



HAL
open science

Etude du vieillissement de boues de papeterie utilisées pour la fabrication de briques de terre cuite : influence des produits de dégradation sur les caractéristiques céramiques des matériaux

Noémie Courtois

► **To cite this version:**

Noémie Courtois. Etude du vieillissement de boues de papeterie utilisées pour la fabrication de briques de terre cuite : influence des produits de dégradation sur les caractéristiques céramiques des matériaux. Matériaux. Université Bourgogne Franche-Comté, 2021. Français. NNT : 2021UBFCD003 . tel-03229205

HAL Id: tel-03229205

<https://theses.hal.science/tel-03229205>

Submitted on 18 May 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT DE L'ÉTABLISSEMENT UNIVERSITÉ BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ
PRÉPARÉE À L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

École doctorale n°ED 553
Carnot Pasteur

Doctorat de Chimie

Par
Noémie COURTOIS

Étude du vieillissement de boues de papeterie utilisées pour la fabrication
de briques de terre cuite
Influence des produits de dégradation sur les caractéristiques
céramiques des matériaux

Thèse présentée et soutenue à Besançon, le 03 Mars 2021

Composition du Jury :

Mme. Delpech Françoise	Professeur, Université de Grenoble	Présidente
Mme. Nouvel Cécile	Professeur, Université de Lorraine	Rapporteur
M. Roche Nicolas	Professeur, Aix-Marseille Université	Rapporteur
M. Tourneret Laurent	Directeur R&D, Wienerberger France	Examineur
Mme. Pochard Isabelle	Maître de conférences HDR, UTINAM Université de BFC	Directrice de thèse
M. Hihn Jean-Yves	Professeur, UTINAM Université de BFC	Co-directeur de thèse

À Madeleine,

Remerciements

Je ne pourrais commencer ce manuscrit sans remercier toutes les personnes qui ont contribué à la réussite et au bon déroulement de mes travaux de recherche.

Mes premiers remerciements vont à l'ANRT (Association Nationale de la Recherche et de la Technologie) qui, par le dispositif CIFRE, a financé et soutenu ces travaux de recherche réalisés en collaboration avec l'Institut UTINAM, unité de recherche du CNRS et de l'Université de Franche-Comté, et l'entreprise Wienerberger.

Je remercie très sincèrement Madame Cécile Nouvel, Professeure à l'Université de Lorraine, Monsieur Nicolas Roche, Professeur à l'Université Aix-Marseille et Madame Françoise Delpech, Professeure à l'Université de Grenoble, d'avoir accepté de rapporter et d'examiner ce travail de recherche.

Mes remerciements vont ensuite à ma directrice de thèse, Madame Isabelle Pochard, Maître de Conférences à l'Université de Franche-Comté, pour avoir supervisé mes travaux de recherche. Je la remercie pour son accompagnement et son encadrement tout au long de la thèse, le tout avec une disponibilité et une bonne humeur sans faille. Il a été très agréable de travailler ensemble.

Un grand merci au Professeur Jean-Yves Hihn, co-directeur de la thèse, pour toutes ses connaissances, son expérience et sa disponibilité malgré ses nombreux impératifs professionnels. Je les remercie vivement pour leur aide, leurs interprétations, leurs remarques et leurs relectures constructives quant aux travaux de recherche effectués et pour la rédaction de ce manuscrit.

Je remercie Monsieur Laurent Tourneret, Directeur du Laboratoire Central Recherche & Développement de Wienerberger France, pour avoir encadré mes travaux de recherche du côté entreprise de cette convention CIFRE. Merci pour la confiance accordée et merci d'avoir cru en moi en m'ayant proposé cette thèse à la suite à mon stage de Master 2 réalisé au sein du Laboratoire Central. Je remercie également la Direction de Wienerberger France d'avoir soutenu et financé cette thèse et de m'avoir fait confiance pour la mener à bien.

Un énorme merci à Madame Marielle Remery, Assistante Ingénieur Chimiste à l'IUT de Besançon, pour le temps qu'elle a consacré et l'intérêt qu'elle a porté à mes travaux de recherche. Merci également pour les conseils, les connaissances et l'(immense) aide apportée pour les analyses chromatographiques. Une pensée particulière pour les pauses thé, les balades dans la ville de Florence que nous avons pu visiter lors d'un congrès et pour son bon pronostic sur la petite voyageuse clandestine qui a fait ce voyage avec nous. Marielle, merci pour ton écoute, ton soutien et ta bienveillance qui ont été essentiels pour moi à certaines périodes.

Je voudrais également remercier les enseignant(e)s, technicien(ne)s, personnels, doctorant(e)s, post-doctorant(e)s et stagiaires des équipes « Matériaux et Surfaces Fonctionnelles » et « Sonochimie et Réactivité des Surfaces » de l'Institut UTINAM pour l'accueil et l'ambiance chaleureuse qui règne au laboratoire. J'en profite pour remercier les personnes qui ont pu me

former et/ou m'aider pour la réalisation de certaines analyses, notamment Mesdames Virginie Moutarlier et Stéphanie Boullanger et Monsieur Jean-Pierre Verovic. J'ai aussi une pensée pour le personnel du département Chimie de l'IUT de Besançon qui ont subi, malgré eux, les "délicates" odeurs émanant de mes manipulations de boues de papier vieilles et d'AGV purs...

Je remercie enfin les doctorants avec qui j'ai pu partager mon bureau au cours de ces trois années de thèse, Siham, Baptiste et Charmarké. Siham, j'en profite pour te souhaiter une bonne fin de thèse en espérant que de nouveaux doctorant(e)s viennent te tenir compagnie d'ici là.

Mes remerciements vont ensuite à toutes les personnes que j'ai pu côtoyées chez Wienerberger, au Laboratoire Central et sur les sites industriels de l'entreprise, depuis mon arrivée en tant que stagiaire, il y a presque cinq ans de cela, et jusqu'à aujourd'hui. Mes remerciements vont en particulier à Monsieur Laurent Tourneret, Madame Karine Travailot, Messieurs Julien Vaisson, Clément Parcelier, Loïc Ponce et Dominique Brochet, directeur, ingénieur(e)s d'études, technicien et agent de laboratoire, qui ont accueilli, formé et appris les bases de la terre cuite à la stagiaire que j'étais et qui m'ont accompagnée tout au long de la thèse, Chouchou vous remercie.

J'ai également une pensée pour les stagiaires, alternants et intérimaires accueillis au Laboratoire et en particulier ceux avec qui les pauses déjeuner étaient synonymes de parties de tarot effrénées (Aurélien, Marie, Vincent).

Je remercie enfin les collègues des sites de production sans qui les approvisionnements de matières premières ainsi que l'analyse d'échantillons et de produits industriels n'auraient pas été possibles. Mes remerciements vont en particulier à Messieurs Denis Lebigot et Patrick Schmitz pour leur bonne humeur et leur accueil chaleureux à chacun de mes déplacements sur le site d'Achenheim.

Je remercie ma famille et mes parents, sans qui je n'en serais pas là aujourd'hui. Merci d'être présents, de m'avoir soutenue et encouragée tout au long de mes études.

Mes derniers remerciements vont aux deux personnes les plus importantes. Jérôme, merci pour ton amour et ton soutien dans les mauvais et dans les bons moments. Merci d'être là, merci d'être toi, merci d'avoir fait de moi une maman et, disons-le, merci de me supporter depuis tant d'années. C'est grâce à toi que j'en suis là aujourd'hui et la vie ne serait pas la même sans toi à mes côtés. Enfin, Margaux, ma chérie, toi qui vas souffler ta première bougie au moment où j'écris ces lignes, ton arrivée a illuminé cette thèse et a donné un autre sens à ma vie. Je vous aime.

Table des matières

Table des matières	7
Liste des figures	13
Liste des tableaux	17
Liste des abréviations	19
Introduction générale	21
Partie I. État de l’art des matériaux de construction en terre cuite – Contexte et problématique du sujet	23
Chapitre 1. Fabrication des matériaux de construction en terre cuite	25
1.1. Étapes de fabrication des produits en terre cuite.....	25
1.1.1. Extraction des matières premières.....	26
1.1.2. Préparation de la pâte	26
1.1.3. Façonnage.....	27
1.1.4. Séchage	27
1.1.5. Cuisson.....	28
1.1.6. Contrôle, traitements de finition et conditionnement des produits	28
1.2. Matières premières	28
1.2.1. Structure cristallographique de l’argile	29
1.2.2. Minéraux argileux	30
1.3. Incorporation d’agents porosants dans les briques de structure	31
1.4. L’utilisation de boues de papeterie comme agents porosants : effets et rôles de leur incorporation.....	33
1.4.1. Optimisation du processus de séchage	33
1.4.2. Amélioration de la résistance thermique.....	34
1.4.3. Bénéfice énergétique lors de la cuisson.....	35
1.5. Phénomènes industriels indésirables de nature aléatoire.....	36
1.6. Retour d’expérience en usine.....	37
Chapitre 2. Origine et composition des boues de papeterie utilisées comme agents porosants	39
2.1. Les résidus papetiers : boues et déchets de papeterie	39
2.1.1. Boues d’épuration et boues biologiques.....	40
2.1.2. Autres déchets.....	41

