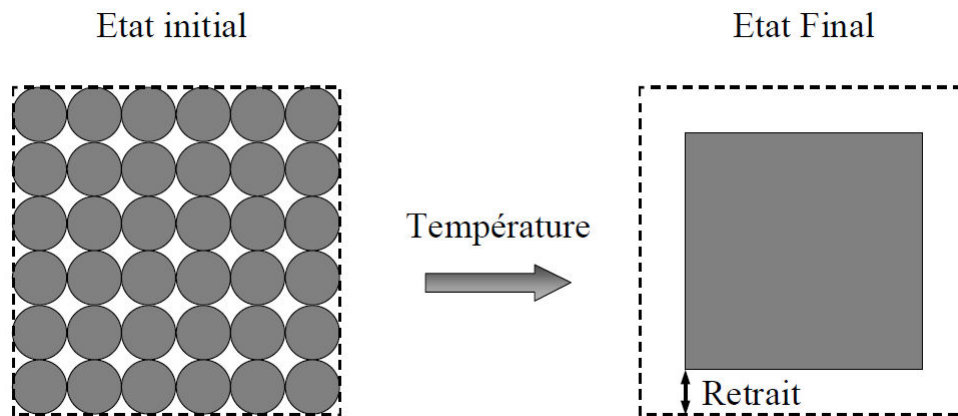


FIGURE 1.5.1 – Comparaison de l'état initial d'un matériau et son état final après frittage [133]

1.5.1 Frittage des matériaux argileux

Dans la littérature, différents types de frittage sont présentés selon la nature du matériau argileux étudié et les conditions de sa cuisson. Trois modes principaux de frittage sont distingués : le frittage en phase solide, le frittage en phase liquide et le frittage par flux visqueux. Dans cette section, ces trois modes du frittage sont décrits.

1.5.1.1 Frittage en phase solide

Au cours du frittage en phase solide, tous les constituants du matériau restent dans leur état solide et la densification résulte alors de la liaison et du changement de forme des grains [181].

Lorsque le matériau subit un traitement isotherme à la température de la densification, c'est-à-dire à la température qui permet d'obtenir un système totalement dense, sa densification s'effectue en trois principales étapes décrites en figure (fig. 1.5.2) :

Au début de la densification du matériau, sa densité relative est comprise entre 0,5 et 0,6. Dans cette étape, une formation des ponts entre les grains se réalise jusqu'à atteindre une densité relative de 0,65. A partir du moment où le matériau atteint une densité relative

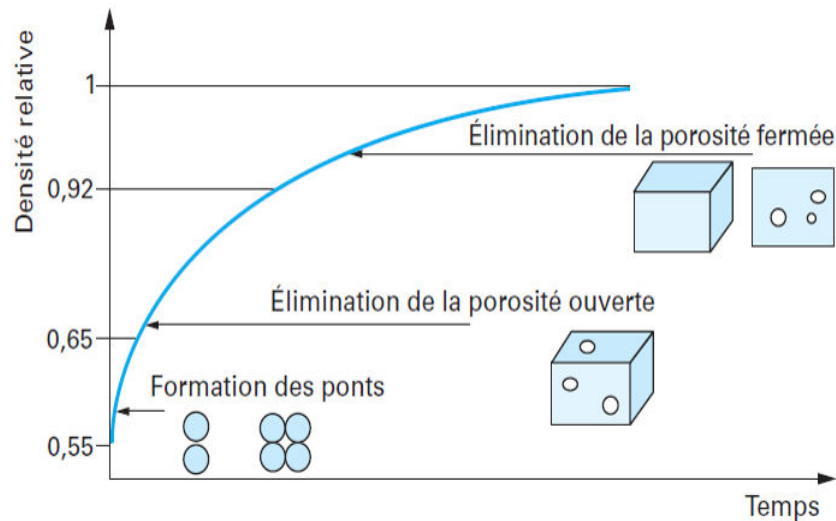


FIGURE 1.5.2 – Frittage en phase solide d'un matériau argileux - évolution de la densité relative au cours des étapes de densification [44]

de 0,65, des pores ouverts sous forme cylindrique et connectés entre eux apparaissent (élimination de la porosité ouverte). Ces pores évoluent ensuite pour former des pores sphériques. A ce moment-là, la porosité ouverte du matériau est éliminée et il ne reste que celle fermée (densité relative de 0,92). Entre 0,92 et 1 de densité relative, le matériau continue à éliminer les pores fermés pour atteindre une densification complète.

1.5.1.2 Frittage en phase liquide

Le frittage en phase liquide permet aussi d'élaborer des matériaux denses à partir des poudres contenant au moins deux constituants. La différence entre frittage en phase solide et en phase liquide est que dans ce dernier, une phase liquide, souvent minoritaire, se forme lors de la montée en température. Le frittage en phase solide peut être amorcé avant le frittage en phase liquide [181, 150, 133, 45].

La présence d'alcalin ou d'alcalino-terreux (K, Na, Ca, ...) dans la composition chimique de la matière argileuse peut fortement modifier la température d'apparition de la phase liquide dans les céramiques au cours du frittage. Une faible quantité des éléments alcalins ou alcalino-terreux conduit à une accélération de la densification du matériau argileux [160, 161, 31].

Trois étapes ont été distinguées pour décrire les transformations physico-chimiques au cours du frittage en phase liquide (fig. 1.5.3) :

- Réarrangement : la présence d'une phase liquide qui amorce le réarrangement des grains par capillarité. Cela conduit à une augmentation de la compacité du système. C'est une étape en général courte qui permet de redistribuer les grains dans le système des particules-liquide ;
- Dissolution : après l'étape du réarrangement des grains dans le système liquide, une partie du solide se dissout dans ce liquide, diffuse puis précipite au niveau d'interfaces solide-liquide-vapeur ;
- Coalescence ou étape de grossissement des grains : au cours de cette phase, les grains tendent à se rapprocher les uns aux autres et le matériau se densifie complètement en éliminant la porosité globale. Un grossissement des grains est possible.

