
Le mélange argile biomasse

Sommaire

4.1. Etude paramétrique.....	106
4.1.1. Teneur en dégraissant	106
4.1.2. Températures de cuisson	110
4.1.3. Granulométrie des matières végétales.....	115
4.1.4. Morphologie des matières végétales.....	120
4.2. Synthèse de la partie expérimentale.....	128
4.2.1. Teneur en matières végétales.....	128
4.2.2. Validation des cinétiques réactionnelles.....	136
4.2.3. Apports énergétiques au procédé industriel.....	139
4.3. Conclusion partielle	141

Les performances usuelles incombent à la microstructure des produits et résultent d'une évolution tout au long du procédé de fabrication. Des espaces interstitiels se forment au cours du façonnage et s'accompagnent à travers les produits de pores survenant à la déshydratation. La phase de cuisson induit une augmentation de la porosité des produits selon la libération de pores saturés en eau ou au moyen de dégagements gazeux à travers la matrice argileuse. Les propriétés thermiques des produits se rapportent à l'air au sein des pores et s'améliorent tout au long du procédé avec un basculement au long du frittage, entraînant un accolement de particules et une élimination de porosité nécessaire aux performances mécaniques.

Les matières végétales incorporées au mélange argileux de fabrication tendraient à se dégrader au sein des produits en laissant place à des pores adoptant les tailles et formes de particules. L'additivité de la porosité pourrait amplifier le caractère isolant tout en améliorant les propriétés mécaniques des produits suivant un ajout de fines particules. Les matières végétales auraient toutefois tendance à altérer la plasticité ou bien la cohésion des produits et différer le frittage de la matière. Une étude entamera donc ce chapitre en s'intéressant à la teneur en dégraissant, à la température de cuisson ou à la morphologie des particules. La décomposition de la biomasse offre un apport énergétique au procédé de fabrication mais susciterait, à forte teneur, une pyrolyse et une coloration à cœur. Le chapitre se focalisera donc en seconde partie à la préparation d'une industrialisation en optimisant les taux d'incorporation puis en estimant la contribution calorifique au procédé industriel.

4.1. Etude paramétrique

4.1.1. Teneur en dégraissant

Les matières végétales ont été incorporées aux produits ayant pu faire l'objet du précédent chapitre au cours de l'élaboration des mélanges argileux de fabrication et suivirent ensuite un même procédé. Les résidus agricoles ajoutés en un premier temps à la terre argileuse et au dégraissant à 4% en masse ont été dispersés à l'aide d'un malaxeur en ajustant à 17% la teneur en eau. Les pâtes argileuses ont ensuite été laminées à 0,8mm pour être extrudées sous forme de plaquettes pleines avec des dimensions de 180x80x18mm³ et de briquettes à parois minces en vue d'appréhender une industrialisation des mélanges. Les produits subirent à la suite un séchage à des températures atteignant 105°C de manière progressive et une cuisson à la même température usuelle et équivalente à 940°C.

Les incorporations de matières végétales ont impliquées une première atteinte au procédé dès le façonnage en entraînant une fissuration sur les faces externes et un décollement de matière en bords de plaquettes pleines. Les complications purent encore être constatées à l'extrusion des briquettes avec une déformation notable des parois minces et une ouverture des produits en sortie de filière. Ces défauts se rapportent à un cisaillement des faces externes sur la filière et se conservent, à la vue du cliché proposé en figure 4.1, tout au long du procédé de fabrication. Les incorporations de matières végétales sein des mélanges argileux de fabrication ont ainsi provoqué une altération des caractéristiques rhéologiques des pâtes argileuses aboutissant à un défaut de plasticité des produits.

Figure 4.1 – Briquettes extrudées et cuites en dépit d'un défaut de plasticité.



Les pâtes argileuses présentent en temps normal une plasticité tenant à la présence en grande quantité de minéraux argileux à travers la composition de la terre. Des granulats sans aucune plasticité complètent en l'occurrence le mélange en vue de modérer la consistance des produits et de favoriser une élimination ultérieure de l'eau de façonnage. Ces ajouts de dégraissant à hauteur de 30% représentent une forme de composition optimale offrant une plasticité sans empêcher pour autant la phase ultérieure de séchage. L'incorporation de matières végétales à moindre plasticité déplace ainsi simplement l'équilibre rhéologique en remettant toutefois en question la mise en forme et la faisabilité même du mélange argile/biomasse.

La solution à ce défaut de plasticité des pâtes argileuses contenant de la biomasse apparaît comme une soustraction des granulats inertes de quartz au mélange. Une réduction de la teneur en dégraissant augmenterait effectivement la proportion en terre argileuse à forte plasticité au sein des pâtes et anticiperait un affaiblissement relatif à l'incorporation de matière végétale. Les granulats de quartz assurent une fonction toutefois de squelette granulaire essentielle au séchage des produits et imposent une présence au moins partielle au sein des mélanges. Le compromis exige une substitution optimale de matière végétale au dégraissant et l'obtention d'un nouvel équilibre rhéologique. Une démarche empirique a donc été menée, en incorporant 4% de matière végétale, au sein de mélanges à teneurs dégressives en sable et en appréciant l'apparence des briquettes à parois fines en fonction des substitutions. La plasticité tend d'après la littérature et l'état de l'art à diminuer en fonction de la granulométrie des constituants et explique ainsi l'incorporation de paille de blé à granulométrie comprise entre 0,5 et 1mm afin d'étendre après les enseignements acquis à toutes autres matières végétales [56].

Tableau 4.1 – Etablissement et répartition des formules de mélange argileux de fabrication (*MAF*) avec le dégraissant (*D*) et la matière végétale (*MV*).

Teneur en matière végétale (%)	Teneur en dégraissant (%)	Formule
0	30	MAF 30D 0MV
2	25	MAF 25D 2MV
4	20	MAF 20D 4MV
6	15	MAF 15D 6MV
8	10	MAF 10D 8MV

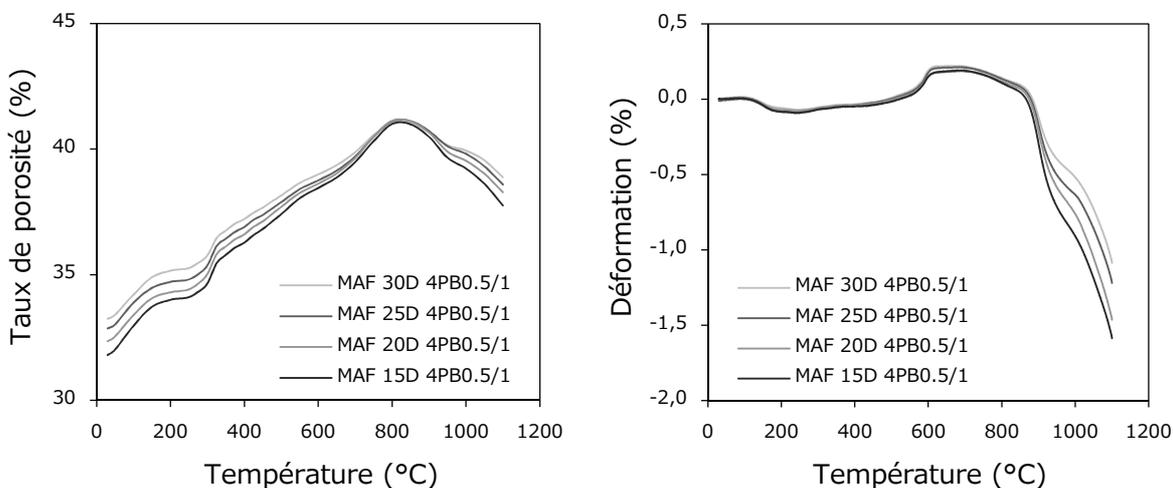
Les mélanges argileux de fabrication contenant une part de paille à granulométrie comprise entre 0,5 et 1mm équivalente à 4% en masse ont pu être extrudés sans montrer aucun défaut de plasticité pour des teneurs en dégraissant réduites à 20%. Des minéraux argileux se retrouvent effectivement au travers des granulats de quartz, en conférant au dégraissant une plasticité bien supérieure à celle de la matière végétale, et en imposant une diminution supplémentaire. Les produits à géométrie complexe exigent en somme à chacun des pourcentages additionnels en biomasse un retranchement en sable de 2,5%, en vue de présenter à la fois une composition optimale à la mise en forme et au séchage. La conservation de cet équilibre rhéologique à autres teneurs en matière végétale impose un ajustement en dégraissant au sein des mélanges de fabrication correspondant aux formules détaillées en tableau 4.1 et employées tout au long dorénavant de l'étude.

La réduction des teneurs en dégraissant a permis un dépassement du défaut de plasticité des pâtes en impliquant une modification toutefois des performances usuelles de la terre cuite. La diminution des quantités de sable augmente en effet la fraction argileuse au sein des mélanges ou la part en particules soumises au frittage de la matière et modère encore le retrait différentiel associé au quartz. Les produits extrudés avec une teneur dégressive en sable ont donc été caractérisés à l'aide de la flexion trois points et de la méthode du disque chaud après un examen de la microstructure au moyen du couplage expérimental (*annexes 7.3., 7.4., 7.5.*).

Les produits extrudés selon des teneurs inférieures en dégraissant révèlent, à la vue des évolutions de porosité présentées en figure 4.2, une consistance supérieure avant même d'avoir entamé la phase de cuisson. Les granulats de quartz à large granulométrie établissent un squelette granulaire au sein des produits en vue de faciliter un séchage ultérieur et occasionnent avant tout un ensemble d'espaces interstitiels à travers la matrice argileuse. La réduction des teneurs en dégraissant diminue la proportion de ces pores orientés se formant au cours du façonnage et augmente en dernier lieu la cohésion des produits, sans empêcher pour autant les formations de porosité. Les produits à faibles teneurs en sable comprennent au contraire une part supérieure en terre argileuse et en matière végétale entraînant une augmentation de porosité supplémentaire à la dégradation de la biomasse et des carbonates de calcium ainsi qu'à la déshydroxylation des minéraux argileux.

Les réductions de la teneur en sable au sein des mélanges argileux de fabrication conduisent, au regard des analyses dilatométriques de la figure 4.3, à une moindre déformation des produits au passage à 573°C du point quartz. La part inférieure en granulats de quartz entraîne une moindre augmentation de volume au cours de la cuisson et, en toutes évidences, un retrait différentiel inférieur au cours du refroidissement. Une réduction de la teneur en dégraissant tendrait dès lors à diminuer le nombre de décohésions intervenant à l'interface entre les granulats de quartz et la matrice argileuse et à améliorer enfin les performances mécaniques des produits en raison d'une moindre proportion en larges défauts.

Figures 4.2 et 4.3 – Evolution du taux de porosité et de la déformation des produits en fonction des teneurs en dégraissant au cours de la cuisson.



Les produits à faibles teneurs en sable comportent à travers un mélange argileux de fabrication une proportion supérieure en minéraux argileux et consentent une formation en ponts plus importante entre les particules au cours du frittage de la matière. La densification des produits, à des températures supérieures à 850°C ou au-delà de l'épuisement en carbonates de calcium, implique alors une obturation de pores ouverts et des éliminations de porosité bien supérieures. Le frittage de la matière entraîne, à moindre teneur en dégraissant, un rapprochement accru des centres de particules et implique un plus important retrait étant, en accord avec les enseignements du précédent chapitre, à l'origine des performances mécaniques.

Les produits soumis à une incorporation de 4% en paille de classe granulométrique comprise entre 0,5 et 1mm ($PB_{0.5/1}$) montrent, au regard des valeurs présentées en tableau 4.2, une amélioration en caractère isolant équivalente aux températures usuelles de cuisson à 24%. La matière végétale se décompose au sein des produits durant la cuisson et augmente, à des températures allant de 200 à 500°C, le taux de porosité. La formation de ces pores entraîne une plus large présence en air, à faible conductivité thermique intrinsèque, mais aussi une diminution de la fraction argileuse entretenant la propagation de chaleur à travers le matériau.

La réduction des teneurs en dégraissant induit un léger affaiblissement toutefois des précédentes améliorations de la conductivité thermique apparente. Les parts inférieures en granulats de quartz augmentent en effet la cohésion des produits à la mise en forme et conduisent à une moindre présence en espaces interstitiels au sein de la matrice argileuse. Les produits à faible teneurs en sable admettent au cours enfin du frittage une élimination supplémentaire de pores saturés en air aboutissant à une moindre amélioration de la conductivité thermique apparente de quelques 21% pour une réduction de moitié des fractions dégraissantes.

Tableau 4.2 – Evolution des propriétés usuelles selon la teneur en dégraissant.

Formule	Caractère isolant (%)	Résistance mécanique (%)
MAF 30D 4PB _{0.5/1}	+24,0 ± 0,4	-28,9 ± 1,0
MAF 25D 4PB _{0.5/1}	+22,7 ± 0,4	-16,4 ± 1,2
MAF 20D 4PB _{0.5/1}	+21,6 ± 0,7	-4,2 ± 1,3
MAF 15D 4PB _{0.5/1}	+20,5 ± 0,6	+2,8 ± 0,8

Comparaison relative à des produits conventionnels (MAF 30D 0MV ; 940°C ; $\lambda=0,79\text{W/m.K}$; $\sigma=12,20\text{MPa}$)

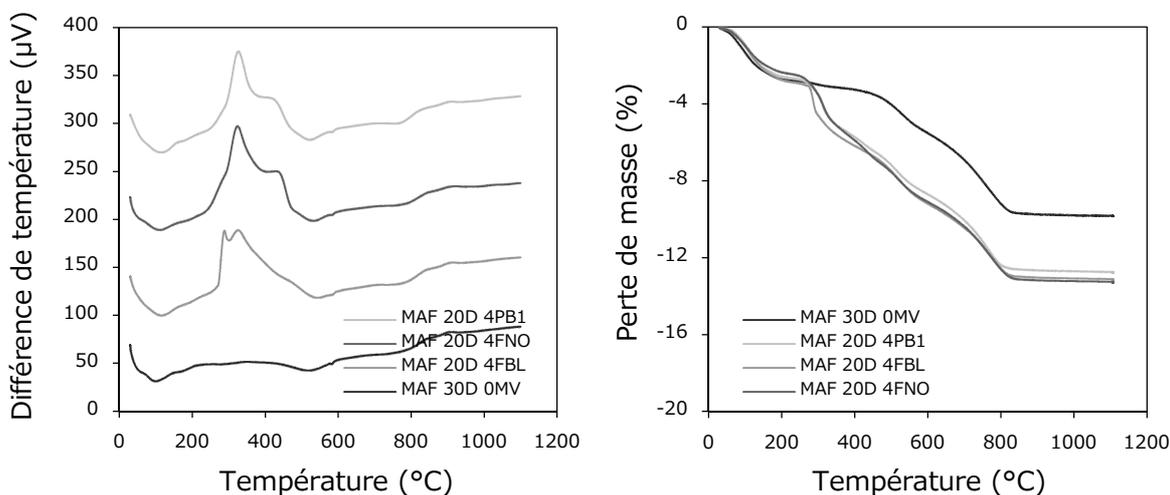
Les incorporations en paille de classe granulométrique comprise entre 0,5 et 1mm ($PB_{0.5/1}$) entraînent, à la vue des valeurs du tableau 4.2, un affaiblissement de la contrainte à la rupture de 29% à la température usuelle de cuisson. La dégradation des particules millimétriques entraîne en toutes évidences une formation de larges pores à tailles au moins analogues aux plus gros défauts de la microstructure et représentant une des premières sources en amorces de fissures. Les incorporations de matières végétales au sein des mélanges argileux conventionnels engendrent un défaut évident de plasticité des pâtes et procurent en somme une amélioration du caractère isolant des produits au détriment de la résistance mécanique.