2.2. Composition des matières premières utilisées en industrie papetière	41
2.2.1. La cellulose.....	42
2.2.2. Les hémicelluloses	43
2.2.3. La lignine.....	44
2.3. L'altération de la biomasse et de la matière cellulosique.....	45
2.3.1. Biomasse et dégradation bactérienne	45
2.3.2. Dégradation aérobie.....	47
2.3.3. Dégradation anaérobie.....	48
2.3.3.1. Hydrolyse.....	48
2.3.3.2. Acidogenèse	49
2.3.3.3. Acétogenèse	49
2.3.3.4. Méthanogenèse.....	50
2.3.4. Les Acides Gras Volatils (AGV)	50
2.3.4.1. La production des AGV	51
2.3.4.2. Structure des AGV	51
2.3.4.3. Facteurs influençant la production des AGV.....	52
Conclusion de la Partie I.....	53
Partie II. Méthodes de caractérisation et d'analyse.....	55
Chapitre 1. Caractérisation des paramètres physico-chimiques et céramiques	57
1.1. Caractérisation physico-chimique des matières premières : phases argileuses, boues de papeterie et mélanges recomposés.....	57
1.1.1. Taux d'humidité.....	57
1.1.2. Préparation des échantillons par broyage.....	57
1.1.3. Composition des échantillons	57
1.1.3.1. Pertes au feu	57
1.1.3.2. Composition chimique.....	58
1.1.3.3. Détermination de l'indice Kappa des boues de papeterie	58
1.1.3.4. Caractérisation morphologique des fibres présentes dans les boues de papier	59
1.1.3.5. Estimation de la distribution granulométrique des boues de papier	59
1.1.4. Comportement thermique (DSC/ATG).....	59
1.1.5. Spectroscopie FT-IR.....	60
1.1.6. Diffraction aux Rayons X (DRX)	60
1.1.7. Analyse granulométrique des argiles	60
1.1.8. Capacité de reprise d'humidité.....	60

1.2. Caractérisation céramique des mélanges recomposés.....	61
1.2.1. Façonnage des éprouvettes de laboratoire	61
1.2.2. Séchage et cuisson des éprouvettes.....	61
1.2.2.1. Protocole de séchage.....	61
1.2.2.2. Protocole de cuisson	62
1.2.2.3. Retraits de séchage et de cuisson	62
1.2.2.4. Courbe de séchage et courbe de diffusivité	62
1.2.3. Caractérisation des éprouvettes	63
1.2.3.1. Densité apparente	63
1.2.3.2. Module d'élasticité	64
1.2.3.3. Estimation du taux de porosité par absorption d'eau sous vide.....	64
1.2.3.4. Essai de résistance mécanique par flexion	65
Chapitre 2. Caractérisation de l'évolution des boues de papeterie	67
2.1. Évolution des boues de papeterie	67
2.1.1. Évolution des boues de papier lors d'un stockage en laboratoire	67
2.1.2. Vieillissement accéléré en réacteur	67
2.1.3. Vieillissement accéléré en flacons individuels.....	68
2.2. Analyses des suspensions de boues de papeterie.....	69
2.2.1. Analyse physico-chimique des suspensions de boues de papier	69
2.2.2. Séparation des matières en suspension de la phase aqueuse dans les suspensions de boues de papier	69
2.2.3. Analyses de la charge organique des surnageants de boues de papier	69
2.2.3.1. Dosage des acides organiques (TOA) par test colorimétrique Nanocolor.....	69
2.2.3.2. Dosage de la Demande Chimique en Oxygène (DCO).....	70
2.2.4. Analyse chromatographique pour la détection et la quantification des AGV.....	70
2.2.4.1. Appareillage, protocole d'analyse et produits utilisés.....	70
2.2.4.2. Extractions des étalons et des échantillons en phase organique	71
2.2.4.3. Quantification des composés par étalonnage interne.....	71
Partie III. Expertise des boues de papeterie et compréhension des phénomènes d'évolution.....	73
Chapitre 1. Analyse des boues de papeterie	75
1.1. Sélection des boues de papeterie étudiées.....	75
1.2. Caractérisation et détermination de la composition des boues de papier.....	76
1.3. Distribution granulométrique des boues de papier et analyse morphologique des fibres	80

1.4. Possibilités d'évolution des boues de papier	82
Chapitre 2. Comportement des boues de papeterie face au vieillissement.....	83
2.1. Analyse de la variabilité des stocks de boues de papier : état des lieux sur site de production	83
2.1.1. Conditions de stockage des boues de papier et prélèvements d'échantillons.....	84
2.1.2. Analyse des prélèvements de boues de papier	85
2.2. Évolution des boues de papier lors d'un stockage en laboratoire	88
2.3. Vieillissement accéléré des boues de papeterie en laboratoire	90
2.3.1. Vieillissement accéléré des boues de papier en réacteur	90
2.3.2. Vieillissement accéléré des boues de papier en flacons individuels.....	93
2.3.3. Identification et quantification des composés organiques par GC-MS.....	97
2.3.3.1. Détection et identification des composés organiques.....	97
2.3.3.2. Développement de la méthode d'étalonnage interne utilisée pour la quantification des composés	98
2.3.3.3. Quantification des composés dans les échantillons de boues de papier	100
2.4. Compréhension et origine des différences de comportement des boues de papier face au vieillissement	103
Conclusion de la Partie III.....	106
Partie IV. Étude de la criticité des caractéristiques des boues de papier sur le comportement des produits céramiques.....	107
Chapitre 1. Impact des AGV et des boues de papeterie sur les propriétés céramiques	109
1.1. Incorporation d'échantillons industriels de boues de papeterie en phase argileuse .	110
1.1.1. Élaboration des mélanges recomposés à partir d'échantillons industriels de boues de papeterie.....	110
1.1.2. Aspects de surface et analyses des efflorescences des mélanges recomposés à partir d'échantillons industriels de boues de papeterie	111
1.2. Incorporation de sels d'Acides Gras Volatils en phase argileuse	113
1.2.1. Élaboration des mélanges recomposés argile/sels d'AGV	113
1.2.2. Caractérisation physico-chimique et céramique des mélanges recomposés argile/sels d'AGV	114
1.2.3. Aspects de surface et analyses des efflorescences des mélanges recomposés argile/sels d'AGV	115
1.3. Incorporation de boues de papeterie à différents taux d'AGV en phase argileuse	117
1.3.1. Élaboration des mélanges recomposés porosés à différents taux d'AGV	117

1.3.2. Caractérisation physico-chimique et céramique des mélanges recomposés porosés à différents taux d'AGV	118
1.3.3. Aspects de surface des mélanges recomposés porosés à différents taux d'AGV	121
1.4. Étude des propriétés de diffusivité issues des mesures de séchage.....	122
1.5. Conclusions et détermination d'une valeur seuil du taux d'AGV	124
Chapitre 2. Analyse de cas industriels : Mise en cause des AGV.....	127
2.1. Identification des composés responsables de l'apparition d'altérations à la surface de briques sèches défectueuses : campagne industrielle n°1	127
2.2. Quantification des AGV sur des échantillons défectueux « sorties filières » : campagne industrielle n°2	129
2.2.1. Produits analysés et prélèvements d'échantillons en sortie d'extrusion.....	129
2.2.2. Analyses des prélèvements	130
2.3. Mise en évidence de l'hétérogénéité des taux d'AGV sur des briques sèches défectueuses : campagne industrielle n°3.....	132
2.3.1. Produits analysés et prélèvements d'échantillons	132
2.3.2. Analyses des prélèvements	132
2.3.3. Analyses complémentaires par GC-MS.....	134
2.4. Conclusion.....	135
Chapitre 3. Distribution des AGV en phase argileuse	137
3.1. Migration des AGV lors d'un séchage différencié d'éprouvettes de laboratoire.....	137
3.1.1. Élaboration du mélange recomposé étudié et protocole de séchage	137
3.1.2. Analyses des échantillons	138
3.2. Diffusion des AGV dans des échantillons pavés céramiques.....	140
3.2.1. Élaboration des mélanges recomposés et protocole de prélèvement et d'analyse des échantillons.....	140
3.2.2. Caractérisation des mélanges recomposés.....	141
3.2.3. Analyses des prélèvements et évolution du taux d'AGV	142
3.3. Conclusions.....	145
Conclusions de la Partie IV	147
Partie V. Recherche des moyens de contrôle de la dégradation : modification des conditions de stockage	149
Chapitre 1. Moyens de contrôle de la dégradation	151
Chapitre 2. Impact de la modification du pH du milieu sur la dégradation des boues de papier.....	153
2.1. Protocole et échantillons étudiés	153
2.2. Suivi des paramètres au cours du temps.....	154

2.3. Conclusion.....	156
Chapitre 3. Impact de la température de stockage sur la dégradation des boues de papier.....	157
3.1. Protocole, échantillons et mélanges étudiés.....	157
3.2. Caractérisation des boues de papier et des mélanges recomposés	157
3.3. Aspects et analyses de surface des mélanges recomposés	160
3.4. Conclusions.....	161
Chapitre 4. Paramètres supplémentaires pouvant conduire à l'inhibition de la dégradation des boues de papier.....	163
Bilan et perspectives	165
Conclusion générale	175
Annexes.....	177
Annexe A : Informations complémentaires sur l'industrie papetière	179
Annexe B : Analyses spectroscopiques par FTIR-ATR.....	187
Annexe C : Analyses thermiques par DSC/ATG	191
Annexe D : Étude de l'incorporation en phase argileuse d'échantillons de boues de papeterie prélevés sur site industriel.....	195
Bibliographie	199