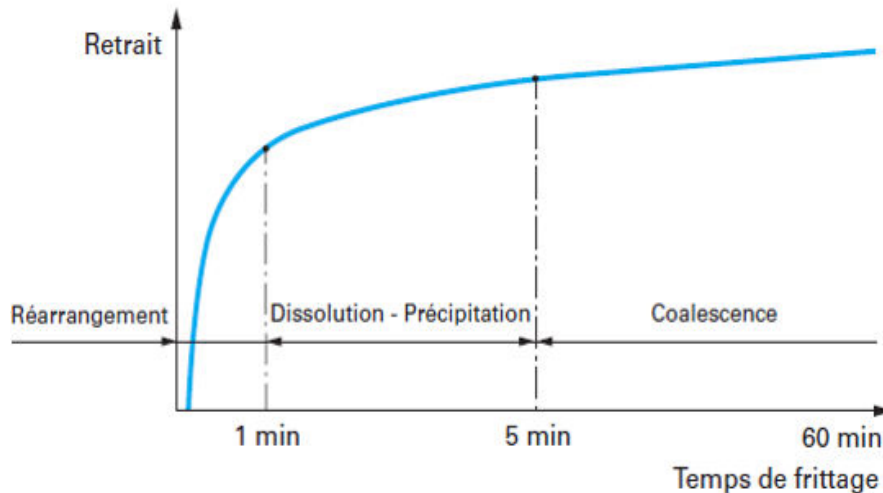


FIGURE 1.5.3 – Représentation des trois étapes du frittage en phase liquide [45]

Compte tenu de la complexité des interactions entre les phases au sein des matériaux céramiques, la présence d'un liquide est souvent difficile à mettre en évidence étant donné que plusieurs mécanismes peuvent être en compétition.

1.5.1.3 Frittage par flux visqueux

La viscosité du liquide est un paramètre important du frittage. Lorsque la viscosité est élevée, le mécanisme de densification du matériau est contrôlé par la répartition et l'écoulement lent de cette phase visqueuse. Dans ce cas, le frittage est de type frittage par flux visqueux [150, 43]. Dans certains cas comme celui des céramiques silicatées, le frittage se fait par flux visqueux [183]. En effet, les phases amorphes produites par ce type de matériau sont souvent visqueuses ($\eta > 10^6$ Pa.s) [150, 166, 195]. La vitesse d'écoulement de cette viscosité dépend de la composition des matières premières, du cycle thermique et de la quantité de flux visqueux créé. La cinétique de l'écoulement visqueux influence directement les transformations physico-chimiques qui ont lieu au cours de la montée en température.

La compréhension des phénomènes impliqués dans le frittage par flux visqueux nécessite une bonne maîtrise de l'influence du cycle thermique, du temps de palier et de la granulométrie des poudres sur la microstructure et les propriétés du produit final. Pour la suite de notre étude de frittage, nous décrirons quelques modèles principaux qui ont été développés pour le cas du frittage par flux visqueux.

1.5.2 Modèle cinétique du frittage par flux visqueux

Plusieurs modèles dans la littérature ont essayé de décrire le mécanisme du frittage par flux visqueux. Deux types de modèles ont été discutés dans la littérature : des modèles basés sur la géométrie des particules (modèles géométriques) et des modèles basés sur les études des variations dimensionnelles dans des conditions isothermes ou anisothermes.

Notre étude bibliographique constitue une base du chapitre 4 sur le modèle cinétique du frittage des mélanges argileux. Pour cette raison, nous nous focaliserons sur une comparaison entre les modèles géométriques et les modèles basés sur les données des analyses thermiques dans les conditions anisothermes.

1.5.2.1 Modèle géométrique par flux visqueux

Les modèles géométriques décrivant le mécanisme du frittage par flux visqueux ont comme hypothèses que le matériau est isotrope et que les particules sont sous forme sphériques tout au long du frittage. Parmi ces modèles, nous distinguons les suivants [90, 44, 45, 181, 150, 133, 183] :

— Modèle de Frenkel

Le modèle de Frenkel décrit le premier stade du frittage en présence d'une phase visqueuse. En effet, le premier stade correspond à une densité relative allant jusqu'à 0,6 et des retraits atteignant 10% de la pièce initiale.

Le modèle est basé sur deux lois décrivant le frittage par flux visqueux. L'une décrit l'évolution du retrait linéaire $\frac{\Delta L}{L_0}$ et l'autre celle de la densité $\rho(t)$, comme suit (équation. 1.5.3 et 1.5.4) :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{3\gamma}{8r\eta(T)} t^{1+\gamma} \quad (1.5.3)$$

$$\rho(t) = \frac{\rho_0}{\rho_g} = 1 - kt^{1+\gamma} \quad (1.5.4)$$

Avec

$$k = \frac{9\gamma}{8r\eta(T)} \quad \text{et} \quad 0 < \gamma < 1$$

Où $\frac{\Delta L}{L_0}$ (%) est le retrait linéaire isotrope, L_0 (cm) est la longueur initiale considérée, γ (J/m²) est l'énergie interfaciale flux-gaz, r (cm) est le rayon initial des particules, $\eta(T)$ est la loi de viscosité en Pa.s, ρ_0 (g/cm³) est la densité apparente initiale du matériau, ρ_g (g/cm³) est la densité du flux visqueux et k est le facteur de forme des particules quasi-sphériques.

— Modèle de Mackenzie-Shuttleworth

Autre modèle décrivant le mécanisme du frittage en phase visqueuse est le modèle de Mackenzie-Shuttleworth. Ce modèle traite la dernière étape du frittage ($d_r > 0,9$) et considère que le système contient des pores sphériques monodisperses.

Ce modèle a été basé sur l'équation déterminant la vitesse de densification du matériau (équation. 1.5.5) :

$$\frac{da(t)}{dt} = \frac{\gamma}{a(t)\rho(t)} \quad (1.5.5)$$

Où $a(t)$ est le rayon des pores à l'instant t , γ (J/m²) est l'énergie interfaciale flux-gaz et $\rho(t)$ est la densité relative du matériau en g/cm³.

$a(t)$ est estimé à a_0 qui est le rayon initial des pores supposé constant tout au long le dernier stade du frittage ($d_r > 0,9$). Ce qui donne une simplification de l'équation 1.5.5. Et donc l'équation de la densité relative est donnée comme suit :

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = \frac{3\gamma}{2a_0\eta(T)} (1 - \rho) \quad (1.5.6)$$

Où $\rho(t)$ est la densité relative et $\eta(T)$ est la viscosité à la température T en Pa.s.

— Modèle des Clusters

Le modèle des Clusters consiste à combiner les modèles de Frenkel et de Mackenzie-Shuttleworth afin de décrire tous les stades du frittage en phase visqueuse. Il s'agit d'un

regroupement des particules monomodales qui forment un cluster, ce qui signifie que le modèle des clusters est basé sur les hypothèses des deux modèles de Frenkel et de Mackenzie-Shuttleworth. Les particules monomodales sont considérées de forme sphérique.

Le modèle des clusters est divisé en trois étapes principales :

- une première étape de type Frenkel ($d_r < 0,6$),
- une seconde étape combinant les modèles Frenkel et de Mackenzie-Shuttleworth ($0,6 < d_r < 0,9$),
- la dernière étape est référencée au modèle Mackenzie-Shuttleworth ($d_r > 0,9$).

Ce modèle des clusters est basé sur l'idée que les particules de petite taille ont toujours tendance à se regrouper entre elles, dans les pores laissés par les particules les plus grandes. Le retrait global du matériau est la somme des retraits de chaque cluster. Et chaque cluster est composé de particules de même taille et se densifie de la même manière en suivant les modèles de Frenkel et Mackenzie-Shuttleworth.