La réduction des teneurs en dégraissant implique une amélioration toutefois de la contrainte à la rupture des produits, en raison des proportions supérieures en minéraux argileux. La densification conduit en effet au long du frittage à un plus fort rapprochement des particules argileuses en entraînant une élimination de porosité et un retrait du matériau bien supérieur. Les produits à faible teneur en dégraissant comprennent aussi une moindre proportion en granulats de quartz et connaissent, en plus d'une intense solidification, une moindre part en défauts se formant au façonnage ou au cours du refroidissement. La substitution de matière végétale dégraissant permet alors une amélioration de la conductivité thermique des produits de plus de 20% tout en préservant les performances mécaniques.

4.1.2. Températures de cuisson

Les matières végétales incorporées au mélange argileux de fabrication tendent à se décomposer parmi les produits en augmentant le taux de porosité et en modifiant les performances à la température usuelle de cuisson. Ces formations de porosité ont entraînés au cours du précédent examen des teneurs en dégraissant une amélioration notable du caractère isolant des produits en affaiblissement parfois les propriétés mécaniques. La dégradation de biomasse engendre une altération de la microstructure en début de cuisson et entraîne une modification des propriétés usuelles se retrouvant à des températures de 940°C. Un examen de la dégradation des matières végétales à travers les produits a donc été conduit au moyen des analyses thermiques différentielles et à l'aide de la *TG-ATD 92* afin d'appréhender les évolutions de la microstructure du matériau tout au long de la cuisson.

Figures 4.4 et 4.5 – Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie de produits soumis à une incorporation de 4% en masse de PB1, de FNO et de FBL.

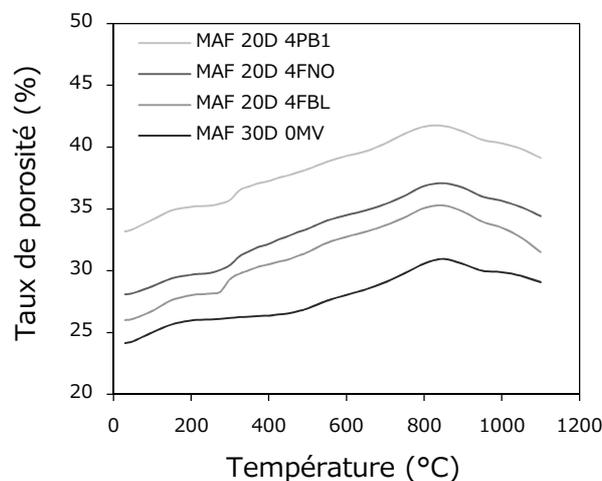


Les produits soumis à une incorporation de 4% en paille de classe granulométrique supérieure à 1mm (PB_1), en farine de noyaux d'olives (FNO) ou de blé (FBL) combinent, à la vue des analyses thermiques différentielles en figure 4.4, les comportements respectifs de la matière argileuse et végétale. L'enchaînement de réactions endothermiques associées à la terre argileuse intervient toujours au cours de la cuisson avec une libération en eau hygroscopique et d'interposition avant d'avoir atteint 200°C, s'en suivant d'une élimination en eau de constitution à des températures comprises entre 500 et 600°C puis d'une décarbonatation de la calcite, entre 700 et 850°C, aboutissant à une perte de masse égale à quelques 8%.

Les matières végétales incorporées au mélange argileux de fabrication subissent en somme une dégradation thermique à travers les produits à une même gamme de températures, allant de 200 à 500°C, sans altérer pour autant l'entame ou bien l'intensité des réactions associées à la matière argileuse. Les produits subissent, à l'exception des incorporations en paille comprenant une part en silice, des pertes de masse équivalentes à 4% et exprimant une combustion intégrale de la matière organique avec une oxydation des gaz et des constituants, suscités par la pyrolyse, en vapeur d'eau et en dioxyde de carbone au sein même de la matrice argileuse.

Les produits comportent avant même d'avoir entamé la phase cuisson un taux de porosité dépassant, à la vue des évolutions présentées en figure 4.6 au moyen d'un couplage entre analyses dilatométriques et thermogravimétriques plus de 24%. Les granulats de quartz impliquent effectivement au cours du façonnage un ensemble d'espaces interstitiels s'apparentant, au sein même de la matrice argileuse, à de la porosité. Les départs en eau d'interposition dégagent également tout au long du séchage des pores relatifs aux minéraux argileux en augmentant encore le taux de porosité. La formation pores selon la libération d'espaces occupés se répète en début de cuisson, avec une élimination d'eau hygroscopique, et laisse place à une formation de mésopores au moyen des dégagements gazeux en eau de constitution ou en dioxyde de carbone à des températures allant de 500 à 850°C.

Figure 4.6 – Evolution du taux de porosité au cours de la cuisson de produits soumis à une incorporation de 4% en masse de PB_1 , de FNO et de FBL .

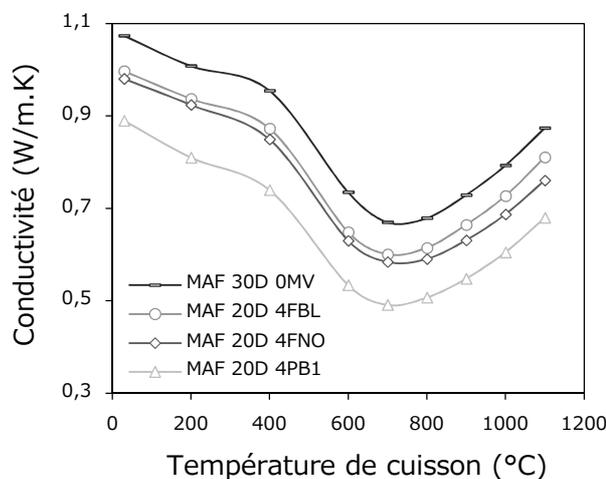


Les produits soumis à une incorporation de 4% en matière végétale comprennent, en tout début de cuisson, un taux de porosité déjà supérieur à la référence. Les particules constitutives de la farine de noyaux d'olives (FNO) ou de blé (FBL) et plus encore de la paille de blé (PB_1) ont effectivement témoigné au cours du chapitre consacré d'un fort gonflement à l'eau. Les matières végétales subissent une augmentation de volume à l'élaboration des pâtes, et un phénomène inverse de retrait au long du séchage, aboutissant à la libération d'un espace à travers la matrice argileuse. La décomposition des matières végétales occasionne ensuite à des températures allant de 200 à 500°C une même augmentation de porosité des produits en dépit d'une moindre fraction organique au sein de la paille de blé.

Les matières végétales s'incorporent en effet dans un souci pratique à travers les mélanges argileux de fabrication en masse et confèrent en revanche une porosité aux produits se concevant en volume. La paille de blé à particules supérieures à 1mm occupe, en raison d'une moindre densité, de plus grands espaces au sein des produits et libère alors, à même incorporation massique, un volume de porosité bien supérieur au long du séchage ou de la cuisson. Ces pores exogènes ou propres la dégradation des matières végétales s'additionnent en tous les cas à la porosité endogène et se conservent tout au long du procédé de fabrication. Le frittage de la matière entraîne au-delà de 850°C une élimination de mésopores, sans altérer pour autant les pores exogènes, et laisse alors entrevoir une formation de macropores.

La formation de pores entraîne, au regard des évolutions présentées en figure 4.7 à l'aide du disque chaud, une amélioration notable de la conductivité thermique des produits suivant une moindre diffusivité de l'air et des proportions inférieures en matière argileuse entretenant la propagation de chaleur. La libération des espaces occupés amplifie le caractère isolant des produits, au départ en eau résiduelle de séchage, et plus encore au dégagement en eau de constitution avec une formation de mésopores soumis à la diffusion de Knudsen. Le frittage de la matière induit une consolidation toutefois de la matrice et une formation de plus larges pores à la dégradation de la calcite, entraînant au moyen de la coalescence, une réduction des quantités de mésopores. La densification conduit enfin à une élimination de ces pores et de leur effet bénéfique à la conductivité thermique au-delà de 850°C.

Figure 4.7 – Evolution de la conductivité thermique au cours de la cuisson de produits soumis à une incorporation de 4% en masse de PB_1 , de FNO et de FBL .

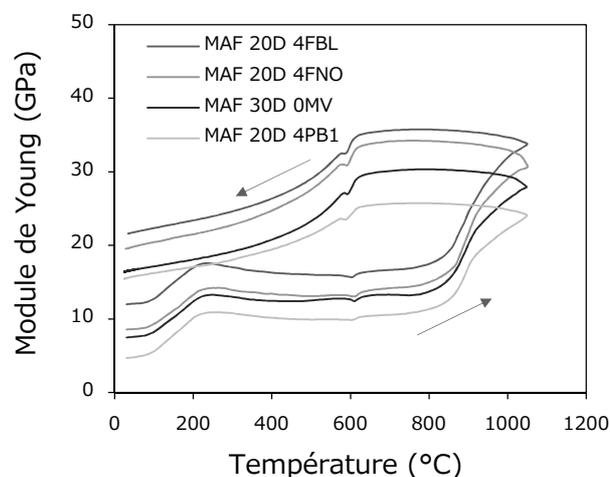


Les produits soumis à une incorporation de 4% en paille de classe granulométrique supérieure à 1mm (PB_1), de farine de noyaux d'olives (FNO) ou de blé (FBL), présentent une amélioration de conductivité thermique avant d'avoir entamé la phase de cuisson. Les particules constitutives de la matière végétale subissent au cours du séchage un retrait volumique aboutissant à la libération d'un espace au sein de la matrice argileuse améliorant le caractère isolant du matériau. La paille de blé comprenant un fort taux de gonflement entraîne une plus grande formation de porosité dès le séchage et réduit ainsi d'autant plus la propagation de chaleur à travers les produits. La dégradation de la matière organique entre 200 et 500°C induit encore une formation de porosité sans engendrer cette fois d'amélioration.

Les matières végétales exposent en effet une conductivité thermique intrinsèque apparaissant comme insignifiante à la vue des propriétés de la matrice argileuse et analogue en somme à la conductivité de l'air au sein des pores. Les améliorations attribuables à la dégradation de la matière organique interviennent avant même d'avoir entamé la cuisson et relèvent ainsi du volume de matière végétale au sein des produits. Les particules de PB_1 occupent en raison d'une moindre densité un espace bien supérieur à celles de FNO ou bien de FBL au sein des produits et entraînent alors, à même incorporation massique, une amélioration supérieure. Les pores se formant en lieu et place entretiennent enfin l'amélioration tout au long du procédé en raison du caractère additif et conservatif de la porosité.

Les augmentations successives en taux de porosité durant la cuisson n'induisent d'ailleurs, au regard des analyses vibratoires en figure 4.8, aucun affaiblissement du module de Young ou de la rigidité des produits. Les dégagements en vapeurs d'eau ou bien encore en dioxyde de carbone entraînent en effet une formation de pores à tailles inférieures aux plus larges défauts du matériau tendant à survenir au long du refroidissement. Le retrait différentiel de la structure spinelle et du quartz occasionne en effet une décohésion entre les couches argileuses ou encore aux interfaces avec les granulats en induisant des défauts de quelques 200µm et un affaiblissement du module de Young. Ces larges défauts entraînent à l'encontre des pores étroits une réduction des performances mécaniques acquises au moyen d'un retrait au long du séchage ou de la densification au-delà de 850°C.

Figure 4.8 – Evolution du module de Young au cours de la cuisson de produits soumis à une incorporation de 4% en masse de PB_1 , de FNO et de FBL .



Les produits soumis à une incorporation de 4% en paille de classe granulométrique supérieure à 1mm (PB_1), de farine de noyaux d'olives (FNO) ou de blé (FBL) connaissent une évolution en module de Young avant d'avoir entamé la cuisson. La paille de blé modère, à la manière des granulats de quartz, la consistance à la mise en forme en raison d'une large distribution granulométrique et induit encore au long du séchage une importante libération d'espaces à travers les produits avec un fort retrait des particules. Les farines à faible gonflement à l'eau impliquent une formation moindre de porosité au cours du séchage et tendraient encore, en raison de fines particules inférieures à 50µm, à augmenter la consistance des pâtes argileuses au cours du façonnage en se logeant à travers des espaces interstitiels.

La dégradation de la matière organique à des températures allant de 200 à 500°C n'induit ensuite aucune altération des diverses évolutions du module de Young intervenant avant même la phase de cuisson. La matière végétale assure en effet une consistance apparaissant comme insignifiante, à la vue des propriétés de la matière argileuse, et analogue en somme au vide à travers la porosité. Les pores formés en lieu et place entretiennent les influences au long du procédé avec une conservation de la porosité exogène et laissent alors entrevoir une taille analogue à celle des particules de la matière végétale. Les farines à particules inférieures à 50µm tendraient à former des pores inférieurs aux plus larges défauts de 200µm et améliorer en dernier lieu les performances mécaniques des produits.

L'incorporation de matière végétale au mélange argileux de fabrication entraîne, à la vue des valeurs présentées en tableau 4.3, une amélioration du caractère isolant des produits après une cuisson à 940°C. Les particules constitutives subissent un retrait au séchage et une dégradation thermique au long de la cuisson entraînant des formations de porosité saturée en air, à faible diffusivité thermique, et une réduction de la fraction argileuse entretenant la propagation de chaleur à travers le matériau. La paille de blé comprend un fort gonflement à l'eau et consent, pour une incorporation de 4%, une formation de porosité bien supérieure aux autres matières végétales au moment du séchage avec une réduction de la conductivité thermique des produits atteignant près de 25%. Les farines occupent un moindre espace au sein des produits en raison de leurs fortes densités et procurent alors, à même incorporation massique, une formation moindre de porosité au cours de la dégradation thermique et une amélioration du caractère isolant se limitant à 8%.

Tableau 4.3 – Propriétés à la température usuelle de cuisson équivalente à 940°C.

Formule	Caractère isolant (%)	Résistance mécanique (%)
MAF 20D 4FBL	+8,3 ± 0,4	+25,4 ± 0,7
MAF 20D 4FNO	+13,4 ± 0,1	+14,6 ± 0,5
MAF 20D 4PB ₁	+23,7 ± 0,3	-6,3 ± 1,4

Comparaison relative à des produits conventionnels (MAF 30D 0MV ; 940°C ; $\lambda=0,79\text{W/m.K}$; $\sigma=12,20\text{MPa}$)

Les incorporations de paille au sein du mélange argileux de fabrication entraînent une importante amélioration de 24% du caractère isolant au détriment toutefois de la résistance mécanique avec un affaiblissement de la contrainte à la rupture de quelques 6%. Les larges particules atténuent à la manière des granulats de quartz la consistance à la mise en forme et entraînent également, en raison d'une faible densité et d'un fort taux de gonflement, une importante formation de porosité au cours du séchage. Ces larges pores tendraient à paraître au cours de la cuisson comme les plus gros défauts du matériau et en cas de sollicitation mécanique en première source de fissures à l'origine de la rupture. Les farines à fines particules augmentent, en comblant les espaces interstitiels au sein de la matrice argileuse, la consistance au façonnage et améliorent, en formant encore à la cuisson des pores de tailles inférieures aux plus larges défauts, les propriétés mécaniques de 25%.