Liste des figures

Figure I.1 : Exemples de matériaux de construction en terre cuite produits par l'entreprise Wienerberger (briques de structure, tuiles, briques de façade).....	25
Figure I.2 : Procédé de fabrication industrielle de briques de terre cuite [4].....	26
Figure I.3 : Évolution de la structure du mélange au cours du séchage [5].....	27
Figure I.4 : Représentation schématique d'un four tunnel [5].....	28
Figure I.5 : Structure cristallographique des couches tétraédrique (a) et octaédrique (b) des feuillets d'argile [5].....	29
Figure I.6 : Empilement des couches dans les types d'argile 1:1 (a) et 1:2 (b) [5].....	29
Figure I.7 : Formation des argiles selon les conditions d'environnement [5].....	30
Figure I.8 : Structures cristallographiques de la kaolinite (a), de l'illite (b) et de la smectite (c) [7].....	30
Figure I.9 : Aspects après séchage de boues de papier de diverses origines utilisées sur les sites de production Wienerberger.....	33
Figure I.10 : Évolution de l'humidité relative d'un mélange argileux pur et d'un mélange porosé au cours du séchage (données issues des travaux de thèse).....	34
Figure I.11 : Taux d'absorption d'eau sous vide de mélanges argileux purs et mélanges porosés (données issues des travaux de thèse).....	35
Figure I.12 : Analyses thermiques par DSC/ATG d'un mélange argileux pur et de deux mélanges porosés (données issues des travaux de thèse).....	35
Figure I.13 : Observation de casse et de fissuration sur des produits industriels.....	36
Figure I.14 : Observation d'efflorescences et de blanchiment sur des produits industriels.....	36
Figure I.15 : Aspects de boues de papier altérées.....	37
Figure I.16 : Mise en évidence de composés particuliers à la surface de produits industriels efflorés, d'après Schlagmann-Poroton [17].....	38
Figure I.17 : Principaux types de produits fabriqués par l'industrie papetière.....	39
Figure I.18 : Structuration d'une fibre de bois [22].....	42
Figure I.19 : Structures (a) de l'acide poly-galacturonique, (b) de rhamnose cyclique, (c) d'une chaîne de pectines [24].....	42
Figure I.20 : Structure de la cellulose (d'après [24]).....	43
Figure I.21 : Liaisons hydrogène entre différentes chaînes de cellulose (d'après [24]).....	43
Figure I.22 : Cellulose : de la macromolécule à la fibre [26].....	43
Figure I.23 : Exemple de structure d'une hémicellulose [27].....	44
Figure I.24 : Structures des monomères entrant dans la composition de lignine.....	44
Figure I.25 : Exemple de structure de lignine [34].....	45
Figure I.26 : Schéma représentatif de la voie de dégradation aérobie, d'après [41].....	47
Figure I.27 : Schéma représentatif de la digestion anaérobie ou méthanisation de la matière organique, d'après [54].....	49
Figure I.28 : Structure des acides gras volatils.....	52
Figure II.1 : Procédé de fabrication d'échantillons céramiques en laboratoire.....	61
Figure II.2 : Courbe de séchage selon Bigot (d'après [5]).....	63
Figure II.3 : Courbe de diffusivité.....	63
Figure II.4 : Représentation de l'analyse vibratoire pour la détermination du module d'élasticité de l'éprouvette.....	64
Figure II.5 : Représentation des essais de flexion 3 points utilisés pour la caractérisation des échantillons céramiques cuits.....	65
Figure II.6 : Schématisation du montage effectué pour le vieillissement accéléré des boues de papier en réacteur.....	68

Figure II.7 : Photographie des échantillons de boues de papier placés en étuve pour le vieillissement accéléré des boues de papier en flacons individuels	68
Figure III.1 : Aspects caractéristiques des boues de papier K, N et P (humides à réception).....	76
Figure III.2 : Analyse thermique par DSC (--) et ATG (- -) d'un échantillon séché et broyé de boues de papier K.....	77
Figure III.3 : Analyse thermique par DSC (--) et ATG (- -) d'un échantillon séché et broyé de boues de papier N.....	77
Figure III.4 : Analyse thermique par DSC (--) et ATG (- -) d'un échantillon séché et broyé de boues de papier P	78
Figure III.5 : Proportions granulométriques massiques des trois boues de papier, déterminées par tamisage en voie humide.....	80
Figure III.6 : Proportions des fibres des trois boues de papier, en fonction de leur longueur, déterminées par analyse morphologique <i>MorFi</i>	81
Figure III.7 : Photographies des stocks de boues de papier en box abrité (a) ou en extérieur (b) sur site de production	84
Figure III.8 : Stockage des boues de papier sur site industriel lors de l'état des lieux	84
Figure III.9 : Détermination de la température (a), du taux d'humidité (b), de la teneur en fibres (c) et en carbonate de calcium (d) par PAF et du taux d'acides organiques totaux (e) des différents échantillons prélevés dans les stocks industriels de boues de papier	86
Figure III.10 : Évolution de la teneur en cellulose (déterminée par analyse DSC/ATG) de différents échantillons de boues de papier K, N et P stockés en laboratoire.....	89
Figure III.11 : Suivi au cours du temps du pH et de la conductivité ionique des prélèvements de suspension (a) et des taux de TOA et DCO des surnageants (b) lors du vieillissement des boues de papier K+N en réacteur R1-KN.....	91
Figure III.12 : Suivi au cours du temps du pH et de la conductivité ionique des prélèvements de suspension (a) et des taux d'acides organiques totaux (TOA) des surnageants (b) lors du vieillissement des boues de papier K en réacteur R2-K.....	92
Figure III.13 : Suivi au cours du temps du pH et de la conductivité ionique des prélèvements de suspension (a) et des taux de TOA et DCO des surnageants (b) lors du vieillissement des boues de papier K en réacteur R3-K.....	92
Figure III.14 : Suivi au cours du temps du pH et de la conductivité ionique des suspensions lors du vieillissement en flacons individuels des boues de papier K (a), N (b) et P (c)	94
Figure III.15 : Suivi au cours du temps du taux d'acides organiques TAO (a) et de la DCO (b) des surnageants lors du vieillissement en flacons individuels des boues de papier K, N et P.....	95
Figure III.16 : Évolution de la teneur en cellulose (a), en autres fibres (b) et en carbonate de calcium (c) au cours du vieillissement en flacons des boues de papier K, N et P, déterminées par analyses thermiques DSC/ATG.....	96
Figure III.17 : Chromatogramme obtenu par analyse GC-MS d'un échantillon de boues de papier P vieilles en flacons.....	97
Figure III.18 : Évolution au cours du temps de la concentration en mg/g des 7 AGV détectés par GC-MS (mode SIM) dans les échantillons lors du vieillissement en flacons des boues de papier K (a), N (b) et P (c).....	100
Figure III.19 : Évolution au cours du temps de la concentration en acide acétique (a), acide propionique (b) et acide butyrique (c) des échantillons de vieillissement en flacons des boues de papier K, N et P.....	101
Figure III.20 : Évolution de la concentration totale en AGV au cours du vieillissement en flacons des boues de papier K (a), N (b) et P (c) déterminée par analyse GC-MS ou par dosage colorimétrique TOA.....	102
Figure III.21 : Diffractogrammes des trois boues de papier K, N et P et de cellulose cristalline analysées par DRX.....	104
Figure III.22 : Proportions des fibres, déterminées par analyse morphologique, avant et après vieillissement en flacons des boues de papier K (a), N (b) et P (c).....	104

Figure IV.1 : Aspects de surface des éprouvettes de laboratoire des différents mélanges recomposés porosés de la campagne n°1 après séchage (a) et après cuisson (b)	111
Figure IV.2 : Spectres FTIR-ATR des mélanges recomposés porosés de la campagne n°1, obtenus par analyse de surface des éprouvettes sèches	112
Figure IV.3 : Sels d'AGV utilisés pour l'incorporation en phase argileuse DUR-RM lors de la campagne n°2 : (a) acétate de calcium, (b) propionate de calcium et (c) butyrate de sodium	113
Figure IV.4 : Courbes de diffusivité des différents mélanges recomposés argile/sels d'AGV de la campagne n°2	115
Figure IV.5 : Aspects de surface des éprouvettes de laboratoire des différents mélanges recomposés argile/sels d'AGV de la campagne n°2 après séchage (a) et après cuisson (b)	116
Figure IV.6 : Spectres FTIR-ATR des mélanges recomposés argile/sels d'AGV de la campagne n°2, obtenus par analyse de surface des éprouvettes sèches	116
Figure IV.7 : Courbes de diffusivité des différents mélanges recomposés porosés de la campagne de production n°3 (gamme de barrettages à taux d'AGV progressif)	120
Figure IV.8 : Aspects de surface des éprouvettes de laboratoire des différents mélanges recomposés porosés de la gamme de barrettage de la campagne de production n°3 après séchage (a) et après cuisson (b).....	121
Figure IV.9 : Coefficients de diffusivité des mélanges recomposés des campagnes n°1 (incorporation d'échantillons industriels de boues de papier), n°2 (incorporation de sels d'AGV) et n°3 (incorporation contrôlée de boues de papier P et K) en fonction de leur taux d'AGV (exprimé en mg/g MR).....	122
Figure IV.10 : Phénomènes indésirables (efflorescences - impact sur le séchage par diminution du coefficient de diffusivité) observés sur les mélanges porosés de la campagne n°3, en fonction du taux d'AGV des boues de papeterie incorporées.....	124
Figure IV.11 : Photographies des briques sèches problématiques présentant des altérations de surface hétérogènes.....	128
Figure IV.12 : Spectres FTIR-ATR des prélèvements effectués sur la brique sèche DUR.B1	128
Figure IV.13 : Spectres FTIR-ATR des prélèvements effectués sur la brique sèche DUR.B2	128
Figure IV.14 : Spectres FTIR-ATR des prélèvements effectués sur la brique sèche DUR.B3	128
Figure IV.15 : Localisation des prélèvements effectués sur les sorties filières saines (ACH.S) ou défectueux (ACH.Pb), sur les faces ou au cœur des produits, au milieu ou aux extrémités des produits	130
Figure IV.16 : Taux d'AGV de sorties filières saines (ACH.S.1 et ACH.S.2) ou défectueux (ACH.Pb.1 et ACH.Pb.2) en fonction de la localisation du prélèvement.....	130
Figure IV.17 : Aspects de surface d'échantillons cuits de sorties filières saines (a) et problématiques (b) prélevés en différents points sur les produits.....	131
Figure IV.18 : Schématisation des prélèvements effectués sur les briques problématiques (PDV.B1 à PDV.B4), en surface, au cœur ou aux extrémités des produits.....	132
Figure IV.19 : Taux d'AGV de briques problématiques en fonction de la localisation du prélèvement.....	133
Figure IV.20 : Proportions des différents AGV détectés et quantifiés par GC-MS dans les prélèvements en surface des briques PDV.B1, PDV.B3 et PDV.B4.....	134
Figure IV.21 : Photographie d'une éprouvette céramique humide préparée pour un séchage différencié	138
Figure IV.22 : Aspects de surface sec (a) et cuit (b) des éprouvettes de laboratoire ayant subi un séchage différencié.....	138
Figure IV.23 : Spectres FTIR-ATR des différentes zones des éprouvettes de laboratoire après séchage différencié	139
Figure IV.24 : Schématisation des prélèvements effectués sur les pavés céramiques en 4 points : Extrémité-Surface (E.S), Extrémité-Centre (E.C), Cœur-Surface (C.S) et Cœur-Centre (C.C).....	140
Figure IV.25 : Évolution du taux d'humidité en chaque point de prélèvement pour le mélange M+AGV en fonction du temps de séchage	143