Les trois modèles décrits ci-dessus ont été basés sur des hypothèses géométriques limitantes. En effet, les particules qui constituent les matériaux argileux ne sont pas toutes de forme sphérique ou quasi-sphérique. Au cours du frittage, plusieurs transformations minéralogiques et microstructurales ont lieu, ce qui rend le paramètre de la géométrie très variable.

1.5.2.2 Modèle cinétique à base des données des analyses thermiques

— Méthode de model-fitting et model-free

En analyse cinétique, la vitesse d'une réaction chimique ou d'une transformation physico-chimique [31, 248, 243, 244, 242] a été déterminée par deux fonctions distinctes $k(T)$ et $f(\alpha)$, selon l'équation suivante (équation. 1.5.7) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1.5.7)$$

Avec α est le taux de conversion ou de déformation lié à la transformation physico-chimique du matériau supposé isotrope et homogène, $k(T)$ est la constante de vitesse, $f(\alpha)$ est la fonction modèle (fonction de conversion différentielle) et T est la température absolue.

La cinétique à l'état solide a été développée à partir de la cinétique de réaction dans des systèmes homogènes (c'est-à-dire, des gaz et des liquides). La dépendance en température de la vitesse de réaction ou de déformation est typiquement paramétrée par l'équation d'Arrhenius selon l'équation suivante (équation. 1.5.8) :

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (1.5.8)$$

Où R est la constante de gaz (8,314 J/K/mol), E et A sont les paramètres cinétiques : E est l'énergie d'activation en J/mol et A est le facteur pré-exponentiel en min^{-1} .

Afin de déterminer le triplet cinétique, la détermination de $f(\alpha)$ est nécessaire. Cette étape est la plus délicate, en particulier dans le cas des transformations physico-chimiques complexes comme la dissolution de phases cristallines, la formation de nouvelles phases cristallines et le frittage des céramiques[31].

Dans la littérature, la technique la plus courante pour étudier les transformations physico-chimiques des mélanges argileux ou des minéraux argileux est l'analyse thermomécanique (ATM). Cette analyse permet de déterminer les variations dimensionnelles liées aux différentes transformations physico-chimiques du matériau mises en œuvre en

fonction de la température. Ces études peuvent être conduites dans des conditions isothermes ou non isothermes. Dans les deux cas, il existe deux procédures principales pour déterminer le modèle cinétique qui régit le processus : les méthodes basées sur le model-fitting et celles basées sur le model-free (ou modèle d'iso-conversion) en combinaison avec les courbes master plot [140, 154, 312, 313].

— **Model-fitting**

Pour les analyses thermiques réalisées dans des conditions non isothermes, la méthode de model-fitting consiste à ajuster différents modèles pré-définis en fonction de la fonction modèle $f(\alpha)$, aux courbes α -T et à déterminer simultanément E et A.

Néanmoins, l'utilisation des méthodes du model-fitting a été critiquée dans des études réalisées dans des conditions non isothermes parce que les méthodes de régression peuvent conduire à des ajustements indiscernables ou à des expressions mathématiques à forte corrélation [312].

En plus avec le model-fitting, l'énergie d'activation apparente (E) et le facteur pré-exponentiel (A) ont été supposés constants, cependant il a été montré par Brown et al. [202] que dans les réactions à l'état solide, ces paramètres cinétiques peuvent varier avec le taux de conversion ou de déformation (α).

— **Model-free**

A l'état solide, une variation de l'énergie d'activation apparente (E) peut être observée pour une réaction élémentaire due à la nature hétérogène de l'échantillon solide ou à un mécanisme de réaction complexe. Cette variation peut être détectée par des méthodes iso-conversionnelles (model-free) [310]. L'efficacité de l'analyse d'iso-conversion provient de sa capacité à divulguer et gérer la complexité des processus respectifs. Cette méthode du model-free permet de déterminer l'énergie d'activation E en fonction du taux de déformation (α) de l'échantillon, sans hypothèse préalable du modèle cinétique ($f(\alpha)$). En effet, l'analyse iso-conversionnelle permet d'obtenir des estimations de la fonction modèle $f(\alpha)$ indépendamment de l'énergie d'activation apparente (E) à des taux de déformation (α) progressifs, en effectuant plusieurs analyses thermiques à différents taux de chauffage constants. Pour cette raison, plusieurs analyses à différentes vitesses de chauffe sont fortement recommandées afin d'obtenir une description cinétique fiable du processus étudié [312].

Les méthodes différentielles iso-conversionnelles sont fréquemment appelées méthodes de Friedman (FR) en raison du chercheur qui a d'abord présenté cette méthode [124]. Cette méthode est plutôt précise car elle n'inclut aucune approximation mathématique.

La méthode consiste d'appliquer le logarithme de l'équation. 1.5.9 :

$$\ln[\beta_i(\frac{d\alpha}{dT})_{\alpha,i}] = \ln(A_\alpha f(\alpha)) - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad (1.5.9)$$

L'énergie d'activation apparente (E_α) en J/mol est déterminée à partir de la pente de la courbe de $\ln[\beta_i(\frac{d\alpha}{dT})_{\alpha,i}]$ en fonction de $1/T_\alpha$ à une valeur α constante. L'indice i est le nombre ordinal d'une analyse thermique effectuée à une vitesse de chauffage donnée. A_α est le facteur pré-exponentiel en min^{-1} et $f(\alpha)$ est la fonction modèle.

La méthode Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [168] utilise l'approximation de Coats-Redfern [75] de l'intégrale de température qui conduit à l'équation 1.5.10 :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_\alpha^2}\right) = \ln\left(\frac{A_\alpha R}{E_\alpha g(\alpha)}\right) - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad (1.5.10)$$

Tel que : $g(\alpha)$ est la fonction intégrale de $f(\alpha)$ et $\beta = \frac{dT}{dt}$. Pour chaque valeur constante

de α , la courbe de $\ln\left(\frac{\beta}{T_\alpha^2}\right)$ en fonction de $1/T_\alpha$ obtenue à partir de courbes des analyses thermiques enregistrées à plusieurs vitesses de chauffe. Cette courbe présente une droite dont la pente permet d'évaluer l'énergie d'activation apparente (E_α) et permet d'obtenir la valeur du facteur pré-exponentiel (A_α) pour une forme analytique connue de la fonction intégrale de conversion ($f(\alpha)$).

La méthode de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) [123] utilise l'approximation de Doyle [106, 46] pour l'intégrale de la température, selon l'équation 1.5.11 :

$$\ln(\beta_i) = \ln\left(\frac{A_\alpha E_\alpha}{Rg(\alpha)}\right) - 5,331 - 1,502 \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad (1.5.11)$$

Pour chaque valeur constante de α , une courbe de $\ln \beta_i$ en fonction de $1 / T_\alpha$ obtenue à partir des courbes des analyses thermiques enregistrées à plusieurs vitesses de chauffe devrait être une droite dont la pente permet d'évaluer l'énergie d'activation apparente (E_α).