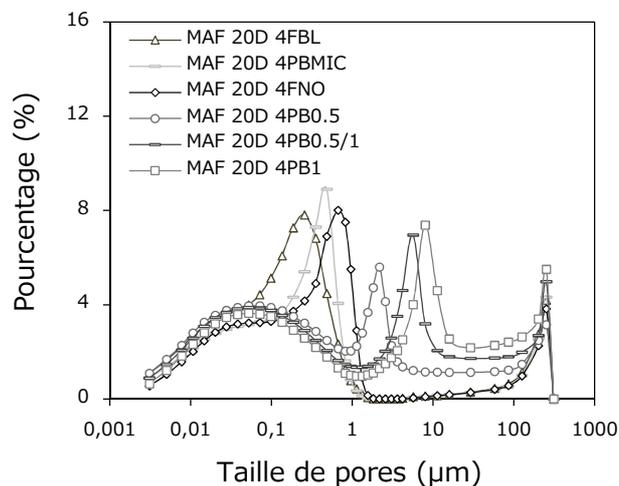
Des pores exogènes ou propres à l'incorporation de matières végétales à travers les produits se forment au cours du façonnage, de la phase ultérieure de séchage ou bien à la cuisson en s'additionnant à la porosité endogène et en se conservant tout au long du procédé de fabrication. Le frittage de la matière élimine en effet des pores au-delà de 850°C et de l'épuisement en calcite en débutant toutefois avec les seuls mésopores ou en préservant, en d'autres termes, tous ces pores exogènes. Les propriétés mécaniques et thermiques apparaissant comme étroitement liées à la microstructure et au taux de porosité des produits subissent alors à travers une incorporation de matières végétales diverses améliorations au cours de la mise en forme, du séchage et de la cuisson pouvant être conservées au long du procédé. La température usuelle de cuisson offrant une amélioration des propriétés mécaniques de plus de 25% dans le cas de la farine de blé, une amélioration de près de 25% du caractère isolant selon l'incorporation de paille et une amélioration globale de 30% avec la farine de noyaux d'olives pourra dès lors être conservée à 940°C.

4.1.3. Granulométrie des matières végétales

Les matières végétales incorporées au mélange argileux de fabrication tendraient à former des pores à travers les produits selon la libération tout au long du procédé d'espaces occupés par les particules constitutives. Ces pores exogènes, ou propres à l'incorporation de matières végétales, adopteraient ainsi la taille des particules constitutives avec une influence évidente des larges classes granulométriques sur les performances mécaniques des produits. La combustion de la matière organique engendre, au cours toutefois de la cuisson, des dégagements en vapeur d'eau et en dioxyde de carbone entraînant tels les déshydroxylations et autre décarbonatation une augmentation de la pression au sein de la matrice argileuse. La dégradation de biomasse pourrait alors entraîner une formation complémentaire en mésopores avec un bénéfice au caractère isolant, tout comme à la résistance mécanique.

Les tailles de pores exogènes ont dès lors été déterminées au moyen de la porosimétrie à mercure et à l'aide d'un *Autopore IV*, ayant pu faire l'objet d'une description au cours du précédent chapitre, en vue d'apprécier les modes de formations et d'appréhender avant tout l'influence sur les propriétés usuelles. Des produits soumis à une incorporation de 4% en farine de noyaux d'olives (*FNO*), de blé (*FBL*) et en paille (*PB*) de diverses classes granulométriques, ont donc été portés à 600°C, ou après la dégradation thermique, afin d'éviter un frittage de la matière et une coalescence des pores. Les produits ont été confectionnés avant l'analyse en forme de cylindres d'un diamètre de 5mm et d'une hauteur de 12mm.

Figure 4.9 – Distributions poreuses de produits soumis à une incorporation de 4% en masse de *PB*₁, *PB*_{0.5/1}, *PB*_{0.5}, *PB*_{MIC}, *FNO* et *FBL* après une cuisson à 600°C.



Les produits soumis à une incorporation de matière végétale comportent, à la vue des distributions porosimétriques offertes à la figure 4.9, trois grandes classes de porosité. La première classe, aux pores de tailles supérieures à 200µm, consiste en un ensemble d'espaces interstitiels se rapportant aux bulles d'air ou aux granulats de quartz écrasés entre les couches argileuses au cours du façonnage. Cette classe de macropores évoque également toute l'influence de la matière végétale et de la taille des particules à l'égard de la phase initiale de mise en forme. Les matières végétales se constituant, telles les farines ou la paille de blé micronisée, de fines

particules entraîne à travers une incorporation au mélange argileux de fabrication un comblement des espaces interstitiels et tendent, en augmentant la cohésion des produits, à limiter ce mode de porosité. La paille de blé des classes millimétriques affaiblit en revanche la consistance au cours de la mise en forme et occasionne, à la manière des larges granulats de quartz, une augmentation de la part en pores à tailles excédant 200 μm et apparaissant tels les plus gros défauts du matériau.

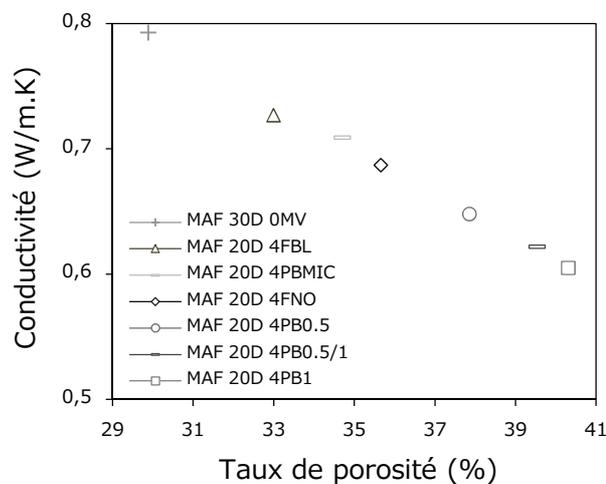
Les produits soumis à une incorporation de matière végétale comprennent encore, à la vue des distributions poreuses, un ensemble de pores de tailles inférieures à 0,1 μm et correspondant à la porosité endogène. Les départs en eau de façonnage entraînent au cours du séchage ou en début de cuisson une libération de pores relatifs aux argiles et se rapportant dès lors à de la porosité. La déshydroxylation des minéraux argileux, à des températures comprises entre 400 et 600°C, confère également au matériau des pores de tailles inférieures à 50nm. La formation de ces mésopores à l'effet bénéfique au caractère isolant tout comme aux propriétés mécaniques intervient, à l'encontre toutefois des formations précédentes selon une libération d'espaces occupés, au moyen de dégagements gazeux en vapeur d'eau parmi la matrice argileuse. La combustion des matières végétales à travers les produits entraîne également un dégagement en eau et en dioxyde de carbone sans impliquer, au regard toutefois des distributions poreuses, aucune formation pour autant de mésopores. Les molécules d'eau libérées au cours de la combustion de la matière organique ne proviennent, à l'encontre de l'eau de constitution, du minéral argileux et ne sont alors à l'origine des formations de pores exogènes.

Les produits comportent au regard enfin des distributions poreuses une troisième classe de pores à tailles comprises, en fonction des matières végétales incorporées, entre 0,1 et 10 μm . Ce mode poreux s'ajoute à la distribution conventionnelle des produits, sans altérer pour autant la part en pores endogènes, et se rapporte en l'occurrence à la répartition granulométrique en nombre des matières végétales respectives. Les incorporations de paille de blé composée d'un résidu de broyage supérieur à 1mm et d'un produit de taille équivalente à près de 10 μm consentent, au cours de la cuisson des produits, une formation de pores à diamètre de 10 μm . La paille de blé micronisée, présentant une distribution monomodale et centrée sur 0,5 μm , implique également à travers une incorporation au mélange argileux une formation de pores équivalents au sein des produits à 0,5 μm . Cette classe représente la porosité exogène pouvant être formée à la décomposition, entre 200 et 500°C, de la matière végétale et révèle, en raison d'une étroite correspondance en tailles, une formation en uniques macropores au moyen d'une seule libération des espaces occupés par les particules constitutives au long de la cuisson.

La réduction granulométrique de la paille restreint, suivant une incorporation au mélange argileux de fabrication, les espaces interstitiels au cours du façonnage et conduit à une formation en pores d'autant plus étroits à la cuisson. Ces fines particules occasionnent en somme une réduction du diamètre de pore moyen des produits conventionnels avec une influence évidente sur les propriétés mécaniques ou même thermiques. Les farines et la paille de classes micrométriques présentent cependant une forte densité et offrent, en occupant un espace inférieur au sein des produits, une moindre augmentation de la porosité. Les résultats de flexion trois points et du disque chaud ont dès lors été représentés en fonction du taux de porosité, en vue d'évaluer l'influence exacte des tailles de particules et de pores.

Les produits soumis à une incorporation de 4% en paille de classe granulométrique supérieure à 1mm (PB_1) comportent, au regard des conductivités thermiques en figure 4.10, le plus grand caractère isolant en disposant tout simplement du plus important taux de porosité dépassant 40%. La matière à particules millimétriques subit un fort gonflement à l'eau durant l'élaboration des pâtes et un grand retrait au long du séchage aboutissant à une formation additionnelle en porosité exogène équivalente après sa décomposition à 10%. Les proportions supérieures en pores impliquent une réduction bien supérieure de la conductivité thermique, en raison de la moindre diffusivité de l'air, et de proportions inférieures en matière argileuse solide entretenant la propagation de chaleur à travers les produits.

Figure 4.10 – Conductivité thermique de produits soumis à une incorporation de 4% en masse de PB_1 , de $PB_{0.5/1}$, de $PB_{0.5}$, de PB_{MIC} , de FNO et de FBL .

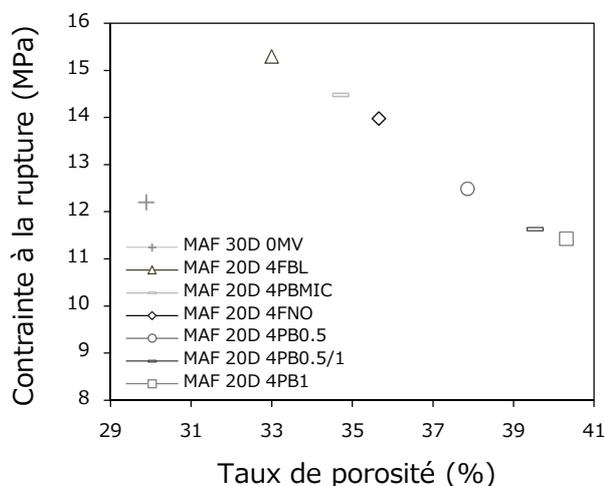


La réduction granulométrique à des classes intermédiaires ($PB_{0.5/1}$, $PB_{0.5}$) ou bien micrométriques (PB_{MIC}) de la paille engendre, à travers une incorporation de 4% au mélange argileux de fabrication, une réduction de la taille des pores exogènes sans améliorer pour autant la conductivité thermique des produits. Les matières végétales à fines particules présentent en effet un gonflement moindre à l'eau et procurent, en raison d'une formation inférieure en porosité exogène, une moindre amélioration du caractère isolant. Les farines de noyaux d'olives (FNO) et de blé (FBL) comprennent un faible gonflement à l'eau tout comme une haute densité de particules. Ces matières végétales occupent alors, à même incorporation en masse, un volume inférieur au sein de la matrice argileuse et offrent une amélioration de conductivité inférieure en raison d'une libération moindre d'espaces à la cuisson.

La conductivité thermique des produits se rapporte en somme au seul et unique taux de porosité, sans influence apparente des tailles de particules constitutives ou de pores. Les farines et la paille de classe micrométrique entraînent une formation de pores étroits mais appartenant cependant tous à la macroporosité avec une même diffusion moléculaire et une même influence sur le caractère isolant. Les natures végétales influent au moyen de la densité et du gonflement à l'eau sur le taux de porosité des produits sans modifier toutefois l'influence des pores sur la conductivité thermique. Une incorporation en FNO de 8% conduirait en effet à la formation de quelques 10% de porosité exogène et entrainerait une amélioration du caractère isolant analogue à une incorporation de 4% en PB_1 .

La paille à particules supérieures à 1mm (PB_1) induit, selon une incorporation de 4% au mélange argileux de fabrication, un affaiblissement de la contrainte à la rupture des produits. Les matières végétales à large distribution granulométrique occasionnent, à la manière des granulats de quartz, un ensemble de larges espaces interstitiels au façonnage et une formation de larges pores au long du séchage et de la cuisson des produits. Ces pores exogènes impliquent également une moindre fraction argileuse à l'origine des performances mécaniques et tendent, en raison de leurs tailles, à paraître en plus larges défauts du matériau. Ces pores s'apparentent alors en cas de sollicitation mécanique à des sources additionnelles en amorce de fissures et affaiblissent la contrainte soutenable avant une rupture.

Figure 4.11 – Contrainte à la rupture en flexion trois points de produits soumis à une incorporation de 4% en masse de PB_1 , $PB_{0.5/1}$, $PB_{0.5}$, PB_{MIC} , FNO et de FBL .



La réduction granulométrique à des classes intermédiaires ($PB_{0.5/1}$, $PB_{0.5}$) ou bien micrométriques (PB_{MIC}) de la paille entraîne, à travers une incorporation de 4% au mélange argileux de fabrication, une amélioration progressive de la contrainte à la rupture des produits. Les matières végétales à fines particules occasionnent un comblement des larges espaces interstitiels à la mise en forme et une formation de pores étroits au cours de la cuisson. Les incorporations en paille de classes intermédiaires impliquent alors une réduction de la part en plus larges défauts du matériau et confère une forme de neutralité à la porosité exogène. La réduction granulométrique entraîne en somme une diminution du diamètre de pore moyen pouvant aboutir à une réduction de sources éventuelles en amorces de fissures et à une amélioration en dernier lieu de la contrainte à la rupture des produits.

Les incorporations en paille de blé de classe micrométrique (PB_{MIC}) ou en farines de noyaux d'olives (FNO) et de blé (FBL) conduisent au cours de la cuisson à la libération des espaces occupés par ces fines particules laissant place à des pores étroits et apparaissant bénéfiques aux performances mécaniques des produits. Ces matières végétales comprennent toutefois un faible gonflement à l'eau, comme une forte densité, impliquant une quantité moindre de porosité exogène et une fraction solide entretenant la résistance mécanique des produits supérieure. La contrainte à la rupture se rapporte en partie dès lors au taux de porosité ou indirectement à la nature des résidus agricoles incorporées et à la taille des particules constitutives ou des pores se formant au cours de la décomposition thermique.

Les matières végétales incorporées au mélange argileux de fabrication entraînent une formation de pores au sein des produits selon la libération au long du procédé d'espaces occupés par les particules. Les pores exogènes ou liées à la dégradation des matières végétales adoptent la taille des particules allant de 0,1 à 10 μ m en produit de broyage et consistent, indépendamment de la matière à disposition, en des macropores impliquant tous une diffusion moléculaire et une même influence quant au caractère isolant des produits. Le mode de formation et la classe de porosité tendraient à paraître idéaux selon la conservation de ces macropores au cours du frittage de la matière et de leurs influences à l'encontre de mésopores sur la conductivité thermique des produits. Les diverses améliorations détaillées en tableau 4.4 se rapportent à l'unique taux de porosité, dépendant de la densité de particules et du taux de gonflement des différentes matières végétales.

Tableau 4.4 – Propriétés usuelles selon la granulométrie des matières végétales.