Figure IV.26 : Évolution du taux d'humidité en chaque point de prélèvement pour le mélange M+K+AGV en fonction du temps de séchage	143
Figure IV.27 : Évolution du taux d'humidité en chaque point de prélèvement pour le mélange M+P+AGV en fonction du temps de séchage.....	143
Figure IV.28 : Évolution du taux d'AGV en chaque point de prélèvement pour le mélange M+AGV en fonction du temps de séchage	144
Figure IV.29 : Évolution du taux d'AGV en chaque point de prélèvement pour le mélange M+K+AGV en fonction du temps de séchage	144
Figure IV.30 : Évolution du taux d'AGV en chaque point de prélèvement pour le mélange M+P+AGV en fonction du temps de séchage	144
Figure V.1 : Paramètres industriels d'utilisation des boues de papeterie jouant sur la dégradation anaérobie de la cellulose.....	151
Figure V.2 : Suivi du pH (a) et du taux d'AGV (b) des suspensions de boues de papier K lors d'un vieillissement en flacons individuels après modification initiale du pH.....	154
Figure V.3 : Suivi du pH (a) et du taux d'AGV (b) des suspensions de boues de papier N lors d'un vieillissement en flacons individuels après modification initiale du pH.....	155
Figure V.4 : Suivi du pH (a) et du taux d'AGV (b) des suspensions de boues de papier P lors d'un vieillissement en flacons individuels après modification initiale du pH.....	155
Figure V.5 : Courbes de diffusivité des différents mélanges recomposés avec boues de papier stockées à basse ou haute température	159
Figure V.6 : Aspects de surface des éprouvettes de laboratoire des mélanges recomposés avec boues de papier stockées à basse ou haute température après séchage (a) et après cuisson (b)	160
Figure V.7 : Spectres FTIR-ATR des mélanges recomposés avec boues de papier stockées à basse ou haute température, obtenus par analyse de surface des éprouvettes sèches	161
Figure VI.1 : Connaissances acquises sur la dégradation des boues de papeterie	167
Figure VI.2 : Connaissances acquises sur l'apparition des phénomènes indésirables.....	168
Figure VI.3 : Taux d'AGV mesurés sur les boues de papeterie lors de leur livraison sur site de production (toutes origines confondues)	169
Figure VI.4 : Connaissance des caractéristiques et analyses des différents stocks de boues de papier sur site de production	171
Figure VI.5 : Paramètres à prendre en compte pour la sélection de nouveaux fournisseurs de boues de papeterie.....	173
Figure 0.1 : Vue en coupe d'un tronc d'arbre [123].....	179
Figure 0.2 : Paroi d'une fibre cellulosique [124].....	180
Figure 0.3 : Obtention de pâte à papier à partir de matières végétales (d'après [125]).....	180
Figure 0.4 : Obtention de pâte à papier à partir de matières recyclées (d'après [125]).....	181
Figure 0.5: Phases d'obtention de pâte à papier recyclée, (d'après [126]).....	184
Figure 0.6 : Les différentes composantes d'une machine à papier [126]	185
Figure 0.7 : Spectres FTIR-ATR des composés purs et matières premières.....	187
Figure 0.8 : Spectres FTIR-ATR des boues de papier.....	188
Figure 0.9 : Spectres FTIR-ATR des sels d'AGV	189
Figure 0.10 : Analyse thermique DSC/ATG de la phase argileuse.....	191
Figure 0.11 : Analyses thermiques DSC/ATG de diverses boues de papeterie	192
Figure 0.12 : Analyses thermiques DSC/ATG des sels d'AGV acétate de calcium, propionate de calcium et butyrate de sodium	193
Figure 0.13 : Courbes de diffusivité des mélanges recomposés porosés de la campagne de production n°1.....	197

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Quantités de boues générées selon le procédé papetier employé ou selon le type de papier produit [21]	40
Tableau III.1 : Composition des trois boues de papier étudiées, déterminée par PAF, XRF, analyse thermique DSC/ATG ou protocole normé.....	79
Tableau III.2 : Identification des différents prélèvements effectués sur les stocks de boues de papier sur site industriel	85
Tableau III.3 : Temps de rétention respectifs et caractéristiques des différents composés de type AGV détectés par analyse GC-MS des échantillons de boues de papier vieilles en flacons.....	98
Tableau III.4 : Composition des solutions étalons utilisées pour l'étalonnage interne des analyses GC-MS.....	98
Tableau III.5 : Coefficients de réponse relatifs des 7 AGV étudiés par rapport à l'étalon interne (acide 2-éthylbutyrique) utilisés pour la quantification des échantillons par analyse GC-MS.....	99
Tableau IV.1 : Boues de papier sélectionnées parmi les échantillons analysés prélevés sur site industriel pour la réalisation des mélanges recomposés de la campagne n°1	110
Tableau IV.2 : Caractéristiques physico-chimiques et céramiques des mélanges recomposés de la campagne n°2 sans ou avec incorporation de sels d'AGV (M+Ac, M+Pr, M+But) en phase argileuse.....	114
Tableau IV.3 : Proportions de boues de papier P et K mélangées pour la réalisation de la gamme de barretage de la campagne n°3	118
Tableau IV.4 : Caractéristiques physico-chimiques et céramiques des mélanges recomposés porosés de la campagne de production n°3 (gamme de barretages à taux d'AGV progressif)	119
Tableau IV.5 : Comparaison de la composition des boues K utilisées pour la réalisation des mélanges recomposés porosés avec la composition caractéristique des boues provenant de la papeterie K	123
Tableau IV.6 : Caractéristiques des boues de papier et des mélanges recomposés pour l'étude de la diffusion des AGV	141
Tableau V.1 : Modification des valeurs de pH des suspensions aqueuses des boues de papier K, N et P ...	153
Tableau V.2 : Caractéristiques des boues de papier N avant (BP.N.i) et après stockage à basse (BP.N.T5) ou haute température (BP.N.T30).....	158
Tableau V.3 : Caractéristiques physico-chimiques et céramiques des mélanges recomposés à partir de boues de papier N stockées à basse ou haute température	159
Tableau 0.1 : Caractéristiques physico-chimiques et céramiques des mélanges recomposés porosés de la campagne de production n°1	196

Liste des abréviations

% Hum : Taux d'humidité

% M.A. : % Moisture Absorption – Reprise d'humidité

AGV : Acides Gras Volatils

BP : Boues de Papier / Boues de Papeterie

CO : Couche Octaédrique

CT : Couche Tétraédrique

CTMP : Procédé Chimico-Thermo-Mécanique

DCO : Demande Chimique en Oxygène

DRX : Diffraction aux Rayons X

DSC/ATG : Calorimétrie Différentielle à Balayage / Analyse Thermo-Gravimétrique

FTIR-ATR : Spectroscopie Infra-Rouge à Transformation de Fourier – Réflexion Totale Atténuée

GC-MS : Chromatographie Gazeuse à Spectrométrie de Masse

MR : Mélange argileux recomposé

PAF : Perte au Feu

TOA : Acides Organiques Totaux

TMP : Procédé Thermo-Mécanique

XRF : Fluorescence à Rayons X

Introduction générale

Wienerberger est un groupe industriel autrichien, leader mondial dans la fabrication de briques et tuiles en terre cuite. Dans chacune de ses 4 usines de production de briques de terre cuite localisées en France, des agents porosants, dont des résidus de l'industrie papetière, sont utilisés en proportions définies dans les mélanges de fabrication des briques. Leur incorporation a plusieurs objectifs comme l'optimisation du séchage des briques, la création de porosité dans les produits cuits optimisant la résistance thermique des briques ainsi qu'un apport énergétique non négligeable au cours de la cuisson des briques, permettant d'abaisser la consommation en gaz des fours industriels. Cette incorporation s'inscrit également dans un processus d'économie circulaire permettant notamment de valoriser les déchets de l'industrie papetière [1], [2].

Des durées de stockage variables peuvent avoir lieu entre la production des boues dans les papeteries et leur utilisation dans les usines, pendant lesquelles des phénomènes de dégradation peuvent se produire. Lorsque les briqueteries utilisent dans leurs mélanges industriels des boues de papeterie présentant un état de dégradation avancé, une augmentation du taux de rebut est observée, principalement du fait de la casse et de la présence de fissures après le séchage des briques. Il est également remarqué un changement de l'aspect des briques, qui blanchissent après cuisson en raison de la présence d'efflorescences de séchage. Ces épisodes indésirables présentent un enjeu important pour l'entreprise Wienerberger au niveau de leur production industrielle.

De nombreuses études ont déjà été réalisées sur l'effet de l'incorporation d'agents porosants au sein de mélanges argileux utilisés pour l'élaboration de matériaux de construction en terre cuite [3]–[5], en particulier sur les modifications apportées aux briques sèches et cuites lorsque des résidus et boues de papeterie sont ajoutés aux mélanges. En revanche, si certaines études évoquent des phénomènes de blanchiment et/ou d'efflorescences apparues à la surface des briques [3], aucune ne porte ni sur l'étude et l'identification des substances ou des conditions responsables de l'apparition de tels phénomènes, ni sur l'impact de la dégradation et du vieillissement des boues de papier sur les propriétés céramiques des briques de terre cuite.