Parmi les méthodes du model-free décrites, celles développées par Flynn-Wall-Ozawa (FWO) [123, 189, 154], Kissinger [245, 246, 248, 243, 244, 242, 31], Friedmann et Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [33] sont les plus utilisées. Cependant, ces méthodes ne fournissent pas directement d'informations sur les mécanismes de déformation [311, 312, 313], bien que cela puisse être réalisé avec l'utilisation d'une méthode appelée master-plot [151, 140, 154, 239, 238].

La fonction de conversion physico-chimique ($f(\alpha)$) des réactions et des transformations physico-chimiques à l'état solide peut être déterminée à l'aide de la méthode dite «master-plot». Les courbes de master-plot sont des courbes théoriques de référence dépendant du modèle cinétique mais généralement indépendantes des paramètres cinétiques du processus (E et A) [312].

Essentiellement, la méthode du master-plot est basée sur la comparaison des courbes théoriques qui sont obtenues pour un large éventail de modèles cinétiques idéaux. Cette comparaison nécessite évidemment la transformation préalable des données expérimentales dans le graphique principal correspondant. L'application de cette méthode conduit généralement à la sélection du modèle de conversion approprié pour la réaction à l'état solide étudiée[140].

Cependant pour l'application de la méthode master-plot, il faut que d'une part l'énergie d'activation soit déjà connue et, d'autre part, que ce paramètre soit maintenu à peu près constant sur toute la plage de conversion (une variation entre 20-30%) [238, 281]. Ainsi, la méthode de master-plot est généralement associée à des procédures cinétiques d'iso-conversion qui permettent d'évaluer si ces conditions sont respectées [281].

— Déconvolution des courbes ATM

La méthode du model-free est convenable pour une seule réaction. Dans la littérature, des auteurs ont discuté des modèles cinétiques décrivant la décomposition thermique des types de biomasses de composition complexe à l'aide des analyses thermogravimétrique (ATG). Parmi ces travaux, des auteurs ont proposé la solution de séparer les courbes de vitesse de réaction (DTG) obtenues à partir des données ATG en profils de pseudo-composants, puis à appliquer des procédures de model-free à chaque profil afin d'étudier leur cinétique de décomposition [151, 265].

Cette méthode a permis de comprendre le mécanisme de décomposition thermique de la biomasse étudiée. Dans notre cas, cette méthode est aussi appropriée. Une méthode de déconvolution de la courbe de vitesse de déformation des analyses thermomécaniques (DATM) basées sur les données ATM de chaque pseudo-composant sera une bonne ap-

proche pour décrire les étapes du frittage des mélanges argileux/CSR.

Dans la littérature, les méthodes de déconvolution adoptées pour les DATG, sont : les fonctions gaussiennes [71], logistiques et de Lorentz [218], ou des fonctions asymétriques comme Weibull [64], bi-gaussienne [89] et Fraser-Suzuki [151].

1.6 Étude environnementale de la cuisson des mélanges argileux

1.6.1 Émission de gaz et consommation énergétique

Les étapes de fabrication des produits de terre cuite (voir section.1.3 , fig. 1.3.1) nécessitent la consommation d'énergie thermique [232], spécialement pour les deux étapes du séchage et de la cuisson. Cette consommation est estimée à 4608 kJ/kg du produit de terre cuite [200]. Mezquita et al. ont montré la distribution moyenne en pourcentage de la consommation d'énergie thermique durant le séchage (cas d'un procédé combinant séchage par atomisation et séchage en étuve) et la cuisson qui est présentée en figure 1.6.1[200]. La plus grande consommation d'énergie thermique correspond à l'étape de la cuisson représentant 55% d'énergie thermique totale consommée de la fabrication [207], soit une consommation moyenne de 2556 kJ /kg du produit de terre cuite.

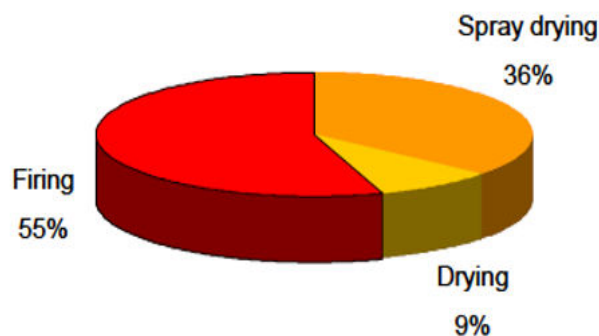


FIGURE 1.6.1 – Répartition de la consommation d'énergie thermique durant les étapes de séchage par atomisation et séchage dans l'étuve et de cuisson de produits de terre cuite [200]

Les coûts de l'énergie thermique représentent environ 15% des coûts totaux de la fabrication des produits de terre cuite. Ces coûts varient selon le prix du carburant utilisé dans le marché. Le carburant le plus utilisé est le gaz naturel qui conduit en plus de la consommation d'énergie thermique à des émissions de CO₂. Le CO₂ est un gaz à effet de serre faisant l'objet de nombreuses réglementations environnementales au niveau international [22, 20]. Les émissions de CO₂ au cours de la cuisson des produits de terre cuite dépendent de différents paramètres comme : la nature du gaz naturel utilisé dans les fours, la composition chimique et minéralogique de la matière première, les conditions spécifiques de cuisson, la température de cuisson, le temps et la vitesse de cuisson. Les émissions de CO₂ provenant de la combustion du gaz naturel sont estimées à environ 265 kg de CO₂/t de produits cuits [201, 200]. Cela représente environ 90% de toutes les émissions de CO₂ dans la fabrication. Cependant, les émissions de CO₂ liées à la décomposition de la calcite

présente dans la matière argileuse représentent environ 10% de toutes les émissions de CO₂ du processus.

La fabrication des produits de terre cuite est l'une des activités visées par la législation européenne sur l'échange de quotas d'émission de gaz à effet de serre (voir l'annexe I de la directive 2003/87/CE) [18]. Parmi les législations appliquées à l'industrie de la production des briques et tuiles, nous citons [127] :

- Directive 2009/29/CE du parlement européen et du conseil du 23 avril 2009 modifiant la directive 2003/87/CE [20] en vue d'améliorer et d'étendre le système d'échange de quotas d'émission de GES de la communauté ;
- Directive 2010/75/UE du parlement européen et du conseil du 24 novembre 2010 relative aux émissions industrielles (prévention et réduction intégrées de la pollution) [21] ;
- Directive 2012/27/UE du parlement européen et du conseil du 25 octobre 2012 relative à l'efficacité énergétique [23] ;
- Décision de la commission du 24 décembre 2009 établissant une liste des secteurs et sous-secteurs considérés comme exposés à un risque important de fuite de carbone [91] ;
- COM (2014) 21 final. Communication de la commission au parlement européen, au conseil, au comité économique et social européen et au comité des régions. Prix de l'énergie et coûts en Europe [77].