Formule	Caractère isolant (%)	Résistance mécanique (%)
MAF 20D 4FBL	+8,3 \pm 0,4	+25,4 \pm 0,7
MAF 20D 4FB _{MIC}	+10,3 \pm 0,8	+18,7 \pm 0,9
MAF 20D 4FNO	+13,4 \pm 0,1	+14,6 \pm 0,5
MAF 20D 4PB _{0,5}	+18,3 \pm 0,4	+2,4 \pm 1,0
MAF 20D 4PB _{0,5/1}	+21,6 \pm 0,7	-4,2 \pm 1,3
MAF 20D 4PB ₁	+23,7 \pm 0,3	-6,3 \pm 1,4

Comparaison relative à des produits conventionnels (MAF 30D 0MV ; 940°C ; $\lambda=0,79$ W/m.K ; $\sigma=12,20$ MPa)

La paille de classes millimétriques induit, à travers une incorporation au mélange argileux de fabrication, une amélioration dépassant 20% en conductivité thermique au détriment toutefois de la contrainte à la rupture des produits. Ces matières végétales entraînent en raison d'un fort gonflement à l'eau et d'une faible densité une formation notable de porosité exogène et une diminution importante de la fraction argileuse entretenant les performances mécaniques. Les larges particules induisent également une formation de larges pores apparaissant tels les plus gros défauts et les premières sources de fissures. La réduction granulométrique de la paille restreint toutefois la part en larges espaces interstitiels à la mise en forme et conduit à la formation de pores plus étroits à la cuisson. Les matières végétales à fines particules assurent, à la manière des farines, une réduction du diamètre de pore moyen à l'aide de pores bénéfiques aux propriétés mécaniques des produits.

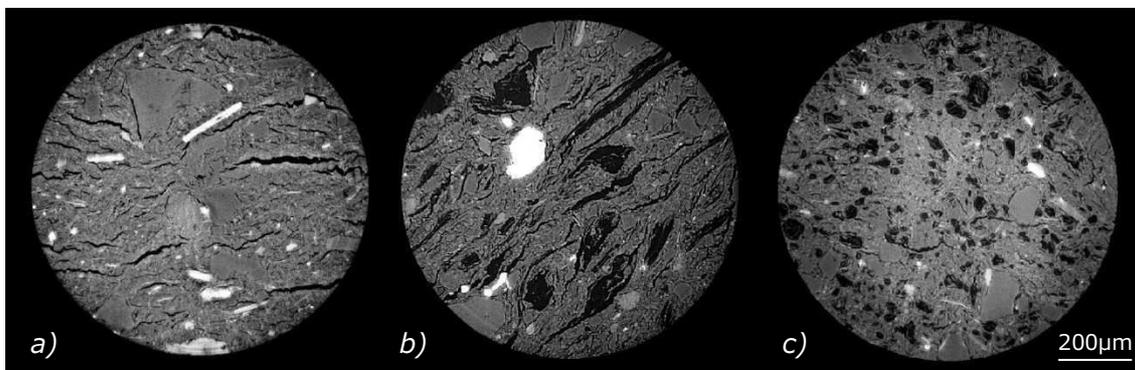
Les matières végétales à disposition tendraient, à la vue des couples de propriétés usuelles, à se répartir en deux grandes familles associées à la taille des particules constitutives. Les matières végétales de classes millimétriques comportent telle la paille à particules supérieures à 1mm un fort gonflement à l'eau tout comme une moindre densité entraînant, à travers une incorporation au mélange argileux de fabrication, une formation notable de porosité et une importante amélioration du caractère isolant des produits. Les matières végétales de classes micrométriques entraînent, à la manière de la farine de blé, une formation moindre de porosité et procurent une réduction inférieure de la conductivité thermique des produits, en entraînant une amélioration néanmoins considérable de la résistance mécanique au moyen de fines particules laissant place à des pores étroits.

4.1.4. Morphologie des matières végétales

Les matières végétales incorporées au sein des mélanges argileux de fabrication se décomposent à travers les produits au cours de la cuisson en libérant les espaces occupés par les particules. Les pores s'en suivant empruntent ainsi les tailles et probablement les formes de particules constitutives avec une évidente influence sur la microstructure et les propriétés usuelles à la terre cuite. Un examen de la morphologie des pores exogènes ou propres à la dégradation de matières végétales a donc été conduit, au moyen du rayonnement *SYNCHROTRON* de l'*ESRF* de Grenoble, en vue d'apprécier après une reconstruction en trois dimensions de la porosité l'impact des formes de particules sur le réseau poreux des produits.

Le principe de ce rayonnement synchrotron consiste à entrainer des électrons, au moyen d'un accélérateur électromagnétique de particules, à très haute vitesse et de projeter les rayons X émis sur un solide. Les différents composés entraînent, en raison de densités diverses, une atténuation propre du rayonnement permettant une distinction chimique et l'attribution d'une nuance à chacun des composés. La rotation du solide au cours de l'analyse permet une acquisition de projections 2D et une reconstruction en trois dimensions de la microstructure, à l'aide de logiciels d'imagerie. Des produits soumis à une incorporation de 4% en matières végétales avec différentes formes de particules ont ainsi été examinés suite à une cuisson à 600°C, ou après la dégradation organique, afin d'éviter une coalescence des pores.

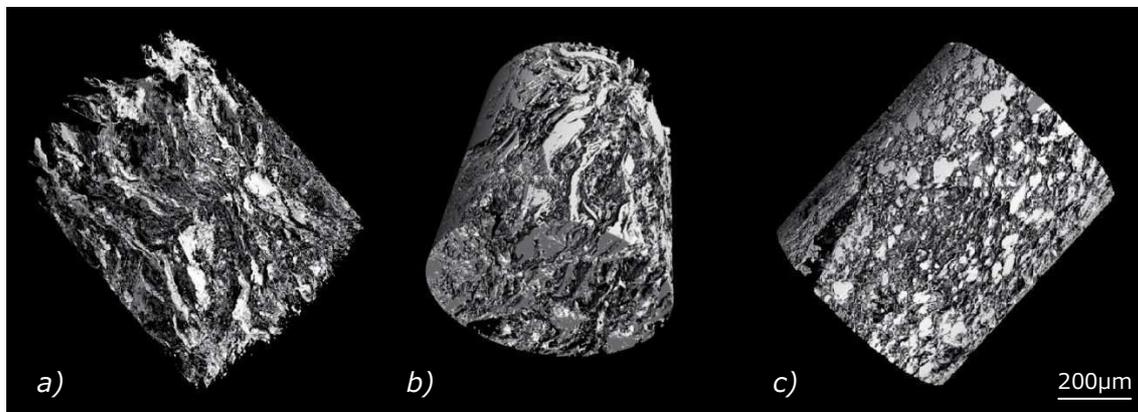
Figure 4.12 – Clichés Synchrotron en coupe de produits conventionnels (a) et de produits soumis à une incorporation de 4% en PB_1 (b) et en FNO (c).



Les produits conventionnels incluent, à la vue des clichés Synchrotron exposés en coupe à la figure 4.12, une large porosité en forme de fissures orientées et pouvant atteindre 200µm dans la plus longueur. Ces espaces interstitiels se rapportent à des bulles d'air isolées au sein des pâtes argileuses à l'élaboration et s'écrasant entre les couches de matière au cours du façonnage des produits. Les fissures s'orientent dans une direction longitudinale au sens d'extrusion et persistent, en raison d'un caractère additif de la porosité, tout au long du procédé. La paille à particules supérieures à 1mm (PB_1) induit, à travers une incorporation au mélange argileux de fabrication, une augmentation de la part en larges espaces interstitiels à la mise en forme. La distribution granulométrique de la paille de blé engendre, à la manière des granulats de quartz, un affaiblissement de la cohésion des pâtes en

entravant d'autant plus le comblement de ces fissures. Les produits soumis à une incorporation en paille de blé comportent une classe de pores orientés encore plus larges et s'apparentant à la porosité cette fois exogène. Les longs brins s'orientent effectivement à la mise en forme entre les couches argileuses et laissent place, au cours de la cuisson, à des pores comprenant une même taille supérieure à $200\mu\text{m}$ en résidu de broyage, une même forme fibreuse et une même orientation enfin longitudinale au sens d'extrusion. La farine de noyaux d'olives (*FNO*) entraîne au contraire un comblement des espaces interstitiels au façonnage, en raison d'une finesse de particules, et réduit en dernier lieu les larges pores en forme de fissures. La décomposition de ces particules au cours de la cuisson laisse enfin place à des pores étroits de même taille de $50\mu\text{m}$ et mêmes formes sphériques en modérant la nature orientée de la microstructure des produits.

Figure 4.13 – Reconstruction en trois dimensions du réseau poreux de produits conventionnels (a) et soumis à une incorporation de 4% en *PB₁* (b) et *FNO* (c).



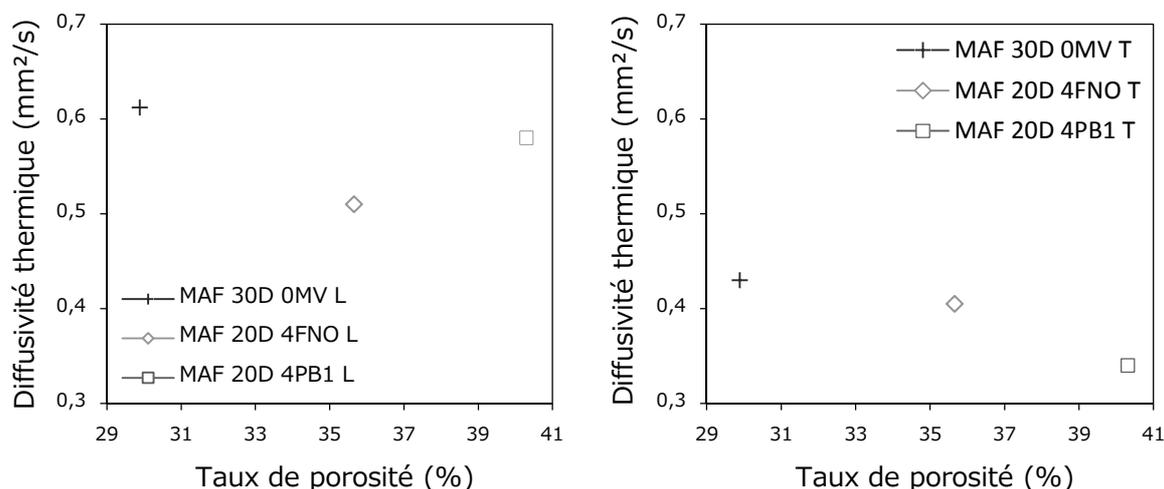
Les pores de produits conventionnels en forme de fissures se rapportent, à la vue des réseaux poreux présentés en figure 4.13, à l'extrémité de plans beaucoup plus larges de porosité. Le procédé d'extrusion entraîne en effet, au passage à travers la filière, une compression de la matière et une orientation en couches impliquant un étalement de l'air emprisonné entre ces plans de matière et tout du long des produits. Ces lames d'air, apparaissant en première source de macroporosité à la température de 600°C , persistent au cours du frittage et conduisent en somme à une microstructure en forme de strates. Les plans successifs de matière argileuse et de porosité évoquent enfin une direction préférentielle à la diffusion de chaleur à travers les produits ou encore une anisotropie originelle de la microstructure.

La paille à particules fibreuses et supérieures à 1mm (*PB₁*) consent, à travers une incorporation au mélange argileux de fabrication, une augmentation de la part en plans de porosité dès le façonnage et entraîne, en formant à la cuisson des pores allongés, une augmentation de la direction préférentielle du réseau. La farine de noyaux d'olives (*FNO*) comble en revanche les larges espaces interstitiels à la mise en forme des produits, en raison d'une finesse de particules et consent, en laissant place encore à des pores sphériques au cours de la cuisson, à modérer l'anisotropie originelle de la microstructure. L'incorporation de matière végétale procure, selon ses tailles et plus encore ses formes de particules, une maîtrise du réseau poreux et de la microstructure des produits de terre cuite.

Les matières végétales incorporées au mélange argileux de fabrication entraînent, en formant des pores exogènes au long de la cuisson des produits, une amélioration analogue en caractère isolant à même taux de porosité. Ces pores s'apparentant à la taille des particules se rapportent effectivement tous à de la macroporosité avec une même diffusion moléculaire et une même influence quant à la propagation de chaleur. Les matières végétales occasionnent en fonction toutefois des formes de particules constitutives une évolution diverse de la microstructure et tendent en somme à améliorer la conductivité globale des produits de manière distincte. Des analyses thermiques ont donc été menées à l'aide d'un système flash permettant à l'encontre du disque chaud une mesure de manière unidirectionnelle en vue enfin d'apprécier la transmission du signal de température dans le sens longitudinal (L) et transversal (T) au plan d'extrusion (*annexe 7.4*).

Les diffusivités de produits conventionnels et soumis à une incorporation de 4% en masse de matières végétales à diverses formes de particules ont dès lors été estimées au moyen d'un *PROFILUX Plus 800* de la marque *MULTIBLITZ*. Le principe du système flash consiste à soumettre un flux de chaleur à l'aide d'une impulsion lumineuse ($<1\text{ms}$) en face avant d'un échantillon plan et acquérir une évolution temporelle de température au moyen d'un détecteur infrarouge en face arrière. Les thermogrammes à disposition permettent alors, à l'aide d'algorithmes, une estimation de la diffusivité thermique des produits en tenant compte de la durée de propagation du signal de température et de l'épaisseur à traverser. Les échantillons ont été confectionnés en forme de pavés de $20 \times 20 \times 3\text{mm}^3$ et portés au préalable à la température usuelle de cuisson équivalente à 940°C .

Figures 4.14 et 4.15 – Diffusivité thermique en sens longitudinal (L) et transversal (T) au plan d'extrusion de produits soumis à incorporation de matière végétale.



Les produits conventionnels en terre cuite entretiennent, à la vue des diffusivités thermiques en un sens longitudinal (L) et transversal (T) au plan d'extrusion en figures 4.14 et 4.15, une propagation distincte de la chaleur en fonction des faces exposées au flux. Cet écart en diffusivité thermique atteint, en dépit d'une même composition chimique et d'un même taux de porosité, près de 30% en reflétant l'influence de la disposition des pores et de la matière au sein des produits. Un flux de chaleur arrivant sur la surface d'une manière longitudinale à la direction

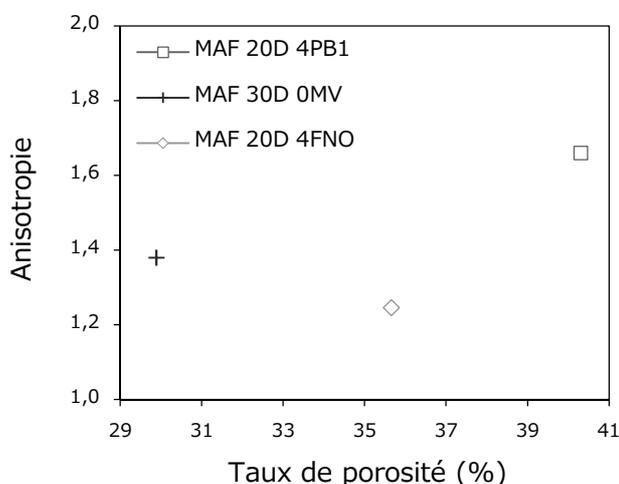
d'extrusion parcourt en effet les produits de part en part en propageant la chaleur au sein des couches argileuses et sans jamais avoir à franchir les lames d'air. La diffusivité thermique des produits se rapporte, en ce cas, principalement à la proportion de matière argileuse et à ses propriétés intrinsèques en dépassant ainsi $0.6\text{mm}^2/\text{s}$. Un flux parcourant les produits en un sens transversal au plan d'extrusion ne se voit en revanche offert aucun chemin préférentiel en matière argileuse et traverse les plans successifs de porosité. Le franchissement des lames d'air, à nature isolante, entrave en l'occurrence la propagation de chaleur au sein des produits en diminuant la diffusivité thermique à $0,4\text{mm}^2/\text{s}$. Les larges espaces interstitiels se formant au cours du façonnage occasionnent une anisotropie de la microstructure réduisant grandement la propagation de chaleur en son épaisseur et contribuant dès lors à une amélioration globale du caractère isolant des produits attribuable à une combinaison des directions de propagation.