Dans ce contexte, une collaboration a été établie entre l'entreprise Wienerberger et l'institut UTINAM à travers une convention de thèse CIFRE, avec un partage du temps de travail équivalent entre l'entreprise (50 %) et le laboratoire de recherche universitaire (50 %). Cette thèse aura pour but de répondre aux problématiques industrielles constituant un enjeu très important pour l'entreprise Wienerberger. Il sera ainsi nécessaire de comprendre les phénomènes conduisant à l'apparition des défauts et leurs origines afin d'appréhender la maîtrise du procédé de fabrication de briques de terre cuite.

Ce manuscrit de thèse sera organisé en cinq parties.

La première partie présentera un état de l'art des matériaux de construction en terre cuite ainsi que le contexte et la problématique de la thèse. Pour cela, un premier chapitre sera consacré à la fabrication des produits de terre cuite via la présentation du procédé de fabrication et l'origine des matières premières utilisées. Nous parlerons ensuite de l'amélioration des propriétés des produits céramiques via l'incorporation d'agents porosants dans les briques de structure notamment par l'utilisation de boues de papeterie, ce qui constitue l'axe de recherche et la problématique de la thèse. Nous nous intéresserons alors dans un deuxième chapitre à l'origine de ces boues de papeteries, leur composition et leur dégradabilité.

La deuxième partie détaillera les méthodes de caractérisation et d'analyse utilisées tout au long de l'étude.

La troisième partie sera consacrée à l'étude des boues de papeterie utilisées sur sites industriels et à la compréhension des phénomènes d'évolution de celles-ci. La sélection de différentes boues de papeterie ainsi que leur expertise seront présentées dans le premier chapitre tandis que l'étude de leur comportement face au vieillissement sera réalisée dans le deuxième chapitre.

Puis, nous étudierons, au cours de la quatrième partie, la criticité de l'incorporation des boues de papier sur le comportement des produits céramiques. Trois axes de recherche seront alors étudiés. Le premier chapitre sera consacré à l'étude de l'impact de la présence des composés Acides Gras Volatils sur les propriétés céramiques des échantillons. La mise en cause des AGV sur la problématique industrielle sera ensuite réalisée au cours du second chapitre avant d'étudier la diffusion de ces composés en phase argileuse dans un troisième chapitre.

Enfin, la cinquième partie sera consacrée à la recherche de moyens d'actions applicables à l'échelle industrielle via la modification des conditions de stockage des boues de papier.

Un bilan des connaissances acquises ainsi que les perspectives envisagées, notamment au niveau de la gestion des stocks de boues de papier, seront présentées en conclusion de ce travail.

Partie I. État de l'art des
matériaux de construction
en terre cuite – Contexte et
problématique du sujet

Chapitre 1. Fabrication des matériaux de construction en terre cuite

Obtenus par la cuisson de terres argileuses, les matériaux de terre cuite sont l'un des plus anciens matériaux de construction. Utilisés depuis l'Antiquité, ces matériaux se sont adaptés à l'évolution des constructions, des techniques utilisées et de leurs impératifs. Leur procédé d'obtention a énormément évolué au cours des deux derniers siècles pour devenir un procédé technique, efficace, issu d'un développement continu qui permet de répondre aux demandes et exigences actuelles du bâtiment et de la construction.

Grâce aux caractéristiques de ces matériaux, les produits de terre cuite sont utilisés majoritairement pour l'élaboration de tuiles, de briques de structure et de briques apparentes (Fig.I.1), domaine industriel de l'entreprise Wienerberger, partenaire de la thèse. Premier briquetier mondial et premier tuilier européen, le groupe Wienerberger est présent en France avec 8 sites de production (5 briqueteries dont une spécialisée dans les briques de parement et 3 tuileries).



Figure I.1 : Exemples de matériaux de construction en terre cuite produits par l'entreprise Wienerberger (briques de structure, tuiles, briques de façade)

1.1. Étapes de fabrication des produits en terre cuite

Les matériaux de construction en terre cuite sont obtenus à partir de roches argileuses contenant au moins 50 % de minéraux argileux. La composition minéralogique et chimique des roches argileuses aura une influence sur les propriétés du mélange (propriété de plasticité, de cohésion) et sur le procédé de fabrication des produits (séchage, cuisson).

Les différentes usines du groupe Wienerberger France utilisent un procédé similaire de fabrication des produits de terre cuite [6], comprenant de nombreuses étapes successives décrites ci-après et présentées sur la Figure I.2.

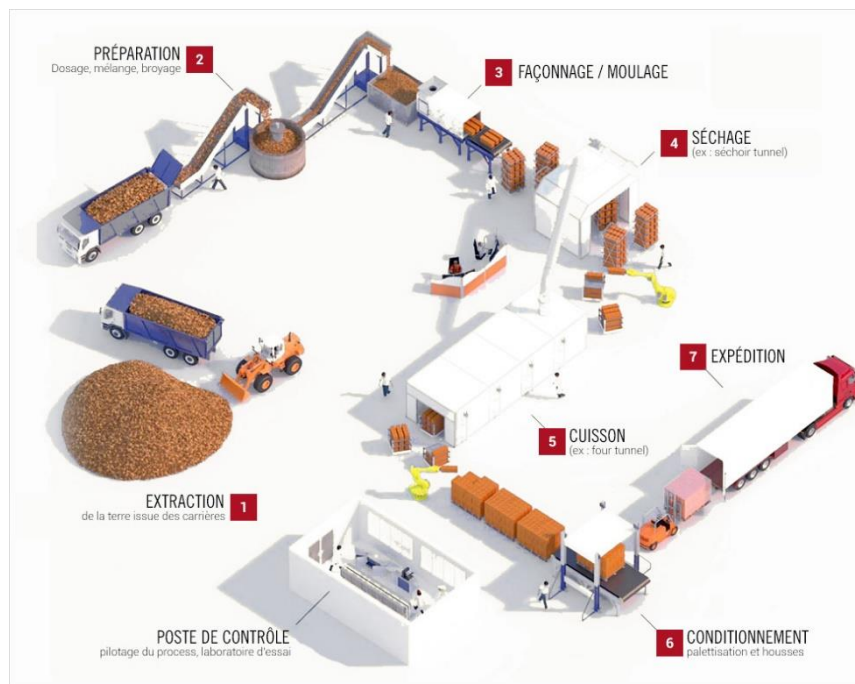


Figure I.2 : Procédé de fabrication industrielle de briques de terre cuite [6]

1.1.1. Extraction des matières premières

Les argiles, matières premières utilisées pour la fabrication des produits de terre cuite, doivent tout d'abord être extraites des carrières puis transportées sur les sites de production où elles seront stockées en attendant leur utilisation. Généralement, les extractions se font par campagne annuelle permettant de réaliser un stock de matières premières correspondant à la production de l'année à venir.

1.1.2. Préparation de la pâte

La deuxième étape de fabrication consiste en la préparation de pâte à partir des matières premières. Il s'agira dans un premier temps d'éliminer les éventuelles impuretés, de laminer et de doser les argiles et autres ajouts éventuels afin d'obtenir un mélange homogène à la granulométrie souhaitée.

On utilisera ainsi successivement différents équipements permettant de laminer et concasser la matière (broyeur à meules, broyeur à cylindres, cylindres lamineurs), de doser et de mélanger les différents composants (distributeurs doseurs) puis d'homogénéiser les mélanges obtenus (malaxage). Les mélanges pourront être humidifiés partiellement puis stockés avant leur utilisation en production (procédé d'enfossage). De l'eau sera alors ajoutée *a posteriori* (mélangeur ou sous forme de vapeur) afin d'obtenir une pâte dont l'humidité de façonnage sera optimale en fonction de la plasticité désirée.

1.1.3. Façonnage

Les mélanges argileux plastiques obtenus peuvent alors être façonnés et mis en forme selon différents procédés en fonction du type de produit fabriqué. L'étape de façonnage a essentiellement deux rôles. Elle permet dans un premier temps de donner une cohésion suffisante à la pâte préparée (optimisation de l'humidité pour l'amélioration de la plasticité, désaération de la pâte par mise sous vide) puis dans un second temps de donner la forme souhaitée aux produits façonnés.

Parmi les produits de terre cuite, deux procédés principaux sont utilisés. La production de tuiles se fait par pressage et moulage de la pâte extrudée pour lui octroyer la forme souhaitée, tandis que les briques de structure sont obtenues par extrusion de la pâte argileuse à travers une filière, leur procurant ainsi les formes et dimensions souhaitées.

1.1.4. Séchage

Le séchage est une étape délicate et importante dans la production de matériaux de construction en terre cuite. Après la mise en forme des produits ayant lieu avec une humidité d'environ 20 % à 30 % (par rapport au poids sec), l'eau de façonnage doit être retirée du mélange afin de réduire l'humidité résiduelle des produits avant d'être soumis à la cuisson (1 % à 2 % en fin de séchage).

L'eau contenue dans les mélanges est éliminée selon deux phénomènes : évaporation de l'eau en surface et diffusion de l'eau de l'intérieur vers l'extérieur du produit. L'élimination de l'eau provoque des changements microstructuraux au sein des mélanges (Fig.1.3, [7]) avec notamment un rapprochement des particules argileuses provoquant un retrait du matériau (perte de l'eau colloïdale, schémas A et B Fig.1.3) puis une consolidation et prise de cohésion des échantillons (perte de l'eau d'interposition, schémas C et D, Fig.1.3).