Parmi ces documents, une feuille de route de l'union européenne (UE) publiée par la commission européenne en 2011 (COM (2011b) 112 final) [22] spécifie les objectifs de réduction des émissions fixés par l'UE pour les secteurs industriels, établissant une réduction des émissions de CO₂ comprises entre 83% et 87% d'ici 2050.

Ces directives et règlements ont conduit à des changements au niveau de la consommation d'énergie thermique et les émissions de CO₂. A titre d'exemple, les figures 1.6.2 et 1.6.3 présentent l'évolution de la consommation d'énergie thermique et les émissions de CO₂ dans l'industrie des briques et tuiles espagnoles [127].

Entre 1985 et 1990, la consommation d'énergie thermique dans l'industrie des produits de terre cuite a fortement diminué. Cela a été lié à l'adoption des nouvelles technologies comme : la cuisson individuelle, l'utilisation des systèmes de cogénération et l'utilisation du gaz naturel au lieu du pétrole lourd ou du gazoil. A partir de 1990, la consommation d'énergie thermique est restée stable. Et au-delà de 2010, une légère diminution de la consommation d'énergie thermique a été enregistrée, ce qui est probablement lié à l'amélioration des systèmes de récupération d'énergie et l'utilisation des fours de taille plus grande.

Pour les émissions de CO₂, la figure 1.6.3 a montré la même tendance que pour la consommation d'énergie thermique entre 1985 et 2012. Ces valeurs des émissions de CO₂ et la consommation d'énergie thermique sont représentatives de l'industrie des briques et tuiles espagnole et aussi européenne.

Le processus de cuisson des produits de terre cuite conduit à la libération des composés gazeux provenant de la décomposition de la matière première et aussi du gaz naturel alimentant le four. Selon la directive de la prévention et la réduction intégrée de la pollution IPPC (Integrated Pollution and Prevention and Control) [19], les polluants à évaluer au cours du séchage et de la cuisson des produits de terre cuites sont : le fluor (HF), le chlore (HCl), oxydes de soufre (SO₂) et d'azote (NO₂), monoxyde et dioxyde de carbone (CO) et (CO₂), les composés organiques volatils (COV), les métaux et les particules fines. La température à laquelle ces émissions se produisent dépend des phases minérales et des

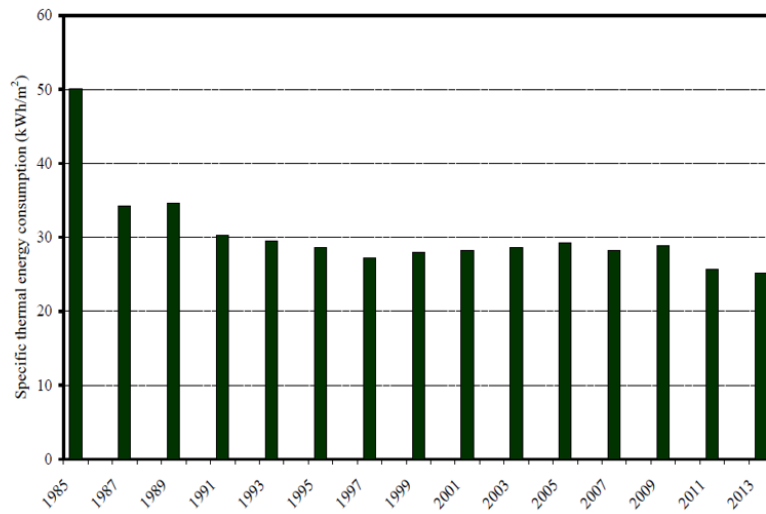


FIGURE 1.6.2 – Évolution de la consommation de l'énergie thermique spécifique dans le processus de fabrication des tuiles en Espagne entre 1985 et 2013 [127]

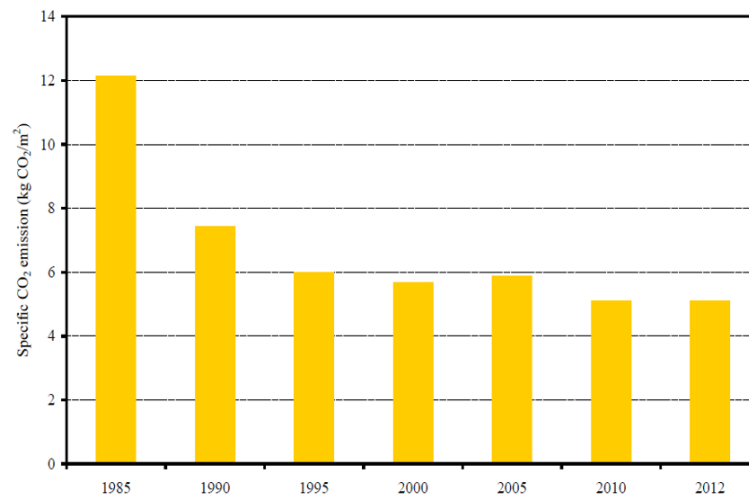
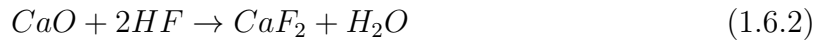


FIGURE 1.6.3 – Évolution de l'émission spécifique de CO₂ en Espagne pour la période 1985-2012 [127]

matières organiques.

La figure 1.6.4 montre les intervalles de température qui correspondent aux émissions du HF, HCl, SO₂ et CO₂ dans l'industrie céramique comme suit :

- Les émissions de fluor (HF) : sont observées à deux intervalles de température principaux, le premier à environ 600 °C qui est lié à la déshydroxylation des minéraux argileux et le deuxième à la décomposition de fluorite (CaF₂) qui est enregistrée à des températures plus élevées (> 900 °C). La fluorite CaF₂ est formée par la réaction chimique du fluor libéré lors de la déshydroxylation des minéraux argileux et le CaO libéré lors de la décarbonatation (réaction 1.6.1 et 1.6.2) [253, 252]



- Les émissions du chlore (HCl) : dépend principalement de la teneur initiale dans la matière première de produits de terre cuite. Les décompositions des minéraux argileux comme les micas et les matières organiques généralement présentes dans le co-produit utilisé conduit à l'émission du chlore à basse température. A des températures supérieures à 850°C, la décomposition des sels minéraux chlorés est responsable de la deuxième émission du chlore [79, 252].
- Les émissions de dioxyde de soufre (SO₂) : sont issues de la décomposition des matières organiques soufrées entre 400°C et 550°C et de celle des sulfates (CaSO₄) à hautes températures vers 1200°C, selon la réaction 1.6.3.