La paille de classe granulométrique supérieure à 1mm (PB_1) induit, à travers une incorporation au mélange argileux de fabrication, une importante formation de pores saturés en air à faible diffusivité sans améliorer le caractère isolant des produits dans le sens longitudinal au plan d'extrusion. Les matières exposant de larges distributions granulométriques entravent en effet le comblement des plans de porosité à la mise en forme et consentent une augmentation de l'anisotropie originelle du réseau en laissant place à des pores allongés au cours de la cuisson des produits. Les incorporations de paille amplifient alors la nature stratifiée de la microstructure, tout en compensant la propagation de chaleur au sein des couches argileuses, au moyen des pores exogènes apparaissant neutres sur la diffusivité thermique en sens longitudinal. L'amplification de la nature stratifiée exprime également pour un flux de chaleur, arrivant de manière transversale au plan d'extrusion, un nombre plus grand de lames d'air à faible diffusivité thermique à franchir et réduit ainsi grandement la propagation de chaleur en cette direction. Les produits soumis à une incorporation de paille à particules fibreuses accusent une augmentation globale en caractère isolant attribuable à la porosité exogène, augmentant l'anisotropie originelle de la microstructure et réduisant en dernier lieu la propagation de chaleur en son épaisseur.

La farine de noyaux d'olives (FNO) induit au contraire une formation de pores saturés en air, à faible diffusivité, sans améliorer pour autant le caractère isolant des produits dans le sens transversal au plan d'extrusion. Les matières végétales à fines particules comblent effectivement les larges espaces interstitiels à la mise en forme des produits et consentent encore à modérer l'anisotropie originelle de la microstructure en laissant place à des pores parfaitement sphériques au cours de la cuisson. Les incorporations de farines atténuent dès lors la nature stratifiée du réseau poreux tout en compensant la propagation de chaleur dans l'épaisseur de la microstructure au moyen des pores exogènes apparaissant des plus neutres dans le sens transversal au plan d'extrusion. La modération de la nature stratifiée évoque, pour un flux de chaleur arrivant de manière longitudinale, une diminution de la part en couches argileuses entretenant la propagation de chaleur et réduit ainsi grandement la diffusivité en cette direction. L'amélioration globale du caractère isolant de produits soumis à une incorporation de farine se rapporte en somme à la forme des particules atténuant l'anisotropie originelle de la microstructure et la propagation de chaleur dans le sens de la longueur.

Les produits conventionnels exposent, à la vue des valeurs estimées en figure 4.16 à l'aide d'un simple rapport entre les diffusivités thermiques en sens longitudinal et transversal, une anisotropie originelle équivalente à près de 1,4. L'extrusion de la pâte argileuse engendre effectivement une compaction et une orientation de la matière en forme de couches au façonnage et occasionne un écrasement de l'air emprisonné en plans de porosité tout du long des produits. Ces lames induisent une microstructure en forme de strates et confèrent aux produits une anisotropie persistant en raison du caractère additif de la porosité tout au long du procédé de fabrication. La formation de pores sphériques à l'aide des dégagements en dioxyde de carbone ou en vapeur d'eau modère enfin l'orientation préférentielle au long de la cuisson sans effacer pour autant l'effet des 20% originels de pores orientés.

Figure 4.16 – Anisotropie en fonction du taux de porosité de produits soumis à une incorporation de 4% en masse de PB_1 et de FNO .

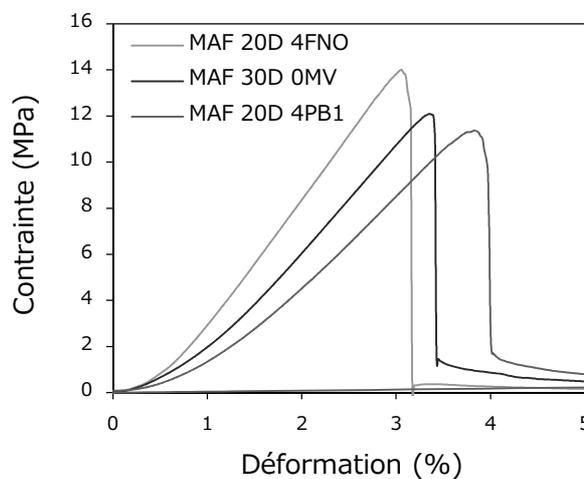


La paille à particules fibreuses et supérieures à 1mm (PB_1) entraîne, à travers une incorporation de 4% au mélange argileux de fabrication, une augmentation notable de l'anisotropie originelle des produits. Les longs brins s'orientent effectivement à la mise en forme dans le sens d'extrusion et entravent, à la manière des granulats de quartz, un comblement des plans de porosité. La décomposition des particules fibreuses de paille laisse enfin place au cours de la cuisson à des pores allongés et contribuant encore à augmenter l'anisotropie originelle des produits de terre cuite. Les incorporations de matière végétale à nature fibreuse entraînent, à travers une porosité exogène orientée, une maîtrise de la microstructure et de l'anisotropie des produits se rapportant encore indirectement à la densité et au gonflement de la biomasse avec une libération distincte en espaces occupés.

Les incorporations en farine de noyaux d'olives (FNO) induisent à l'encontre de la paille une réduction notable de l'anisotropie originelle des produits. Les matières végétales à fines particules sphériques entraînent effectivement un comblement des larges espaces interstitiels à la mise en forme et contribuent, en laissant place encore à des pores sphériques, au cours de la cuisson des produits à modérer la nature stratifiée de la microstructure. La farine de noyaux d'olives comprenant une forte densité et un faible gonflement induit, à même incorporation en masse, une formation moindre de porosité mais tendrait tout de même, en augmentant la seule teneur au sein du mélange, à procurer des produits assurément isotropes.

Le procédé d'extrusion occasionne une orientation de la matière et de la porosité dès le façonnage en conférant aux produits conventionnels une microstructure en forme de strates agissant, au regard des courbes proposées en figure 4.17 à l'aide de la flexion trois points, sur la rupture mécanique. Les produits soumis à l'action de la contrainte normale endurent une déformation progressive et aboutissent à une rupture inhérente aux plans de porosité paraissant entre les couches argileuses en plus larges défauts et en première source de microfissures. La microstructure en forme de strates engendre une présence en plans de porosité mais aussi et surtout en plans de matière entraînant un mince endommagement des produits avant de rompre et un léger résidu suite à la restitution d'énergie, traduisant un caractère semi-fragile avec une certaine capacité de déformation.

Figure 4.17 – Courbe de contrainte/déformation (*flexion trois points*) de produits conventionnels et soumis à une incorporation de 4% en masse de PB_1 et de FNO .



La paille à granulométrie supérieure à 1mm (PB_1) induit, en cas d'incorporation au mélange argileux de fabrication, une formation de pores orientés au cours de la cuisson des produits apparaissant en plus larges défauts de la microstructure et en première source d'amorce de microfissures. Ces pores occasionnent en raison de leurs tailles un affaiblissement de la contrainte à la rupture et entraînent encore au moyen de leurs formes allongées une augmentation de l'anisotropie et de la nature stratifiée. Les incorporations de paille impliquent une augmentation du nombre de plans de porosité, pouvant contribuer à la réduction de la contrainte à la rupture des produits, mais également une augmentation du nombre de plans de matière, atténuant le caractère fragile et augmentant la capacité de déformation.

Les incorporations en farine de noyaux d'olives (FNO) entraînent, à l'encontre de la paille, un comblement des plans de porosité dès le façonnage et une formation en pores étroits au long de la cuisson conduisant à une réduction du diamètre de pore moyen. Ces pores exogènes offrent au moyen de leurs tailles une amélioration de la contrainte à la rupture des produits et une atténuation à l'aide de leurs formes de la nature stratifiée de la microstructure. Les incorporations en farine de noyaux d'olives entraînent une réduction du nombre de plans de matière et diminuent la faculté de déformation mais une réduction du nombre également de plans de porosité et augmentent en dernier lieu la contrainte à la rupture, tout comme le module de Young, de ces produits fragiles.

Les produits conventionnels subissent, à la vue du cliché de microscopie optique à la figure 4.18 (a), une rupture transversale à l'axe des longueurs. La direction de rupture apparaît autrement dit perpendiculaire à la contrainte normale de flexion et révèle une amorce de rupture à partir de la face en traction. Des microfissures s'instaurent à un des plus larges défauts, s'avérant un des plans de porosité, et se propagent au droit du point d'appui central, ou bien de manière longitudinale à la direction de la contrainte maximale, en aboutissant à une décohésion. Les produits exposent toutefois, à travers cet examen macrographique, un fasciés de rupture tortueux avec des discontinuités au centre des éprouvettes. La microstructure en strates occasionne des plans de matière endiguant la propagation des fissures et procure une capacité de déformation aux produits avant une rupture semi-fragile.

Figure 4.18 – Clichés des faces en traction après la rupture en flexion 3 points de produits usuels (a) et soumis à incorporation de 4% en PB_1 (b) et en FNO (c).



Les produits soumis à une incorporation de 4% en paille de classe granulométrique supérieure à 1mm (PB_1) subissent, au regard du cliché de la figure 4.18 (b), une rupture en direction perpendiculaire à l'axe des longueurs. La rupture débute à partir, encore une fois, de la face en traction en raison de microfissures amorcées à un des plus larges défauts s'avérant en l'occurrence un des pores exogènes. La paille entraîne effectivement, en laissant place à de larges pores au cours de la cuisson des produits, une augmentation des sources en amorce de microfissures en entravant toutefois leurs propagations selon une augmentation de la nature stratifiée. Les plans de matière diffèrent la décohésion longitudinale à la direction des contraintes de flexion et procurent une capacité de déformation aux produits supérieure à celle de produits conventionnels. La paille augmente la part en plans de matière tout comme en plans de porosité, évoquant une discontinuité au centre des éprouvettes, et pourrait contribuer à travers ses formes de particules à la diminution de la contrainte à la rupture des produits soumis au cisaillement.

La farine de noyaux d'olives (FNO) induit, à l'encontre de particules fibreuses, un comblement des plans de porosité dès la mise en forme et consent, en laissant place à des pores étroits au long de la cuisson des produits, à modérer la nature stratifiée de la microstructure. L'incorporation de farine entraîne une réduction du diamètre de pore moyen et des sources d'amorces de fissures en facilitant toutefois leurs propagations, selon le cliché de la figure 4.18 (c), au droit du point d'appui central. La proportion moindre en plans de matière engendre en somme une réduction de la capacité de déformation des produits aboutissant, à travers ce clivage, à une rupture fragile et brutale occasionnée par une simple augmentation progressive de la contrainte de flexion.

Les matières végétales incorporées au sein des mélanges argileux de fabrication se décomposent à travers les produits, au cours de la cuisson, en libérant les espaces occupés par les particules constitutives. Les pores exogènes ou propres à la matière végétale adoptent alors les tailles de particules constitutives se répartissant, à la vue des valeurs en tableau 4.5, en deux grandes familles. Les matières végétales à particules micrométriques entraînent, à la manière des farines de noyaux d'olives (*FNO*) ou de blé (*FBL*), un comblement des larges espaces interstitiels à la mise en forme des produits et consentent, en laissant place à des pores étroits au cours de la cuisson, à diminuer le diamètre de pore moyen. Les incorporations de farines occasionnent une réduction des sources en amorce de fissures et augmentent enfin la résistance mécanique des produits de quelques 25%. Les matières végétales de classe millimétrique atténuent, à la manière des granulats issus du dégraissant, la consistance au façonnage et impliquent une formation de pores apparaissant à la cuisson en plus larges défauts du matériau et en premières sources de fissures. La paille à larges particules ($PB_{0.5/1}, PB_I$) affaiblit ainsi la contrainte à la rupture des produits de 6% en augmentant toutefois la nature stratifiée de la microstructure.

Tableau 4.5 – Propriétés usuelles selon la morphologie des particules végétales.

Formule	Résistance mécanique (%)	Capacité de déformation (%)
MAF 20D 4FNO	+14,6 ± 0,5	-7,2 ± 0,9
MAF 20D 4PB _I	-6,3 ± 1,4	+17,2 ± 0,7

Comparaison relative à des produits conventionnels (MAF 30D 0MV ; 940°C ; $\sigma=12,20\text{MPa}$; $\lambda=0,79\text{W/m.K}$)

Les matières végétales à particules fibreuses s'orientent effectivement à la mise en forme dans la direction d'extrusion et contribuent, en laissant place au cours de la cuisson à des pores de mêmes formes allongées, à augmenter l'anisotropie des produits. La paille engendre, à travers une incorporation au mélange argileux de fabrication, une large part en plans de porosité des plus bénéfiques au caractère isolant tout comme en plans de matière entravant la propagation de fissures et offrant une amélioration de près de 20% en capacité de déformation. La matière végétale de classe micrométrique entraîne en revanche un comblement des plans de porosité dès le façonnage et consent, en laissant place à des pores sphériques, une diminution de l'anisotropie. L'incorporation de farines induit une réduction de la part en plans de matière et de la capacité de déformation mais aussi des plans de porosité en contribuant enfin à une amélioration de la rigidité des produits.

Les matières végétales offrent, au moyen de la granulométrie et de la forme des particules constitutives, un contrôle de la microstructure ou des propriétés usuelles et ouvrent le champ à grand nombre d'applications. Les incorporations en matière végétale de classes micrométriques entraînent une réduction et une uniformisation de la taille des pores de produits utilisables à la filtration de liquides ou bien à la dépollution de l'eau. Ces matières végétales se prêtent également, en raison d'une amélioration des propriétés mécaniques, à la fabrication de briques employables à la construction d'immeubles ou bien de briques à fines alvéoles offrant une même résistance mécanique à moindre masse. Les incorporations de matière végétale à particules fibreuses augmentant l'anisotropie de la microstructure laisseraient en revanche imaginer une production de briques à capacité accrue de déformation ou encore de tuiles assurant un transport de l'énergie solaire utilisable pour l'habitat.

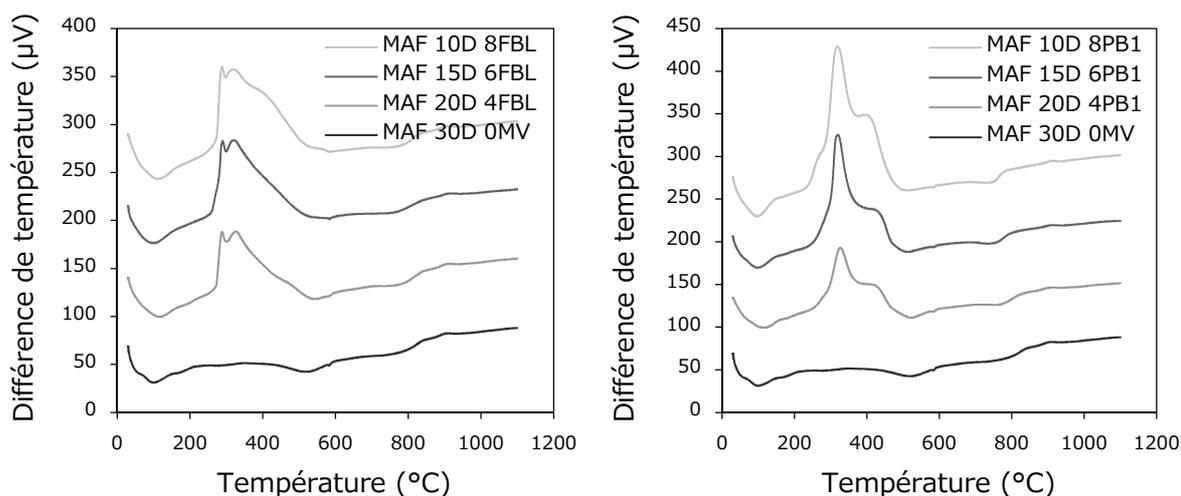
4.2. Synthèse de la partie expérimentale

4.2.1. Teneur en matières végétales

Les matières végétales incorporées au sein des mélanges argileux de fabrication se décomposent à travers les produits au cours de la cuisson en libérant les espaces occupés par les particules. Les matières végétales à particules fibreuses entraînent, à la manière de la paille de blé, une formation de pores allongés et saturés en air impliquant une capacité accrue de déformation et un fort caractère isolant des produits. Les matières végétales à fines particules sphériques occasionnent, en laissant place à des pores étroits au cours de la cuisson, une réduction du diamètre de pore moyen et une amélioration du caractère isolant tout comme des propriétés mécaniques des produits. Les matières végétales s'avèrent, selon une incorporation de 4% en masse aux mélanges argileux de fabrication, bénéfiques à l'ensemble des propriétés usuelles à la terre cuite.