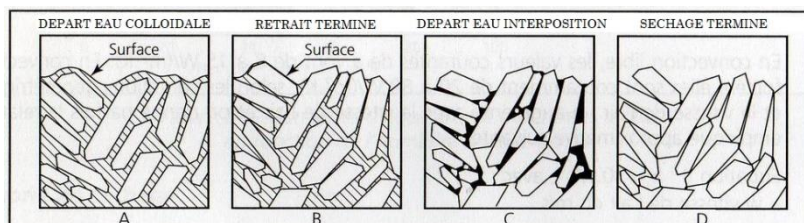


Figure I.3 : Évolution de la structure du mélange au cours du séchage [7]

Le séchage, première étape de consolidation des produits, doit être lent et progressif. Un séchage trop rapide ou irrégulier favorise l'apparition de fissures et des différences de retraits dans le produit suite à l'évaporation brutale de l'eau et la formation de forts gradients d'humidité, et au rapprochement des particules à l'origine de la création de contraintes internes importantes.

À l'échelle industrielle, le séchage est réalisé le plus souvent en séchoir tunnel continu avec contrôle de la température et de l'humidité tout au long du processus (à partir d'une humidité relative importante à basse température jusqu'à une humidité relative faible à une température d'environ 100°C). Le procédé de séchage varie selon l'usine et le type de produits élaborés. Les produits façonnés sont généralement empilés sur des wagonnets se déplaçant dans un séchoir tunnel pour une durée pouvant aller de 12h à 48h. Le séchage peut être réalisé par un système de ventilation utilisant la chaleur résiduelle du four.

1.1.5. Cuisson

Les produits séchés doivent ensuite être cuits à haute température (autour de 900°C à 1000°C selon les mélanges et les produits façonnés) afin d'obtenir les caractéristiques céramiques attendues suite aux transformations physico-chimiques ayant lieu durant cette étape (élimination des matières organiques, déshydroxylation par perte de l'eau de constitution des argiles, décarbonatation dans le cas de mélanges calcaires, changement de phase des minéraux argileux).

En production, la cuisson est réalisée dans des fours tunnels (Fig.I.4, [7]) où les produits secs, empilés sur des wagonnets, traversent les différentes zones du four (préchauffage, cuisson et refroidissement) au cours d'une cuisson dynamique qui peut durer plusieurs heures (de 20h à 50h en fonction du type de produits). Le chauffage des fours tunnels est réalisé à l'aide de brûleurs à gaz permettant de mettre à la bonne température les différentes zones de cuisson du four.

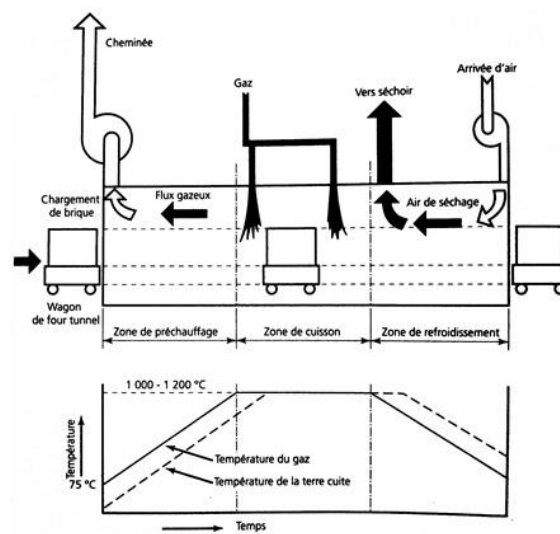


Figure I.4 : Représentation schématique d'un four tunnel [7]

1.1.6. Contrôle, traitements de finition et conditionnement des produits

Après cuisson, des analyses et contrôles qualités sont effectués sur les produits. Des post-traitements éventuels peuvent également être réalisés sur les produits tels que la rectification des briques, afin de contrôler leurs dimensions.

Les produits cuits sont ensuite conditionnés (palettisation et housage), stockés puis expédiés.

1.2. Matières premières

Les matières premières utilisées dans la fabrication de produits en terre cuite sont des terres renfermant une forte proportion d'argile, ce qui leur confère une bonne aptitude au façonnage et de bonnes propriétés mécaniques après cuisson. Ces terres argileuses pourront être très différentes selon les carrières d'où elles sont extraites.

1.2.1. Structure cristallographique de l'argile

Selon le dictionnaire de géologie [8], les argiles sont des « matériaux sédimentaires de la couche superficielle de l'écorce terrestre, obtenues par dégradation physique et altération par l'hydrolyse des minéraux des roches éruptives et magmatiques (granites et basaltes) sous l'action physique et chimique des eaux de surface. Ces résidus détritiques sont déplacés par voie glaciaire, fluviale ou éolienne et se déposent dans les bassins de sédimentation. ».

Les argiles sont des roches silicatées en forme de feuillets, phyllosilicates d'alumine hydratés. Elles sont constituées de silicium, d'aluminium, d'oxygène et d'ions hydroxyles.

Ces feuillets sont assemblés selon deux couches de structures cristallographiques différentes [7] :

- Une couche tétraédrique (couche CT, Fig.I.5a) constituée de tétraèdres formés par 4 atomes d'oxygène et un atome de silicium placé au centre, correspondant à l'anion orthosilicate. La couche a la formule suivante : $n(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$. Son épaisseur est de 3 Å.
- Une couche octaédrique (couche CO, Fig.I.5b), constituée d'octaèdres de gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ formés par 6 hydroxyles OH^- et un ion aluminium au centre. Son épaisseur est de 4 Å.

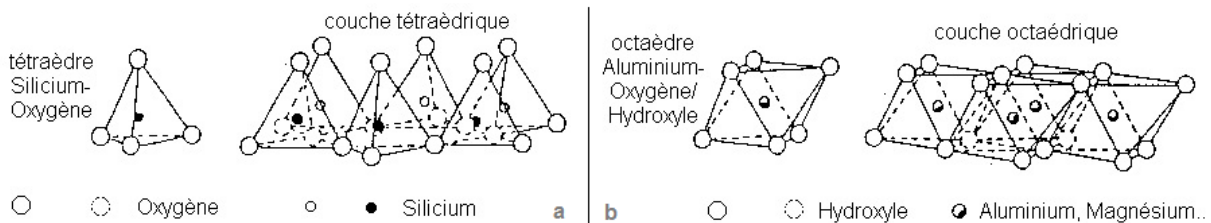


Figure I.5 : Structure cristallographique des couches tétraédrique (a) et octaédrique (b) des feuillets d'argile [7]

Les argiles sont donc des empilements de ces deux types de couches, qui se lient en feuillets par intégration des ions oxygène libres des sommets de la couche CT dans des ions hydroxyles de la surface inférieure de la couche CO.

2 types d'empilements de couches, et donc de feuillets, existent [7] :

- Type CO-CT : associant deux couches gibbsite/silice (argile de type 1:1, Fig.I.6a)
- Type CT-CO-CT : associant trois couches silice/gibbsite/silice (argile de type 1:2, Fig.I.6b).

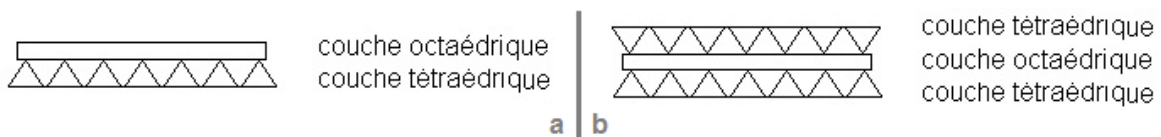


Figure I.6 : Empilement des couches dans les types d'argile 1:1 (a) et 1:2 (b) [7]

Les feuillets sont séparés par un espace interfoliaire vide ou contenant des cations K^+ , Na^+ ou Ca^{2+} hydratés ou non. Afin de conserver l'électroneutralité du matériau, des ions intermédiaires peuvent être adsorbés dans l'espace interfoliaire. Une unité structurale d'argile est constituée du feuillet et de son espace interfoliaire. Selon le type d'argile, les unités auront une épaisseur typique différente (de 7 à 31 Å).

1.2.2. Minéraux argileux

Selon les conditions d'environnement, le type d'argile formée peut être différent. Il existe plus de 80 minéraux argileux selon leurs conditions de formation (en fonction de la roche mère initiale, de la topographie du terrain et du climat) (Fig.1.7, [7]).

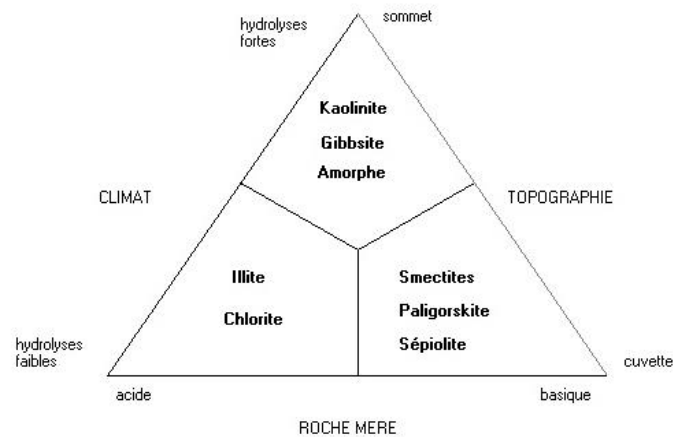


Figure I.7 : Formation des argiles selon les conditions d'environnement [7]

Parmi ces multiples minéraux d'argiles, on trouve trois variétés principales : kaolinite, illite et smectite.

➤ *Kaolinite*

Ce minéral, $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, est composé de deux couches CT-CO [9] dont l'espace interfoliaire est vide (Fig.1.8a). L'épaisseur de l'unité structurale est de 7,2 Å. Les feuillets sont liés par liaisons hydrogène et la structure de cette argile est stable, l'eau ne s'adsorbe qu'autour des particules.

La kaolinite a une forte teneur en alumine (46%) et présente de bonnes propriétés de plasticité, un faible retrait au séchage et à la cuisson. Elle demande une température élevée de cuisson et est assez réfractaire (forte résistance aux hautes températures) après cuisson.