- Les émissions de dioxyde de carbone (CO₂) : proviennent de la dégradation thermique des matières organiques présentes dans la matière argileuse et/ou le co-produit utilisé à des températures entre environ 350°C et 600°C ainsi que la décarbonatation de la calcite qui prend lieu généralement entre environ 700°C et 850°C (réaction. 1.6.1).

Afin d'analyser et quantifier ces émissions de gaz au cours de la cuisson des mélanges argileux et des mélanges argileux/co-produits, différentes techniques ont été citées dans la littérature. Les méthodes les plus employées sont : le calcul théorique du bilan massique à l'aide de l'équation 1.6.4 [79, 252, 253, 29], l'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée au spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ou spectromètre de masse quadripolaire (QMS) et des analyseurs de gaz comme la technique de la microchromatographie en phase gazeuse (Micro-GC).

$$\psi_i = 10000 \times \frac{M_{wi}}{A_{mj}} \times \left[\left(\frac{100}{100 - LOI} \right) \times C_0^j - C_f^j \right] \quad (1.6.4)$$

Les valeurs d'émission (ψ_i) en mg/kg pour chaque élément ont été déterminées par le bilan massique simple selon l'équation 1.6.4. Cette équation suppose que les éléments C, S, N, Cl et F sont libérés dans l'atmosphère pendant le processus de combustion sous la forme de CO₂, SO₂, NO₂, HCl et HF, respectivement.

Avec : i= composé polluant (CO₂, SO₂, NO₂, HCl et HF), j= élément constituant le composé polluant (C, S, N, Cl, F), M_{wi}= masse molaire du composé polluant, A_{mj}= masse atomique de l'élément, LOI= pertes au feu à la température de cuisson de chaque

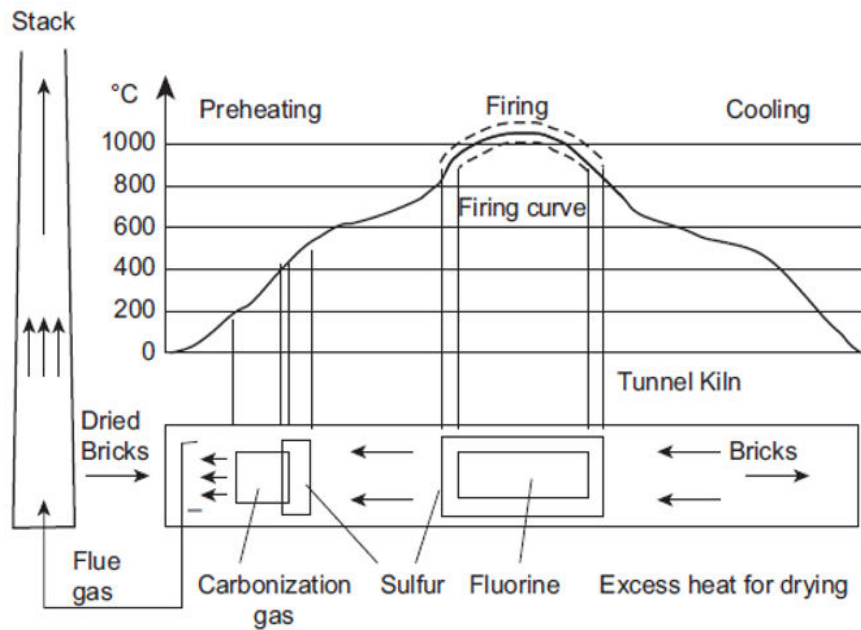


FIGURE 1.6.4 – Les intervalles de température correspondants aux émissions de polluants durant la cuisson des briques [79]

produit, C_0^j = concentration de l'élément (j) présent dans la matière première (mg/kg) et C_f^j = concentration de l'élément (j) dans le produit cuit en mg/kg.

Le tableau 1.3 présente quelques exemples de différentes techniques d'analyse d'émission de gaz pour les mélanges argileux/co-produit présentés dans la littérature.

Le bilan énergétique de la cuisson des produits de terre cuite, principalement la consommation d'énergie thermique du four a aussi été étudiée. L'influence des paramètres comme la teneur en oxygène et la pression statique dans la chambre de combustion sur la consommation d'énergie thermique du four a été réalisée [115]. L'optimisation de la récupération de la chaleur du four de la zone du refroidissement vers les zones de cuisson a été aussi étudiée [193, 279].

Les études sur les bilans énergétiques ont montré que le rendement total du four est faible, car seulement 5 à 20% de l'énergie consommée est utile pour la transformation de la matière première des produits de terre cuite (fig. 1.6.5) [200]. Le reste est perdu à travers les gaz rejetés à la cheminée du chauffage (20% -25%) et celle du refroidissement (30-35%), aussi à travers les tuiles cuites (5-10%) et au niveau des parois et la voûte du four (10-15%).

La consommation d'énergie électrique dans le processus de fabrication a aussi été étudiée [207, 127]. La valeur moyenne de la consommation d'énergie électrique représente 10% de la consommation d'énergie totale dans les fours, ce qui est équivalent à environ 3,2 kWh/m². L'énergie électrique intervient dans la manutention des matériaux comme les tapis roulants et les robots, les ventilateurs et les unités du contrôle du four. Dans la majorité des pays européens des systèmes de cogénération ont été mis en œuvre au cours des 20 dernières années, ce qui a diminué fortement le solde net de l'électricité [207].

La majorité des travaux dans la littérature sur les performances techniques et environnementales des mélanges argileux/co-produits ont été focalisées sur les émissions de gaz au cours de la cuisson. Certains de ces travaux ont été réalisés à l'échelle industrielle, mais la plupart d'entre eux ont été simulés à l'échelle laboratoire. Plusieurs réglementations et restrictions internationales se focalisent sur les émissions de dioxydes de carbone (CO₂)

TABLE 1.3 – Exemple des méthode d’analyse des émissions de gaz au cours de la cuisson des mélanges argileux/co-produits

Type du co-produit	Gaz analysés	Méthode d’analyse	Référence
Cendres volantes	SO _x et COV	analyse chimique par ICP-AES ¹ avant et après la cuisson	[102, 103]
Sable de fonderie, les métaux ...	CO ₂ , CO, HF, HCl, SO ₂ et NO ₂	analyse chimique par ICP-AES ¹ avant et après la cuisson	[252, 253]
Déchets solides sidérurgiques	CO ₂ et H ₂ O	ATG-QMS ²	[225]
Déchets solides sidérurgiques	SO ₂ , CO, NO ₂ , HCl et des particules fines PM ₁₀	analyseur de gaz par échantillonnage de cheminée	[250]
Boues d’épuration	SO ₂ , CO, NO ₂ , HCl, HF et COV	analyseur de gaz méthode US EPA (1994)	[85]
Boues d’épuration	CO, CO ₂ et CH ₄	ATG-FTIR ³	[284]
Déchets agricoles	CO ₂ provenant de la matière organique et de la matière argileuse	analyseur de gaz de type MicroGC Agilent A3000	[269]

¹Spectrométrie d’émission atomique avec plasma couplé par induction

²Analyse thermogravimétrique (ATG) couplée au spectrométrie de masse quadripolaire (QMS)

³Analyse thermogravimétrique (ATG) couplée au spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

qui est le gaz responsable du réchauffement climatique. Le bilan énergétique du four industriel a montré que la chaleur liée aux transformations physico-chimiques des matières premières présente de 5 à 20% de l'énergie globale requise pour la cuisson des produits de terre cuite. Cette chaleur doit être récupérable vers les autres étapes de production comme le séchage afin d'optimiser le système énergétique de la fabrication des briques et tuiles.