La formation de pores exogènes exprime une réduction néanmoins de la fraction argileuse entretenant la résistance mécanique des produits. Les matières végétales améliorant les propriétés usuelles de produits conventionnels, selon l'optimisation de la microstructure, devraient alors entraîner une perte en résistance mécanique au-delà d'un certain taux d'incorporation. Un examen de la décomposition de 6 et 8% de matières végétales à travers les produits a dès lors été conduit, au moyen d'analyses thermiques différentielles et à l'aide de la *TG-ATD 92*, en vue d'évaluer les quantités de dioxyde de carbone et d'eau émises en appréhendant également leurs conséquences sur la microstructure.

Figures 4.19 et 4.20 – Analyse thermique différentielle de produits soumis à une incorporation de 4, 6 et 8% en masse de *FBL* et de *PB_I*.



Les produits soumis à une incorporation de 4, 6 et 8% en farine de blé (*FBL*) ou en paille de classe granulométrique supérieure à 1mm (*PB_I*) combinent, à la vue des analyses thermiques différentielles en figures 4.19 et 4.20, les comportements respectifs de la matière argileuse et végétale à la température. L'enchaînement de réactions endothermiques associées à la terre argileuse intervient toujours au long de la cuisson des produits avec une déshydratation avant même d'avoir atteint la

température de 200°C, s'en suivant d'une élimination en eau de constitution à des températures allant de 500 et 600°C, puis de la dégradation des carbonates de calcium entre 700 et 850°C. Les matières végétales se décomposent en somme au sein des produits, à des températures comprises entre 250 et 500°C, sans altérer pour autant l'entame ou bien encore l'intensité des réactions chimiques associées à la matière argileuse. Les constituants de la farine et de la paille de blé, tels que la lignine, la cellulose et les hémicelluloses, se dégradent en effet en résidus carbonés et en composés volatils suivant une pyrolyse entre 250 et 350°C. L'air au sein des pores en formation oxyde instantanément les composés volatils en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau, tout en libérant une quantité de chaleur associée aux premiers pics exothermiques. La combustion des résidus carbonés se poursuit à des températures allant de 350 à 500°C, en libérant les derniers espaces occupés à travers les produits, et en dégageant à nouveau de la chaleur associée aux seconds pics exothermiques. L'augmentation des teneurs en matière végétale entraîne une augmentation des quantités libérées de chaleur et de l'aire des pics exothermiques avec une amplification néanmoins des pentes entre 250 et 350°C, évoquant une accélération du dégagement de chaleur et de la dégradation.

Tableau 4.6 – Dégradation de la matière végétale selon le taux d'incorporation.

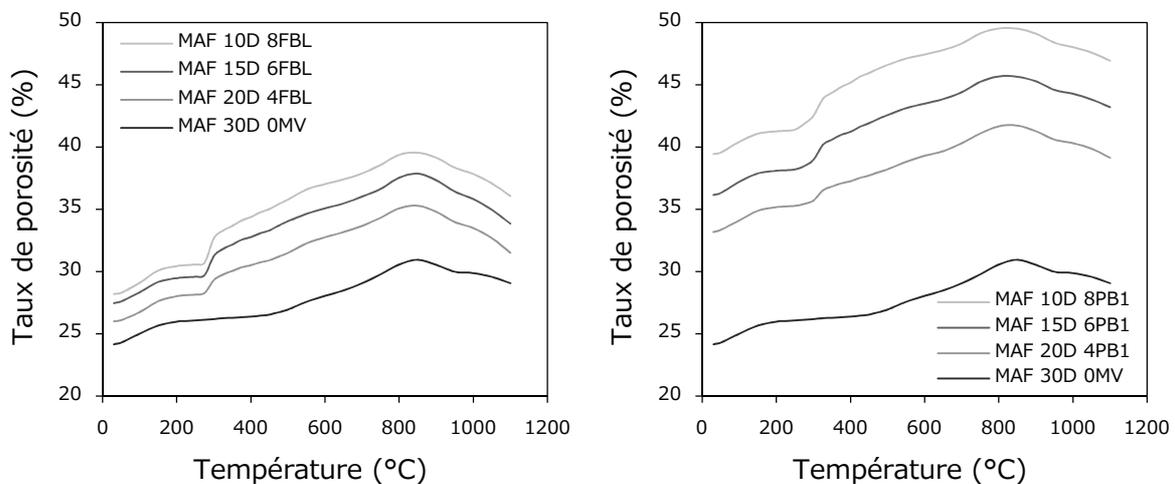
Formule	Vitesse de dégradation (%/min)
MAF 20D 4PB ₁	0,28 ± 0,01
MAF 15D 6PB ₁	0,42 ± 0,01
MAF 10D 8PB ₁	0,59 ± 0,01
MAF 20D 4FBL	0,48 ± 0,02
MAF 15D 6FBL	0,81 ± 0,01
MAF 10D 8FBL	1,29 ± 0,01

Les vitesses de dégradation estimées à l'aide d'une dérivation des pertes de masse à la température en tableau 4.6 apparaissent en effet propres à la teneur en paille ou bien en farine au sein des mélanges argileux de fabrication. L'augmentation des quantités de chaleur libérées entraîne une augmentation bien supérieure à la consigne de température et accélère en dernier lieu la dégradation des particules végétales environnantes. Les farines exposant une vitesse importante à l'état libre de dégradation tendent encore à se décomposer rapidement au sein de la matrice argileuse. Les matières végétales de classe micrométrique offrent, à l'aide de fines particules, une surface supérieure d'échange et favorisent une brève oxydation des gaz aboutissant à de plus forts dégagements en dioxyde de carbone et en eau.

Les importantes vitesses de dégradation auraient tendance à paraître comme une limite à l'augmentation des teneurs en matières végétales de classe micrométrique au sein des mélanges. Les brusques dégagements associés en dioxyde de carbone et en eau pourraient effectivement aboutir, à raison d'une moindre diffusion du gaz à travers la matrice argileuse, à une augmentation de pression et à l'effondrement des parois de pores en formation. La cohésion de la matière entrave l'évacuation des gaz à l'extérieur des produits tout comme la pénétration de l'air au cœur de la matrice argileuse. L'augmentation des teneurs en matière végétale tendrait alors à occasionner une vitesse de dégradation bien supérieure à la diffusion d'oxygène et endiguer la combustion des résidus carbonés subsistant à travers les produits.

Les produits conventionnels exposent, avant même d'avoir entamé la phase ultime de cuisson, un taux de porosité dépassant 24%. Les granulats de quartz associés au dégraissant occasionnent en effet, à la mise en forme, un ensemble d'espaces interstitiels atténuant la consistance des produits et favorisant une élimination de l'eau de façonnage. Les départs en eau d'interposition libèrent également, au long du séchage, un ensemble de pores relatifs aux minéraux argileux et augmentent de nouveau le taux de porosité. La formation de pores au moyen d'une libération des espaces occupés se prolonge en début de cuisson avec une élimination en eau hygroscopique et laisse enfin place à des formations, entre les températures de 500 et 850°C, en mésopores suivant un dégagement en eau et en dioxyde de carbone.

Figures 4.21 et 4.22 – Evolution du taux de porosité au cours de la cuisson de produits soumis à une incorporation de 4, 6 et 8% en masse de *FBL* et de *PB₁*.

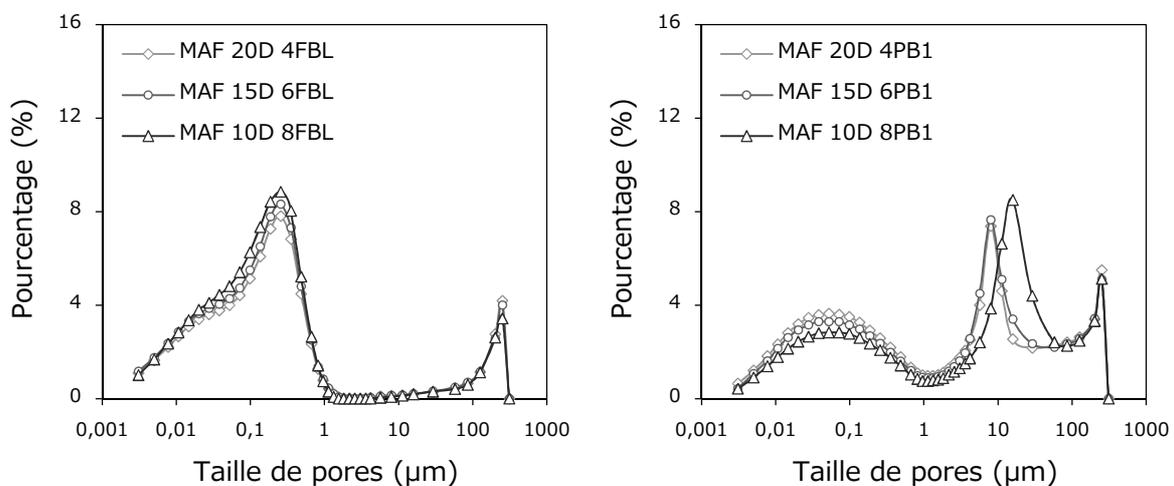


Les produits soumis à une incorporation de 4% en masse de farine de blé (*FBL*) et de paille de classe granulométrique supérieure à 1mm (*PB₁*) présentent, à la vue des évolutions en figures 4.21 et 4.22, un taux de porosité bien supérieur en tout début de cuisson. Les particules constitutives à la matière végétale subissent en effet un gonflement à l'eau dès l'élaboration des pâtes et un phénomène inverse de retrait aboutissant, au cours du séchage, à la libération d'un espace à travers la matrice argileuse. Les matières végétales se dégradent au cours de la cuisson, à des températures comprises entre 250 et 500°C, en libérant au sein des produits les espaces occupés par les particules. Les pores exogènes s'ajoutent à la porosité et persistent au long du frittage, en raison d'une nature macroporeuse.

L'augmentation des teneurs en matières végétales au sein des mélanges argileux de fabrication conduit à une simple augmentation des influences respectives sur la microstructure des produits. La matière végétale des classes micrométriques se dégrade de manière encore plus brutale au sein des produits sur une même plage de températures et génère effectivement, à 8% d'incorporation, deux fois plus de porosité et deux fois plus rapidement avec une éventuelle influence sur les tailles de pores en cours de formation. La matière végétale des classes millimétriques à faible densité et fort gonflement à l'eau occupe, à même incorporation en masse, un volume supérieur à la farine au sein de la matrice argileuse et libère, à travers une augmentation des teneurs, encore plus d'espaces au cours du séchage ou de la cuisson des produits au taux de porosité pouvant atteindre près de 50%.

Les produits soumis à une incorporation de 4% en masse de farine de blé (*FBL*) et de paille à particules supérieures à 1mm (*PB₁*) comportent trois grandes familles de porosité. La première classe, aux pores de tailles supérieures à 200µm, reflète un ensemble de larges espaces interstitiels se formant à l'écrasement des granulats de quartz ou des bulles d'air entre les couches argileuses au façonnage. Les matières végétales de classes micrométriques atténuent la proportion de ces larges plans de porosité dès la mise en forme, en raison d'une finesse de particules, entraînant un comblement des espaces et une augmentation de la consistance. La seconde classe, aux pores de tailles inférieures à 0,1µm, consiste encore en de la porosité endogène apparaissant en tout début de cuisson ou bien à la déshydroxylation des argiles.

Figures 4.23 et 4.24 – Distributions poreuses à la température de 600°C des produits soumis à une incorporation de 4, 6 et 8% en masse de *FBL* et de *PB₁*.

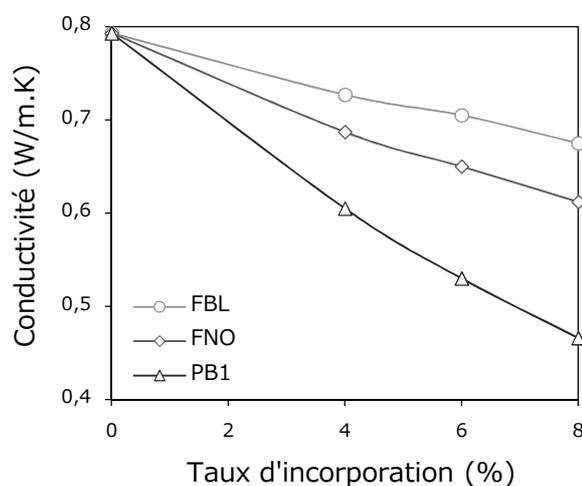


Les produits révèlent, à la vue des distributions poreuses des figures 4.23 et 4.24, une troisième et dernière classe de pores à tailles allant de 0,1 à 10µm en fonction des matières végétales incorporées. Ces pores présentent, en cas d'incorporation à 4% en masse, une taille équivalente à celle des particules constitutives de la farine ou de la paille en produit de broyage et représentent en dernier lieu la porosité exogène. Les matières végétales incorporées au mélange argileux de fabrication entraînent une formation de pores au cours de la cuisson des produits en libérant, entre les températures de 250 et 500°C, les espaces occupés par les particules et confèrent aux pores des formes et des tailles analogues.

L'augmentation des teneurs en matière végétale au sein des mélanges argileux de fabrication induit une évolution des distributions poreuses en fonction des classes granulométriques. Les matières végétales de classes micrométriques se dégradent à la manière de la farine, à travers les produits, en laissant place à de mêmes pores aux tailles analogues à celles des particules constitutives. Les vitesses importantes de dégradation et les brusques dégagements associés en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau ne conduisent à travers la matrice argileuse à aucunes déformations des parois de pores en formation. La matière végétale de classe millimétrique occasionne en revanche, à des incorporations supérieures à 6%, une importante formation en porosité et une augmentation des tailles de pores. La formation de pores exogènes évoque en effet une réduction de la part en matière argileuse et des épaisseurs de parois tendant à s'effondrer en entraînant une coalescence.

La propagation de chaleur à travers les produits se rapporte à la capacité de la matière à accumuler de la chaleur et à la faculté du matériau à transmettre un signal de température. La conductivité thermique de produits soumis à un même cycle de cuisson et présentant une même composition chimique dépend en outre de la microstructure et du taux de porosité. L'air, au sein des espaces interstitiels survenant au cours du façonnage et des pores apparaissant au long du séchage ou de la cuisson, comprend en effet une moindre diffusivité thermique au regard des phases chimiques en présence et tend dès lors à améliorer le caractère isolant des produits. Des mésopores soumis à la diffusion de Knudsen se forment encore au cours de la cuisson et entraînent une importante diminution de la conductivité thermique en étant toutefois éliminées avec leurs effets au long du frittage.

Figure 4.25 – Conductivité thermique après une cuisson à 940°C de produits soumis à une incorporation de 4, 6 et 8% en masse de PB_1 , de FNO et de FBL .