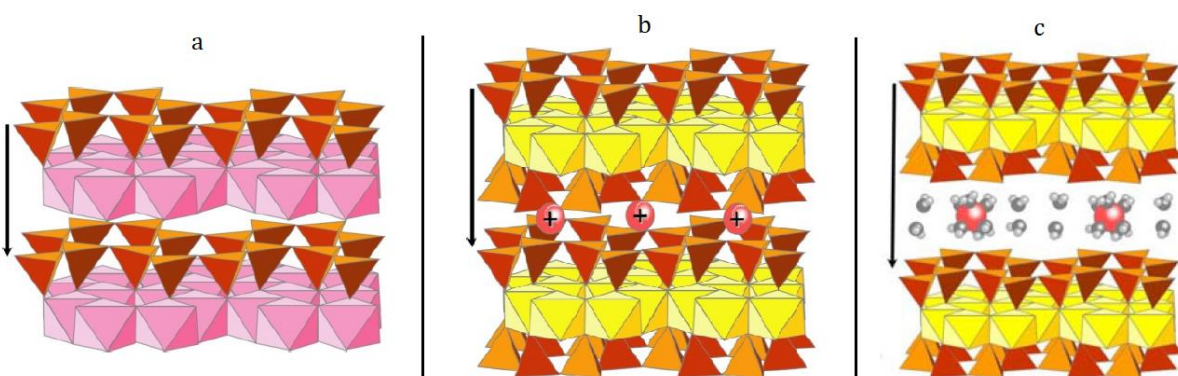


Figure I.8 : Structures cristallographiques de la kaolinite (a), de l'illite (b) et de la smectite (c) [9]

➤ **Illite**

Ce minéral, $K_xAl_2[Si_{4-x}Al_xO_{10}](OH)_2 \cdot yH_2O$, est composé de trois couches CT-CO-CT (Fig.I.8b). Des ions K^{2+} sont adsorbés dans l'espace interfoliaire pour compenser le déséquilibre des charges [9]. L'épaisseur de l'unité structurale est de 10 Å. Ce minéral apporte de la plasticité, il s'agit du type d'argile le plus répandu et le plus utilisé dans la terre cuite.

➤ **Smectite**

Ce minéral, dont la variété naturelle la plus connue est la montmorillonite (ou bentonite) $M_x^+[(Al_{2-x}Mg_x)Si_4O_{10}(OH)_2]^{-x} \cdot nH_2O$, est composé de couches CT-CO-CT (Fig.I.8c) avec des teneurs variables en Ca, Na, Al, Fe et Mg [9]. Les interchangeabilités d'ions (Mg^{2+} , Fe^{3+}), les compensations par des ions faiblement liés (Ca^{2+} , Na^+ , K^+) ainsi que leur capacité à fixer l'eau dans l'espace interfoliaire sont importantes.

En fonction de la présence d'eau, l'espace réticulaire est donc variable entre 10 et 21 Å. Les smectites ont donc des propriétés particulières de plasticité, de grandes capacités d'absorption d'eau, et par conséquent des retraites et des gonflements pouvant être importants.

1.3. Incorporation d'agents porosants dans les briques de structure

La porosité est une propriété physique et un paramètre fondamental de la terre cuite. Elle se définit comme la structure lacunaire d'un corps solide comportant de nombreux pores (canaux microscopiques existants au sein d'une matière solide compacte). Elle représente le volume occupé par les pores par rapport au volume total du corps.

La porosité peut être ouverte (les pores tubulaires, de section circulaire ou plus ou moins aplatis) ou fermée (pores sphériques ou ayant une forme de disque). De façon générale, les produits de terre cuite présentent principalement une porosité ouverte et une faible porosité fermée.

La porosité est un facteur primordial influençant la conductivité thermique des produits, ce qui permettra d'améliorer la résistance thermique des matériaux de construction en terre cuite. Cette propriété est particulièrement étudiée par les fabricants [7]. En effet, il est possible de réaliser des briques de terre cuite remplissant à la fois les fonctions de structure, mais aussi d'isolation thermique d'un mur.

La conductivité thermique caractérise la facilité de transfert de chaleur dans le matériau selon l'équation de Fourier (I.1) :

$$\Phi = \lambda * S * \frac{dT}{dx} \quad (I.1)$$

avec : ϕ : flux thermique du matériau (W)
 λ : conductivité thermique (W/mK)
 S : Section (en m^2) des deux surfaces parallèles du matériau d'épaisseur x
 et dT/dx : gradient thermique (K/m)

Ainsi, dans le but d'obtenir une résistance thermique élevée, permettant d'améliorer l'isolation thermique des produits, ceux-ci doivent présenter une conductivité thermique λ minimale (équation (I.2)) :

$$R = \frac{e}{\lambda} \quad (\text{I.2})$$

avec : R : résistance thermique du matériau ($m^2 \cdot K/W$)
 λ : conductivité thermique du matériau ($W/m \cdot K$)
et e : épaisseur du matériau (m)

Afin de diminuer la conductivité thermique du produit fini, il est intéressant d'agir sur la porosité. En effet, pour un mélange donné, la conductivité thermique du produit est liée à sa porosité [10], [11]. Pour cela, des agents porosants peuvent être incorporés dans le mélange d'argiles avant cuisson. L'addition de ces matériaux entraîne la création de pores au sein des produits diminuant leur conductivité thermique [12]–[14].

Différents types d'ajout existent pour augmenter la porosité [7], [13]–[15] :

- Ajout de composés minéraux : utilisation de calcaires et carbonates
- Ajout de composés déjà poreux, inertes et stables thermiquement : utilisation d'argile poreuse
- Ajout de composés organiques se décomposant, brûlant et dégageant du CO_2 au cours de la cuisson : utilisation de sciure et écorces de bois, déchets organiques (résidus de papier, boues de papeterie, boues de station d'épuration), déchets végétaux, polystyrène expansé...

La nature des additifs utilisés et leurs quantités ont un impact direct sur les propriétés physiques des produits. Augmenter la porosité permettra de diminuer la conductivité thermique du produit et donc d'augmenter la résistance thermique du mur formé par les briques, l'air inséré dans les pores jouant le rôle d'isolant. En revanche, la quantité maximale d'agents porosants ajoutés dans les mélanges est limitée par la diminution des propriétés mécaniques des produits [12]–[16], baisse associée à la modification de la composition et de la microstructure de la brique suite à la création de pores. De plus, dans le cas d'additifs organiques, une trop forte concentration de porosants pourra entraîner des difficultés au niveau du contrôle de la cuisson des briques dans le four avec un risque d'emballement [7] dû à un pouvoir combustible des mélanges très haut et proche de la quantité d'énergie nécessaire à leur cuisson.

Selon le type de matériaux de terre cuite, on cherchera à obtenir des produits ayant une faible porosité (inférieure à 15% pour les tuiles) ou une forte porosité (supérieure à 20% pour les briques de structure).

1.4. L'utilisation de boues de papeterie comme agents porosants : effets et rôles de leur incorporation

Les mélanges utilisés sur les différents sites de production de l'entreprise Wienerberger sont définis en fonction du type de production.

L'incorporation d'agents porosants dans les mélanges argileux se fait au cours de leur préparation. Ces mélanges seront alors constitués de deux phases distinctes : une part minérale, caractérisée par une phase argileuse pure ou par un mélange dans la majorité des cas, et une part organique, composée d'agents porosants de différentes natures. Selon le site de production et les produits élaborés, les proportions de ces deux phases peuvent varier.

La part organique est le plus généralement constituée de boues de papier introduites dans des proportions pouvant varier entre 7 % et 15 % massique (en sec). Elles peuvent également être complétées par d'autres types de porosants organiques tels que des sciures de bois ou d'autres résidus végétaux et/ou céréaliers.

Les boues de papier sont des résidus et des déchets provenant de l'industrie papetière. En production, les boues de papeterie utilisées pour la fabrication des briques de structure proviennent de différents fournisseurs. Elles présentent donc des caractéristiques, comportements et aspects variés selon la papeterie d'origine, comme observé sur la Figure I.9.



Figure I.9 : Aspects après séchage de boues de papier de diverses origines utilisées sur les sites de production Wienerberger

Les boues de papier sont constituées de deux parties distinctes : une part organique fibreuse et une part minérale (composée majoritairement de calcaire) dont les proportions dépendent très fortement du type de papier produit, par exemple du carton recyclé, des papiers d'impression ou des produits sanitaires.

Ajoutées en tant qu'agent porosant, l'utilisation de boues de papeterie dans les mélanges industriels joue plusieurs rôles dans le procédé de fabrication et sur les propriétés des produits céramiques [3], [10], [16]–[18]. Leur incorporation aura notamment un impact sur le processus de séchage des produits et sur leur résistance thermique, et présentera un bénéfice énergétique pour la cuisson.

1.4.1. Optimisation du processus de séchage

Dans un premier temps, l'incorporation de boues de papeterie joue un rôle dans le processus de séchage des produits industriels puisque leur présence permet d'optimiser celui-ci.

Lorsque l'on étudie l'évolution de l'humidité relative, exprimant le taux d'humidité au temps t rapporté au taux d'humidité initial au temps t_0 du mélange façonné, au cours du séchage (Fig.I.10), on peut observer que l'élimination de l'eau de façonnage se fait de manière plus rapide sur le mélange argileux pur que sur le mélange porosé.