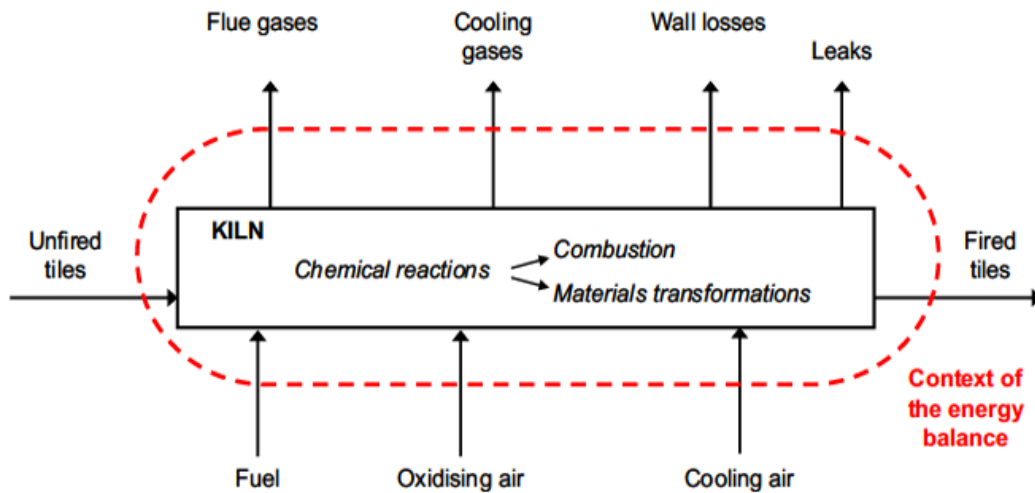


FIGURE 1.6.5 – Schéma des entrées et sorties du bilan énergétique d'un four tunnel [200]

1.6.2 Test de lixiviation

La majorité des co-produits d'origine industriels contiennent des métaux lourds et des contaminants et leur utilisation comme additifs au sein de la matrice argileuse peut conduire à des risques sur l'environnement par lixiviation. Pour cette raison, il est important d'évaluer le comportement environnemental des mélanges argileux/co-produits. De nombreux tests de lixiviation sont disponibles afin d'évaluer la stabilité des contaminants présents dans les produits de terre cuite [152, 234, 41, 97, 144, 235, 264, 303, 25]. Les tests de lixiviation ont été classifiés par Coronado et al. [79] et d'autres travaux [299, 253, 252, 29], en deux catégories :

- Durant la durée de vie du produit de construction NEN-7375 : utilisés sur des blocs monolithes imprégnés dans une solution de lixiviation. Les tests sont basés sur le transfert de masse entre la solution et l'échantillon. Les résultats des tests sont comparés aux limites fixées par « the Building Material Decree » [252, 253, 29, 79].
- A la fin de vie du produit de construction de la norme EN-12457 et les tests de TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure). Ces tests sont utilisés sur des produits broyés à une granulométrie définie ensuite ils sont imprégnés aussi dans une solution de lixiviation. Le ratio liquide/solide, la durée et la vitesse d'agitation de l'échantillon sont déterminées par la norme appliquée. Les résultats sont comparés aux limites fixées par l'agence de protection de l'environnement (US-EPA) et le conseil de décision européen (2009/29/EC) [20]. Autres tests peuvent être utilisés pour la simulation de la mobilité des contaminants en variant les valeurs de pH de la solution de lixiviation, comme la méthode 1313 (EPA-1313, 2012).

TABLE 1.4 – Principaux protocoles de lixiviation [299]

Nom du test	Pays	Type de test	Type de matériau	Extractant	pH	nombre d'étape	L/S (L/kg)	Durée	Agitation
Test de conformité	Europe	A l'équilibre	granulaire < 4 ou 10 mm	eau dm	NC	1 ou 2	2 ou 10 / 2 et 10	24h / 6 et 18h	oui
	France	A l'équilibre	monolithique Ø4, h8 cm	eau dm	NC	1 ou +	10	24h / 16h	oui
	France	A l'équilibre	granulaire < 20 mm	eau dm	NC	1 ou +	10	24h / 16h	oui
Test de caractérisation de base	Etats-Unis	A l'équilibre	< 9,5 mm	eau + acides	3 (initial) ou 5	1	20	24h	oui
	Pays-Bas	dynamique - flux ascendant	granulaire < 4 mm	eau dm acidifiée	4	7	10	20j	non
	Pays-Bas	batch dynamique	monolithique	eau dm	7	8	fonction de l'échantillon	64j	non
	Pays-Bas	A l'équilibre	granulaire < 125 µm	eau dm	7 et 4	2	50	3h	oui
	Europe	A l'équilibre	< 1 mm	eau + acide/base	de 4 à 12 (8 valeurs)	1	10 (en 3 fois)	48h (en 3 périodes)	oui
	Pays-Bas	A l'équilibre	< 1 mm	eau + acide/base	de 4 à 12 (8 valeurs)	1	10	48h (en 3 périodes)	oui
	Europe	dynamique - flux ascendant	granulaire broyé à 10 mm	eau dm	7	1	jusqu'à 10	72h pour l'équilibre + l'essai	non
	Europe	A l'équilibre	granulaire < 1 mm	eau + acide/base	de 4 à 12 (8 valeurs)	1	10	48h	oui
	Pays nordique	A l'équilibre	granulaire < 125 µm	eau dm	7 et 4	2	100	3 et 18h	oui
	Nordtest method Availability test NT ENVIR 003								

dm : déminéralisée ; NC : non contrôlé

TABLE 1.5 – Méthodes d'extraction séquentielle communément utilisées [88, 283]