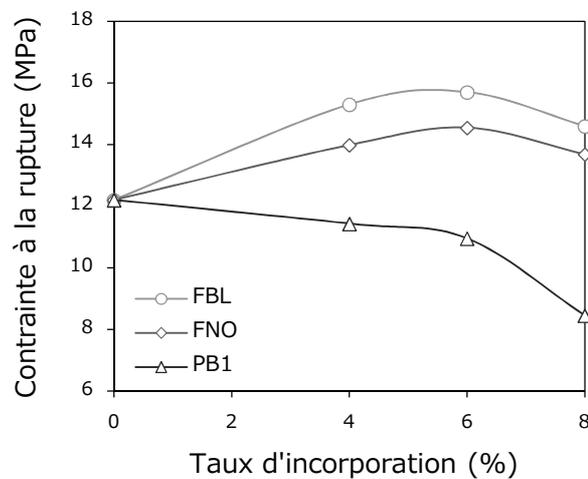


Les matières végétales entraînent, à travers une incorporation de 4% au mélange argileux de fabrication, une formation de pores en libérant au cours de la cuisson les espaces occupés par les particules. La formation de pores implique alors une amélioration de la conductivité thermique des produits, en raison d'une faible diffusivité de l'air, et de proportions inférieures en matière argileuse entretenant la propagation de chaleur. Ces pores de tailles analogues à celles des particules de matière végétale se rapportent également tous à la macroporosité et offrent, à même taux de porosité, une même amélioration du caractère isolant. La réduction diverse de la conductivité thermique en fonction des matières végétales ajoutées se rapporte à une unique divergence en taux de porosité exogène ou indirectement en densité de particules et en gonflement à l'eau.

L'augmentation des teneurs en matières végétales au sein des mélanges argileux de fabrication entraîne une simple augmentation des influences respectives sur la microstructure et le caractère isolant en l'occurrence des produits. Les matières végétales de classes millimétriques admettant, à la manière de la paille, une faible densité et un fort gonflement à l'eau occupent à même incorporation en masse un volume supérieur à la farine au sein de la matrice argileuse et libèrent à travers une augmentation des teneurs encore plus d'espaces à la cuisson en améliorant d'autant plus le caractère isolant. Ces pores subsistent au frittage de la matière, en raison d'une nature macroporeuse, et améliorent enfin la conductivité de 40%.

Les propriétés mécaniques des produits se résument en une cohésion de la matrice argileuse acquise au façonnage et augmentée, tout au long des phases successives de séchage ou de cuisson, au moyen d'une formation de ponts entre les particules argileuses et d'un retrait du matériau. Les performances mécaniques de produits soumis à une même température de cuisson et présentant une même contrainte à la rupture intrinsèque à la matière relèvent de la part en plus larges défauts. Les plans de porosité tout comme les décohésions de quelques 200 μm , à l'interface entre les granulats de quartz et la matrice argileuse, apparaissent effectivement en cas de sollicitation mécanique en première source de microfissures se propageant rapidement au sein des produits et aboutissant à une rupture mécanique.

Figure 4.26 – Contrainte à la rupture après une cuisson à 940°C de produits soumis à une incorporation de 4, 6 et 8% en masse de PB_1 , de FNO et de FBL .



La matière végétale de classes micrométriques occasionne, à la manière des farines de noyaux d'olives et de blé, un comblement des plans de porosité dès la mise en forme et consent, en laissant place à des pores étroits au cours de la cuisson des produits, à diminuer le diamètre de pore moyen. Les incorporations de matières végétales à fines particules entraînent, en cas d'incorporation de 4% au mélange argileux de fabrication, une réduction des sources en amorces de microfissures et une amélioration, à la vue de la figure 4.26, de la contrainte à la rupture. Les matières végétales de classes millimétriques entravent en revanche le comblement des plans de porosité et libèrent au cours de la cuisson de larges pores exogènes entraînant un affaiblissement de la contrainte à la rupture des produits.

L'augmentation des teneurs en matières végétales au sein des mélanges argileux de fabrication entraîne une simple augmentation des influences respectives sur la microstructure et la contrainte à la rupture des produits avec un début toutefois de décrochement à 8%. La formation de pores implique une réduction de la part en matière argileuse et des propriétés mécaniques se révélant supérieure, à travers une incorporation de 8% en farine de noyaux d'olives ou de blé, aux améliorations associées à la réduction du diamètre de pore moyen. La réduction des teneurs en dégraissant et du nombre de décohésions ne compense, à des incorporations de 8% en paille, plus les affaiblissements en contrainte à la rupture induits à la libération des larges pores. L'effondrement de parois et l'augmentation de la taille des pores amplifie les sources d'amorces de fissures et pourrait contribuer au décrochement.

La substitution des matières végétales au dégraissant a permis de retrouver un équilibre rhéologique et d'éviter un défaut de plasticité des produits. La réduction des teneurs en sable et du nombre de décohésions survenant au refroidissement, à l'interface entre les granulats de quartz et la matrice argileuse, a permis encore une amélioration de la résistance originelle des produits et pu en partie compenser les pertes associées à des incorporations en paille à particules supérieures à 1mm (PB_1). Les matières végétales de classes millimétriques entraînent, à la manière des granulats de quartz, une réduction de la consistance au façonnage et entravent un comblement des larges plans de porosité. Les matières végétales se dégradent au cours enfin de la cuisson en libérant les espaces occupés par les particules et en laissant place à de larges pores de même taille, même forme ou même cohésion impliquant une conservation des effets sur les propriétés mécaniques.

Ces pores exogènes s'additionnent à la porosité endogène et persistent tout au long du procédé de fabrication en apparaissant à la température usuelle de cuisson équivalente à 940°C en plus larges défauts de la microstructure et en premières sources de fissures. La paille entraîne, à travers une incorporation de 4% en masse, un affaiblissement de 6% de la contrainte à la rupture en améliorant toutefois la capacité de déformation des produits de 20%. Les longues particules fibreuses s'orientent effectivement à la mise en forme dans la direction d'extrusion et occasionnent, en laissant place au cours de la cuisson à des pores allongés, une augmentation notable de l'anisotropie originelle des produits. Les incorporations de paille à particules fibreuses offrent alors une microstructure en strates avec des plans de porosité contribuant à l'affaiblissement des propriétés mécaniques tout comme des plans de matière entravant la propagation des fissures et réduisant le caractère fragile des produits conventionnels en terre cuite.

Les matières végétales entraînent également, en raison d'une moindre conductivité thermique et de la part inférieure en matière argileuse entretenant la propagation de chaleur, une amélioration notable du caractère isolant des produits à la phase de façonnage. La formation de pores en lieu et place des particules de la paille de blé entretient au cours de la cuisson les améliorations initiales en conductivité thermique et les perpétue tout au long du procédé de fabrication en vertu d'une conservation de la porosité. La microstructure en forme de strates atténue encore la propagation de chaleur et contribue à l'importante amélioration de quelques 25% du caractère isolant des produits. Les pores allongés et orientés évoquent à un flux de chaleur un grand nombre de lames d'air à faible diffusivité thermique à franchir et réduisent d'autant plus sa progression.

Les incorporations en farine de noyaux d'olives (FNO) et de blé (FBL) comblent en revanche ces plans de porosité dès la mise en forme et consentent, en laissant place encore à des pores sphériques au cours de la cuisson, à modérer la nature stratifiée de la microstructure et l'anisotropie originelle des produits. Ces pores offrent, à travers une élimination des lames d'air, un chemin préférentiel au flux de chaleur et entraînent une moindre amélioration de quelques 15% en conductivité thermique. Les matières végétales de classes micrométriques, exposant une densité de particules supérieure à la paille, occupent à même incorporation en masse un volume inférieur au sein de la matrice argileuse et libèrent au cours de la cuisson un moindre espace aboutissant à une amélioration inférieure du caractère isolant.

Les particules constitutives à la farine de noyaux d'olives (*FNO*), ou plus encore de blé (*FBL*), impliquent en comblant toutefois les larges plans de porosité dès la mise en forme et en laissant place à des pores étroits au cours de la cuisson une réduction du diamètre de pore moyen. Les incorporations de matière végétale de classe micrométrique entraînent une réduction des sources d'amorce de fissures et une amélioration de la contrainte à la rupture des produits dépassant 25% à une simple teneur de 4%. Cette classe de particules et de porosité tendrait dès lors à paraître idéale pour des applications conventionnelles à la terre cuite. Les étroits macropores améliorent effectivement au cours de la cuisson le caractère isolant tout en augmentant la résistance mécanique des produits et entretiennent enfin ces améliorations sans être, à la manière de mésopores, éliminés au frittage.

Tableau 4.7 – Propriétés usuelles selon le taux d'incorporation en matière végétale.

Formule	Résistance mécanique (%)	Caractère isolant (%)
MAF 20D 4PB ₁	-6,3 ± 1,4	+23,7 ± 0,3
MAF 15D 6PB ₁	-10,2 ± 1,4	+33,1 ± 0,4
MAF 10D 8PB ₁	-30,7 ± 1,6	+41,2 ± 0,8
MAF 20D 4FNO	+14,6 ± 0,5	+13,4 ± 0,1
MAF 15D 6FNO	+19,2 ± 0,3	+18,0 ± 0,1
MAF 10D 8FNO	+12,1 ± 0,8	+22,8 ± 0,3
MAF 20D 4FBL	+25,4 ± 0,7	+8,3 ± 0,4
MAF 15D 6FBL	+28,7 ± 1,0	+11,1 ± 0,4
MAF 10D 8FBL	+19,7 ± 1,1	+14,9 ± 0,3

Comparaison relative à des produits conventionnels (MAF 30D 0MV ; 940°C ; $\sigma=12,20\text{MPa}$; $\lambda=0,79\text{W/m.K}$)

L'augmentation des teneurs en matières végétales au sein des mélanges argileux de fabrication entraîne une simple augmentation des influences respectives sur la microstructure et les propriétés usuelles à la terre cuite. Les matières végétales de classes millimétriques impliquent, à travers une incorporation de 6% en masse, une formation une fois et demie plus importante de pores allongés en amplifiant d'autant plus la nature stratifiée de la microstructure et les proportions en larges défauts. Des incorporations en paille de 6% engendrent une réduction une fois et demie plus grande de la contrainte à la rupture en raison de la taille des pores et une amélioration d'autant plus importante selon la forme des pores en caractère isolant tout comme en capacité de déformation. Les matières végétales de classe micrométrique entraînent en revanche une formation une fois et demie plus importantes en pores à la fois étroits et sphériques, en réduisant d'autant plus le diamètre de pore moyen et l'anisotropie originelle de la microstructure.

L'augmentation de la teneur entraîne une augmentation du caractère isolant et de la résistance mécanique en atteignant une forme toutefois de palier au-delà de 8% d'incorporation où les améliorations de la résistance originelle, au moyen d'une réduction des teneurs en dégraissant et du diamètre de pore, ne compensent plus la perte associée à la réduction des proportions en matière argileuse. Les matières végétales offrent, à travers en tous les cas la morphologie de leurs particules, une maîtrise de la microstructure et des propriétés usuelles avec une amélioration de 40% à répartir entre les performances thermiques ou les performances mécaniques des produits en ouvrant le champ à grand nombre d'applications.

4.2.2. Validation des cinétiques réactionnelles

Les matières végétales incorporées au sein des mélanges argileux de fabrication se dégradent à travers les produits au cours de la cuisson en résidus carbonés et en composés volatils à l'aide d'une pyrolyse. Les gaz émis s'évacuent en dehors de la matrice argileuse et s'oxydent en dioxyde de carbone ou en vapeur d'eau avec un dégagement de chaleur entrevue de 250 à 350°C au long des analyses thermiques différentielles. La combustion des matières végétales se prolonge ensuite avec une oxydation entre 350 et 500°C du charbon ou des goudrons. L'élimination de ces résidus carbonés au cœur des produits suppose une diffusion néanmoins de l'air à travers la matrice argileuse en vue de maintenir une présence en oxygène et une atmosphère oxydante tout au long de la dégradation thermique.

L'augmentation des teneurs en matière végétale au sein des mélanges argileux de fabrication entraîne un dégagement encore plus important de chaleur au cours de la cuisson avec une augmentation supérieure à la consigne de température et une anticipation de la dégradation des particules environnantes. L'augmentation des teneurs implique une augmentation des vitesses de dégradation à même diffusion de l'air à travers la matrice argileuse et pourrait entraîner un défaut ponctuel en oxygène. Les matières végétales se dégraderaient alors en charbon et en goudrons sans ensuite être oxydées de manière intégrale. Les hydroxydes de fer pourraient à la manière également de la goethite évoluer en magnétite et amplifier la coloration sombre des résidus carbonés subsistant à cœur en raison du frittage ultérieur de la matière augmentant la consistance et entravant encore plus la diffusion de l'air.

Le phénomène de cœur noir réside au sein de la matrice argileuse et apparaît au premier abord anodin mais devient toutefois préjudiciable au cours de la cuisson industrielle en four tunnel. L'empilement de produits sur des wagonnets entraîne effectivement aux points de contact un même défaut ponctuel en oxygène et une coloration des produits avec un aspect de défaut apparaissant comme un frein à la commercialisation. La solution à ces éventuelles apparitions de cœur noir résiderait en une simple réduction des rampes de montée en température afin de diminuer la vitesse de dégradation des matières végétales et de rétablir un équilibre à même diffusion en air au sein des produits avec l'oxygène. Des produits soumis à une incorporation de 6% en matières végétales ont donc été confectionnés en forme de doublons d'épaisseur équivalente à celle des parois usuelles de 8mm avant d'être portés accolés à 600°C sous diverses rampes de montée en température.

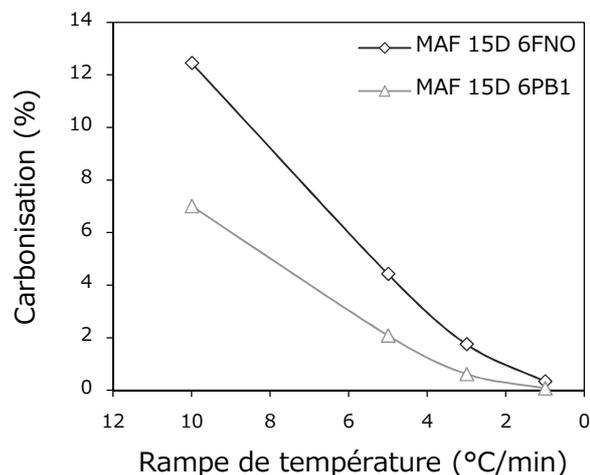
Les produits ont ensuite été réduits sous une forme pulvérulente et soumis au moyen d'un instrument *TOC 5050-A* de la marque *SHIMADZU* à un examen des teneurs en carbone organique et total (*COT*). La méthode consiste à analyser en premier lieu l'intégralité du carbone au moyen d'une combustion à 900°C, puis à examiner en un second temps l'unique carbone inorganique à l'aide d'une attaque acide à la température de 200°C. Le carbone est libéré sous une forme gazeuse et acheminé dans les deux cas avec un gaz porteur à un catharomètre estimant les quantités de carbone total et inorganique. Le rapport avec les masses initialement introduites octroie les teneurs en carbone intégral ou bien inorganique associé à la calcite. La différence entre ces deux teneurs permet enfin de déterminer la teneur en carbone organique ou autrement dit en résidus carbonés associés à la matière

végétale. La teneur en carbone organique ($\%_{\text{Charbon}}$) au sein des produits permet en dernier lieu d'atteindre un taux de carbonisation représentant la part en matière végétale incorporée ($\%_{\text{Matière Végétale}}$) et dégradée sans ensuite être éliminée. Ce rapport à pu être estimé à l'aide de la formule en équation 37, tenant compte de la densité vraie des matières végétales ($\rho_{\text{Matière Végétale}}$) et des résidus carbonés (ρ_{Charbon}).

$$\text{Carbonisation (\%)} = \frac{\%_{\text{Charbon}}}{\%_{\text{Matière Végétale}}} \times \frac{\rho_{\text{Charbon}}}{\rho_{\text{Matière Végétale}}} \times 100 \quad (37)$$

La farine de noyaux d'olives (*FNO*) et la paille de blé de classe granulométrique supérieure à 1mm (*PB_I*) subissent, à la vue des évolutions de la figure 4.27, une carbonisation notable au sein des produits portés sous une rampe de 10°C/min à 600°C. La coloration ne provient ainsi de la dégradation de goethite en magnétite mais du défaut de combustion. Les matières végétales se dégradent effectivement en résidus carbonés d'une manière plus prompte que la diffusion d'air à travers la matrice et aboutissent à de telles vitesses de montée en température à un défaut ponctuel en oxygène. L'oxydation des résidus carbonés s'interrompt en épargnant 7% de la masse de paille incorporée au mélange argileux de fabrication et plus de 10% de farine. La matière végétale de classes micrométriques comprenant de fines particules et une surface supérieure d'échanges se dégrade plus rapidement que la paille de blé et aboutit tout simplement avant au défaut d'oxygène. La combustion ne reprend pas au-delà de 600°C en raison du frittage entravant d'autant plus la diffusion de l'air et les éliminations de charbon même après une cuisson à 940°C.