Auteurs	Réactifs	Fractions
Gatehouse	H ₂ O	Solubles à l'eau
	NH ₄ Ac/Hac	Echangeables
	NH ₂ OH HCl/Hac	Oxydes
	H ₂ O ₂ /HNO ₃	Sulfures et organiques
	N ₂ H ₄ HCl	Fe non lié aux silicates
Tessier	HClO ₄	Résiduels
	MgCl ₂	Echangeables
	NaAc/Hac	Carbonates
	NH ₂ OH HCl/Hac	Oxydes
	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /NH ₄ Ac	Sulfures et organiques
Sposito	HF/HClO ₄	Résiduels
	KNO ₃	Echangeables
	NaOH	Eléments adsorbés
Miller et McFee	EDTA	Organiques
	HNO ₃	Carbonates et sulfures
	H ₂ O	Solubles à l'eau
Psenner	KNO ₃	Echangeables
	Na ₄ P ₂ O ₇	Organiques
	EDTA	Carbonates, Fe (amorphe)
	NH ₂ OH HCl/HNO ₃	Oxydes de Mn
	Na-citrate/NaHCO ₃ /Na ₂ S ₂ O ₄	Oxydes de Fe cristallin
	HNO ₃	Sulfures
	HNO ₃ /H ₂ O ₂	Résiduels
HCO ₃ ⁻ /S ₂ O ₄ ²⁻	Organiques et humiques (partielles)	
Shuman et Hargrove	NaOH	Humiques
	HCl	Carbonates, hydroxydes de Fe, sulfures (partielles)
	NaOH chaud	Kaolinite (partiellement) sulfures
	Mg(NO ₃) ₂	Echangeables
	NaOCl	Organiques
Karsten et Förstner	NH ₂ OH HCl/NH ₄ Ac	Oxydes de Mn
	(NH ₄) ₂ Ox	Oxydes de Fe (amorphe)
	Acide ascorbique/tampon d'oxalate	Oxydes de Fe (cristallin)
	HCl/HF/HNO ₃	Résiduels
	NH ₄ Ac	Echangeables
Zeien et Brümmer	NaAc/Hac	Carbonates
	NH ₂ OH HCl/HNO ₃	Oxydes de Mn
	Tampon d'oxalate	Oxydes de Fe (amorphe)
	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /NH ₄ Ac	Sulfures et organiques
	HNO ₃	Résiduels
Hirner	NH ₄ NO ₃	Echangeables (non adsorbés)
	NH ₄ Ac	Echangeables (adsorbés)
	NH ₂ OH HCl/NH ₄ Ac	Oxydes de Mn
	(NH ₄) ₂ EDTA	Organiques
	(NH ₄) ₂ Ox	Oxydes de Fe (amorphe)
	Acide ascorbique/tampon d'oxalate	Oxydes de Fe (cristallin)
Hirner	HF/HClO ₄ /HNO ₃	Résiduels
	H ₂ O	Solubles à l'eau
	NH ₄ Ac	Echangeables
	C ₆ H ₆ /CH ₃ OH	Organique solubles (soluble au solvant)
	C ₆ H ₆ /CH ₃ OH/KOH	Organique solubles (acide humique et fulvique)
	HCl	Matrice minérale (soluble)
	HF	Matrice minérale (très peu soluble)
HF/HClO ₄ /HNO ₃	Organiques insolubles	

Autres méthodes comme l'extraction séquentielle ont été utilisées afin d'identifier et d'évaluer la mobilité et la disponibilité des métaux lourds dans l'environnement [294, 251, 296, 134]. Différentes approches basées sur le fractionnement des métaux lourds contenus dans les sédiments ont été décrites [283]. Le schéma le plus utilisé est celui proposé par Tessier et al. [294] et qui est fait en 5 fractions : les métaux échangeables, liés aux carbonates, liés aux oxydes de fer et de manganèse, liés aux sulfures et à la matière organique et les métaux résiduels. Plusieurs travaux ont modifié ce schéma en changeant le rapport solide/réactif, la concentration des réactifs, le temps d'extraction, l'ordre des fractions. Le BCR (Bureau Communautaire de Référence) a lancé un programme pour

harmoniser les protocoles d'extractions séquentielles. Il définit le fractionnement en quatre étapes : la fraction acido – soluble qui correspond à la fraction échangeable et liée aux carbonates, la fraction réductible (liée aux oxydes), la fraction oxydable (liée à la matière organique) et la fraction résiduelle.

Les différents schémas proposés dans la littérature sont présentés dans le tableau 1.5 qui a été réalisé par Das et al. [88].

Une liste des principaux protocoles et méthodes des tests de lixiviation disponibles est présentée dans la figure 1.4 [299]. Les tests de lixiviation sont souvent rapides et faciles à mettre en œuvre, cependant les résultats obtenus permettent uniquement de classer l'échantillon concerné parmi des grandes classes de déchets et d'autoriser son stockage en décharge [252, 253, 29]. Une étape d'adaptation des tests de lixiviation présentés dans la figure 1.4 est indispensable selon la nature de l'échantillon, sa forme (granulaire ou monolithe) et les conditions de son utilisation.

1.7 Conclusion

Dans ce chapitre, un état de l'art sur les différents types des co-produits utilisés comme additifs pour la fabrication des produits de terre cuite a été réalisé. L'influence de l'ajout de ces co-produits sur les propriétés physico-chimiques, mécaniques et thermiques des mélanges argileux/co-produits a été discutée. L'étude bibliographique a été focalisée aussi sur la cinétique du frittage des mélanges argileux ainsi que l'étude environnementale de la cuisson des briques et les tuiles. L'état de l'art présent dans ce chapitre a permis de construire la base du travail de thèse et de prendre les décisions suivantes :

- Un compromis est nécessaire entre l'amélioration des performances mécaniques et thermiques afin de produire un matériau de terre cuite compétitif. L'utilisation d'un co-produit contenant à la fois des matières d'origine organique et inorganique peut être une voie de l'amélioration de ces deux performances.
- L'état de l'art a montré que la majorité des études des mélanges argileux/co-produits n'ont pas considéré l'influence de la composition minéralogique sur les propriétés mécaniques et thermiques du produit. Une étude des performances des mélanges argileux/co-produits prenant en compte les différentes interactions entre les minéraux argileux et les éléments inorganiques et/ou organiques des co-produits est nécessaire.
- Les modèles cinétiques du frittage développés dans la littérature sont basés sur des hypothèses limitantes comme n'étudier qu'une seule étape du frittage ou des hypothèses géométriques qui ne prennent pas en compte toutes les variations dimensionnelles des matériaux à base d'argile au cours du traitement thermique. Un modèle cinétique basé sur les variations dimensionnelles d'un matériau isotrope et homogène serait une contribution originale pour l'étude cinétique du frittage des matériaux argileux.
- Les émissions de CO₂ et la forte consommation d'énergie thermique au cours de la cuisson des briques font l'objet de nombreuses réglementations environnementales à l'échelle internationale. Des solutions sont nécessaires à ce propos comme : le développement de nouveaux matériaux de construction à base des co-produits riches en matière organique et l'optimisation de systèmes de la récupération des énergies thermiques dans les séchoirs et les fours.