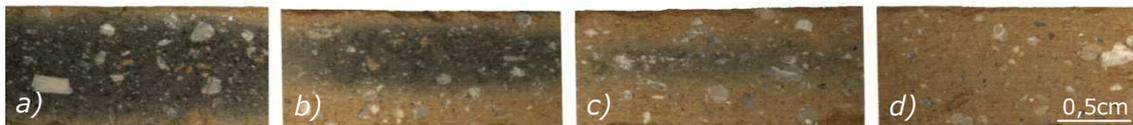
Figure 4.27 – Carbonisation des matières végétales selon le cycle de cuisson au sein de produits soumis à une incorporation de 6% en masse de *FNO* et de *PB_I*.



La réduction des rampes de montée en température entraîne une diminution des vitesses de dégradation de la matière végétale et diffère, à même diffusion en air à travers la matrice argileuse, un défaut ponctuel en oxygène et l'interruption de la combustion. La simple réduction des vitesses de montée en température de 10 à 5°C/min implique une diminution de la vitesse de dégradation de la farine et de la paille de blé par près de trois, en réduisant d'autant la proportion de matières végétales dégradées, sans ensuite être oxydées. La carbonisation tendrait même à paraître anodine au sein de produits soumis, accolés, à une température de 600°C

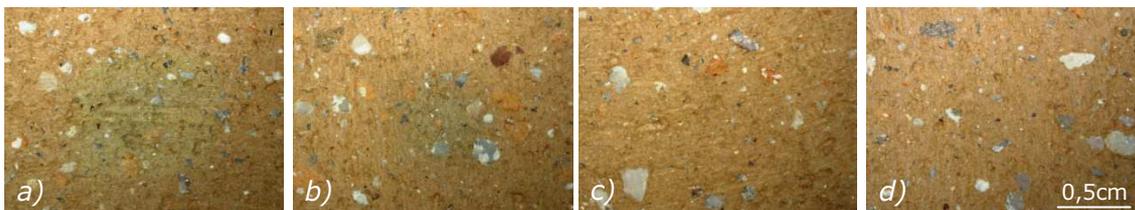
selon une rampe de montée en température équivalente à 1 ou bien 3°C/min. La diminution des vitesses de dégradation de la matière végétale entraîne une forme d'équilibre entre l'apport et le besoin en oxygène et consent une décomposition intégrale de la farine et de la paille à travers les produits, selon une combustion.

Figure 4.28 – Clichés à cœur de produits soumis à une incorporation de 6% en FNO et portés à 600°C selon une rampe de 10 (a), 5 (b), 3 (c) et 1°C/min (d).



Les produits soumis à une incorporation en farine de noyaux d'olives (FNO) et portés accolés sous une rampe de 10°C/min à la température de 600°C incluent une proportion notable de charbon impliquant, à la vue des clichés exposés à la figure 4.28, une forte coloration sombre à cœur. Les résidus se composent en effet de charbon non oxydé, tout comme de goudron et d'huiles de pyrolyse, entraînant une coloration à la fois plus intense et plus forte que les prévisions. La réduction des rampes de montée en température de 10 à 5°C/min entraîne une oxydation plus lente et supérieure de l'ensemble des produits de pyrolyse et réduit l'intensité comme l'étendue du cœur noir. La coloration intervenant dans l'ensemble au préalable de la matrice argileuse se concentre à ces rampes au point de contact des produits accolés ou à distance des parois externes au contact de l'air. Les matières végétales se décomposent dans tout le volume des produits, selon une propagation de la chaleur au sein de la matière argileuse, et s'oxydent à l'air en fonction de la consistance et de l'épaisseur à traverser. La diminution des rampes de montée en température à 3 ou 1°C/min ralentit enfin les vitesses de dégradation et consent alors, à même diffusion de l'air, une consommation en oxygène équivalente à sa pénétration offrant une oxydation intégrale et aucunes colorations à cœur.

Figure 4.29 – Clichés en surface de produits soumis à une incorporation de 6% en FNO et portés à 600°C selon une rampe de 10 (a), 5 (b), 3 (c) et 1°C/min (d).



La réduction des rampes de montée en température entraîne une forme d'équilibre entre les apports et les besoins en oxygène impliquant une combustion intégrale des matières végétales sans aucuns résidus de pyrolyse et sans aucune coloration, d'après les clichés de la figure 4.29, aux points de contact de produits empilés. La dégradation exothermique de la farine de noyaux d'olives apparaissant comme la plus brusque et la plus intense laisserait alors place, à des rampes industrielles de quelques 1°C/min, aux seuls pores exogènes se conservant au long du procédé et permettant l'utilisation d'une même température usuelle de cuisson. Les matières végétales pourront alors être incorporées et améliorer les performances des produits sans avoir à effectuer aucune modification des cycles industriels de cuisson [60].

4.2.3. Apports énergétiques au procédé industriel

Les matières végétales incorporées au sein des mélanges argileux de fabrication se décomposent en résidus carbonés et en composés volatils à l'aide d'une pyrolyse. Les gaz émis s'oxydent en dioxyde de carbone ou en eau à l'air et libèrent, à des températures allant de 250 à 350°C, une partie de l'énergie des matières végétales sous forme de chaleur. Les résidus carbonés s'oxydent également à des montées en température inférieures à 5°C/min entre 350 et 500°C en libérant à nouveau de la chaleur ou le restant de l'énergie chimique des matières végétales. Les résidus agricoles à bas coût entraînent, en laissant place à des pores au long de la cuisson des produits, une amélioration des performances mécaniques ou bien du caractère isolant, tout en procurant dès lors un apport énergétique en forme de contribution calorifique au procédé industriel de fabrication.

La dégradation exothermique des matières végétales au cours de la cuisson des produits tendraient effectivement à augmenter la température au sein des fours en réduisant d'autant les importants besoins en combustible. Le procédé de cuisson industriel à haute température requiert en l'occurrence une énergie au maintien des fours en consigne et au bon approvisionnement de réactions endothermiques assorties à la matière argileuse. L'énergie théorique de cuisson atteint 1550J/g et présente, en raison de l'emploi actuel en gaz naturel, un coût à la fois économique et environnemental. Les incorporations de matière végétale au sein des mélanges argileux de fabrication et la contribution calorifique au procédé pourraient alors réduire les consommations en énergie fossile et les émissions associées en dioxyde de carbone. Un examen des apports énergétiques liés à diverses incorporations en farine de noyaux d'olives et en paille a donc été conduit en estimant, au moyen des pouvoirs calorifiques respectifs, les énergies libérées à la cuisson.

Tableau 4.8 – Contribution calorifique selon la teneur en matière végétale.

Formule	PCI (J/g)	Energie libérée (J/g)	Contribution (%)
MAF 20D 4PB ₁	16322 ± 107	653 ± 107	42 ± 7
MAF 15D 6PB ₁	16322 ± 107	979 ± 107	63 ± 7
MAF 10D 8PB ₁	16322 ± 107	1306 ± 107	84 ± 7
MAF 20D 4FNO	18887 ± 93	755 ± 93	49 ± 6
MAF 15D 6FNO	18887 ± 93	1133 ± 93	73 ± 6
MAF 10D 8FNO	18887 ± 93	1511 ± 93	97 ± 6

La farine de noyaux d'olives (*FNO*) entraîne à travers une incorporation de 4% au mélange argileux de fabrication une libération de chaleur équivalente à 800J/g au cours de sa combustion et fournit autrement dit la moitié de l'énergie requise à la cuisson des produits. La paille de classe granulométrique supérieure à 1mm (*PB₁*) comporte une part de silice au sein de sa composition, occasionnant une fraction combustible moindre et un pouvoir calorifique inférieur à celui de la farine. Une incorporation de 4% en paille de blé entraîne une libération d'énergie au cours de la cuisson équivalente à 40% des apports en combustible. L'augmentation des teneurs en matière végétale au sein des mélanges argileux de fabrication implique également une augmentation en même proportion des quantités d'énergie libérée

et des contributions calorifiques au procédé de fabrication. Les incorporations de 8% en paille engendrent une amélioration supérieure à 40% du caractère isolant des produits et libèrent à l'occasion une énergie dépassant 80% du besoin en gaz à la cuisson. La farine de noyaux d'olives se dégrade en revanche au cours de la cuisson, en laissant place à des pores étroits, améliorant à plus de 20% les performances mécaniques des produits tout en couvrant, en cas d'incorporation de 8% au mélange argileux de fabrication, la simple intégralité de l'énergie requise.

La combustion des matières végétales au cours de la cuisson des produits suscite un apport important de chaleur et une élévation de température supérieure à la consigne des fours. Les forts dégagements sur une plage restreinte auraient alors tendance à précipiter la dégradation des particules environnantes au cœur de la matrice argileuse ou des produits à proximité. L'emballement de la combustion au milieu de fours tunnels se propagerait entre empilements et pourrait, de wagonnet en wagonnet, se répandre à l'ensemble de la zone de préchauffage. L'anticipation généralisée des dégradations entraînerait un décalage des profils de température et un effet rédhibitoire sur l'aspect ou les performances des produits. La consistance acquise au façonnage implique un échelonnement toutefois de la combustion des matières végétales au cœur de la matrice argileuse avec une faible diffusion en air atténuant la vitesse de dégradation et les brusques élévations de température. Le mécanisme d'oxydation instantanée des composés volatils ou différée des produits solides de la pyrolyse scinde enfin le dégagement de chaleur en étapes successives et réduit tout risque d'emballement. Une injection localisée d'azote entraînerait en dernier recours une mise en défaut de l'oxygène et un arrêt du phénomène.

Le procédé de cuisson en four tunnel offre, à travers un traitement thermique en continu des produits, une grande productivité mais implique en contrepartie des pertes importantes en énergie. La dissipation de chaleur, à l'accès des wagonnets au sein du four ou bien à la sortie, tout comme les calories s'échappant à travers les fumées, induisent en effet des pertes équivalentes en accord avec la littérature et l'état de l'art à près de 60% de l'apport en combustible [61]. La contribution des matières végétales se réduirait alors en cas de cuisson en four tunnels à quelques 40% des apports énergétiques ayant pu être estimés précédemment. La paille et la farine de noyaux d'olives impliqueraient des contributions calorifiques atteignant encore respectivement 30 et 40% des consommations en gaz et compenseraient à la seule économie d'énergie leurs coûts d'achat déjà faibles. Les fours à feu fixe fonctionnent à flux toutefois inverses avec une forte élévation de température en zone de cuisson et un entraînement dégressif de chaleur en zone de préchauffage, exigeant un emploi de l'énergie libérée en amont du domaine de production.

Les apports supérieurs de chaleur associés à la dégradation entre 250 et 500°C des matières végétales seraient en revanche utilisables à l'alimentation des séchoirs, avec un fonctionnement, à la manière des fours, en continu et une consommation importante également en gaz naturel. Les incorporations de matières végétales au mélanges de fabrication paraîtraient dès lors un succès sur le plan économique, environnemental et technique en raison d'une valorisation matière améliorant le caractère isolant ou les performances mécaniques des produits de 40% et d'une valorisation énergétique entraînant une réduction des consommations en gaz et des émissions en dioxyde de carbone d'origine fossile atteignant près de 40%.

4.3. Conclusion partielle

La valorisation de résidus agricoles à travers des produits conventionnels a pu permettre, en début de ce chapitre, une amélioration des performances thermiques au détriment des performances mécaniques. Les matières végétales incorporées au mélange argileux de fabrication montrent un fort caractère isolant ou une moindre consistance et occasionnent une diminution de la conductivité thermique et de la contrainte à la rupture des produits, dès la mise en forme. Les matières végétales se dégradent ensuite, à des températures allant de 200 à 400°C, et entraînent une formation de porosité en libérant, au long de la cuisson, les espaces occupés par les particules. Les pores adoptent les formes ou tailles de particules et se conservent tout au long du procédé en prolongeant l'action des résidus agricoles sur les performances mécaniques et thermiques. La réduction des teneurs en dégraissant a pu permettre une conservation de la plasticité des pâtes et une réduction des décohésions survenant au long du refroidissement aux interfaces entre les granulats et la matrice argileuse. La substitution des matières végétales au dégraissant a permis en somme une diminution des sources originelles en amorces de fissures et une amélioration du caractère isolant, tout en conservant la résistance mécanique.

La réduction granulométrique des résidus agricoles a permis également, au cours de ce chapitre, une formation de pores encore plus étroits et une diminution du diamètre de pore moyen. Les matières végétales à fines particules micrométriques entraînent à nouveau une réduction des sources originelles en amorces de fissures et conduisent à une amélioration notable des performances à la fois mécaniques et thermiques. Les matières végétales à larges particules millimétriques entraînent en revanche un affaiblissement de la contrainte à la rupture, en laissant place à des pores apparaissant en plus larges défauts de la microstructure et en premières sources d'amorce de microfissures. Les particules fibreuses s'orientent en dépit des classes granulométriques à la mise en forme et consentent, en libérant à la cuisson des pores allongés, une augmentation notable de l'anisotropie des produits. La nature stratifiée de la microstructure exprime une succession en plans de matière entravant la propagation de fissures et de porosité endiguant la propagation de la chaleur. L'incorporation de résidus agricoles à travers des produits conventionnels en terre cuite a permis en l'occurrence une maîtrise de la microstructure et des performances usuelles suivant une amélioration notable du caractère isolant ou de la contrainte à la rupture et des capacités de déformations des produits.

L'augmentation de la teneur en matière végétale au sein des mélanges argileux de fabrication a pu conduire, en seconde partie de chapitre, à une augmentation des influences sur la microstructure et les performances, avec une amélioration de 40% à répartir entre le caractère isolant ou la résistance mécanique. Les incorporations atteignent une forme enfin de palier au-delà de 8%, où la réduction des teneurs en dégraissant et du diamètre de pore moyen ne compensent plus les pertes associées à la diminution de la fraction argileuse. Les incorporations supérieures en résidus agricoles amplifient aussi la vitesse de dégradation sans altérer pour autant, à des montées en température industrielles, la combustion et la libération de chaleur. La dégradation exothermique des matières végétales suscite en l'occurrence un apport énergétique au procédé dépassant 35% du besoin en combustible à ces teneurs.