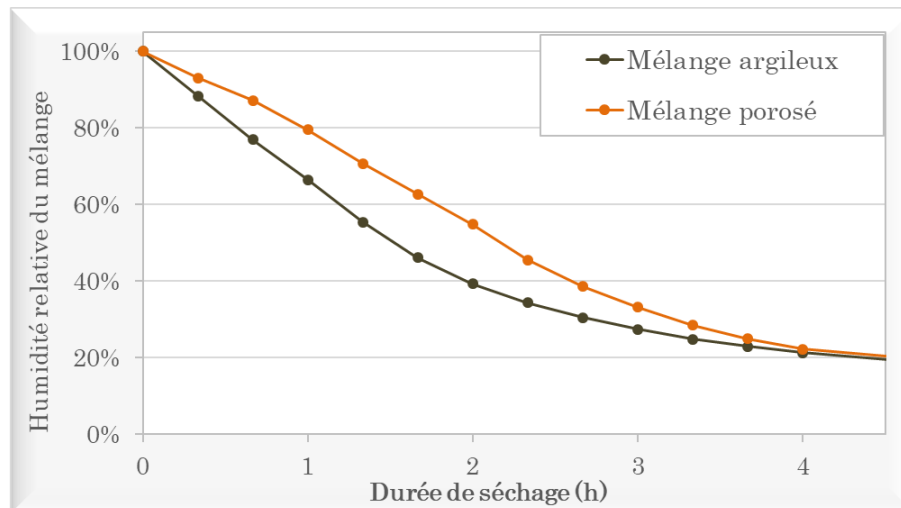


Figure I.10 : Évolution de l'humidité relative d'un mélange argileux pur et d'un mélange porosé au cours du séchage (données issues des travaux de thèse)

Grâce à leurs propriétés hydrophiles, les fibres végétales contenues dans les boues de papier agissent comme un régulateur d'humidité. Elles permettent de mieux retenir l'humidité au sein des produits, ralentissant ainsi l'élimination de l'eau de façonnage. Le séchage se fera alors de manière plus continue, régulière et uniforme en présence de fibres végétales.

1.4.2. Amélioration de la résistance thermique

Dans un second temps, la présence des boues de papeterie dans les mélanges industriels permet d'améliorer la résistance thermique des produits élaborés.

Lors de la phase de cuisson des produits céramiques, les fibres végétales contenues dans les boues de papier vont entrer en combustion et se décomposer, entraînant ainsi la création de pores dans la brique cuite. Des pores sont également formés suite à la décomposition du calcaire présent en proportion non négligeable dans la phase minérale des boues de papeterie. Les différences de porosité entre mélanges argileux purs et mélanges porosés peuvent être mises en évidence par la détermination du taux d'absorption d'eau sous vide (Fig.I.11, méthode décrite en Partie II, Chapitre 1). L'augmentation de la porosité dans les produits contenant les boues de papier entraîne une amélioration de la résistance thermique des briques par l'optimisation de la conductivité thermique. Les produits ainsi élaborés présentent de meilleures performances en isolation thermique [11], [14].

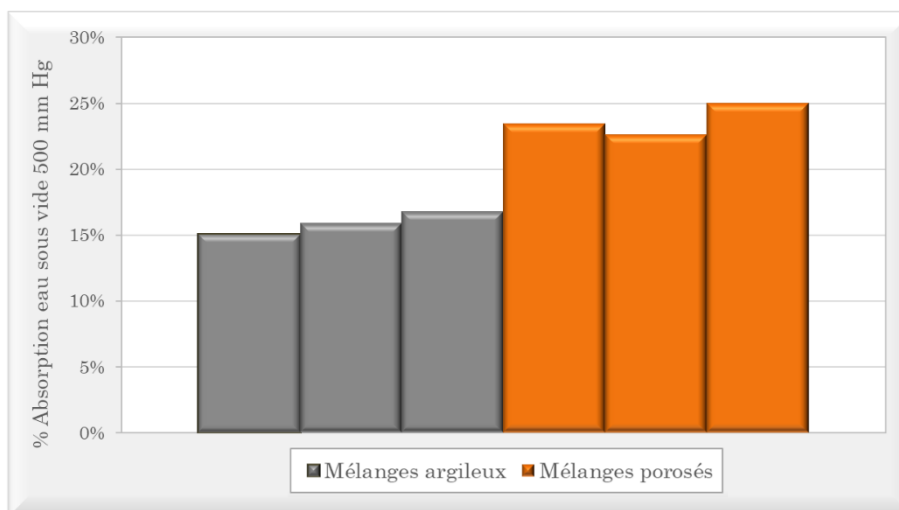


Figure I.11 : Taux d'absorption d'eau sous vide de mélanges argileux purs et mélanges porosés (données issues des travaux de thèse)

1.4.3. Bénéfice énergétique lors de la cuisson

Réalisée en four tunnel, la cuisson demande de grands besoins énergétiques afin d'atteindre les hautes températures, de 900°C à 1000°C, nécessaires à la transformation en céramique. La montée en température, effectuée à l'aide de brûleurs à gaz, nécessite donc une forte consommation engendrant des coûts importants de production.

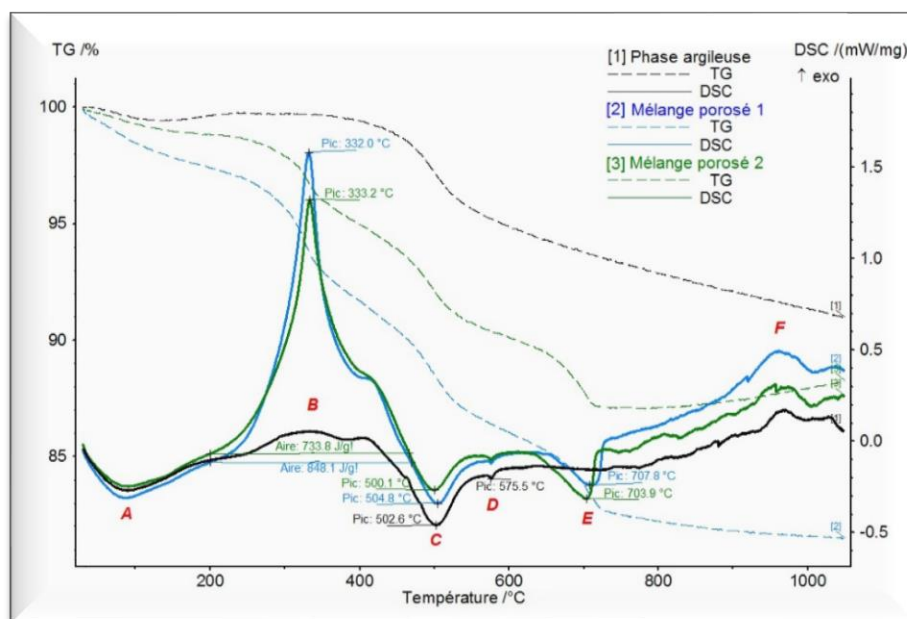


Figure I.12 : Analyses thermiques par DSC/ATG d'un mélange argileux pur et de deux mélanges porosés (données issues des travaux de thèse)

Lors de la montée en température au cours de la cuisson des produits, les fibres contenues dans les boues de papier du mélange vont subir une combustion dans la gamme de température allant de 250°C à 550°C environ (Figure I.12, pics B). Phénomène exothermique, cette combustion entraîne une libération de chaleur au sein du four tunnel industriel, bénéfique pour le bilan énergétique.

Les analyses thermiques réalisées par DSC/ATG (méthode et protocole décrits en Partie II, Chapitre 1) sur une phase argileuse pure et sur deux mélanges porosés (Fig.I.12) montrent que la présence de boues de papier dans les mélanges entraîne un dégagement de chaleur de l'ordre de 750 J/g à 850 J/g de matière. La présence des boues de papier dans les mélanges industriels induira alors un apport énergétique [7] permettant ainsi d'abaisser la consommation en gaz utilisé pour le chauffage.

1.5. Phénomènes industriels indésirables de nature aléatoire

Au niveau industriel, certaines difficultés peuvent apparaître lors de la production des briques de structure, avec notamment l'apparition de deux phénomènes de nature aléatoire au cours du processus de fabrication des produits.

Un premier phénomène peut être observé au cours du procédé de séchage et de cuisson. Il s'agit d'épisodes de fissurations et de casses importantes des produits (Fig.I.13) se produisant le plus généralement lors de la cuisson des briques. Ces phénomènes peuvent être dus à l'apparition de contraintes internes lors du séchage.



Figure I.13 : Observation de casse et de fissuration sur des produits industriels

Le second phénomène concerne la formation d'efflorescences et l'apparition de blanchiment en surface des briques, observables principalement après cuisson (Fig.I.14).

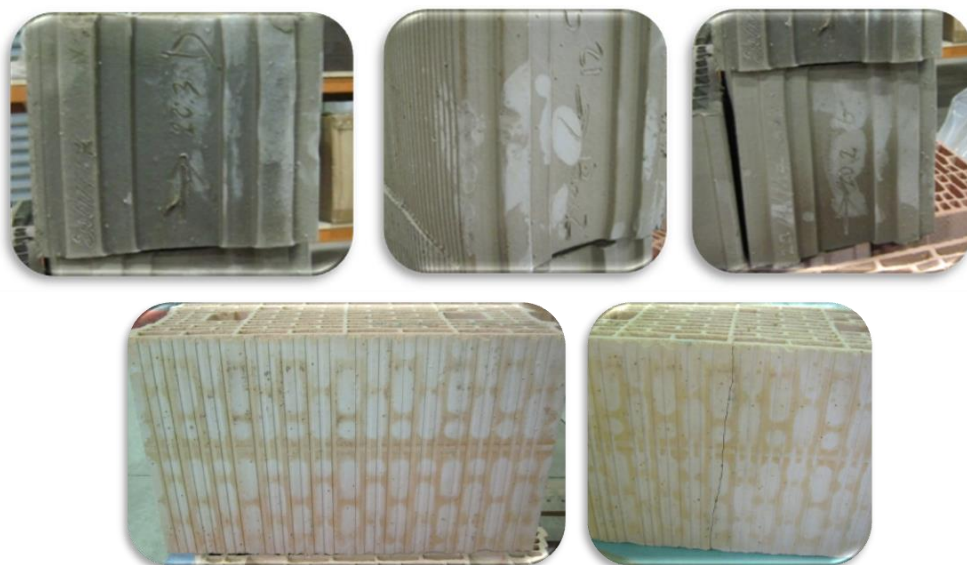


Figure I.14 : Observation d'efflorescences et de blanchiment sur des produits industriels

Si le phénomène de blanchiment est surtout problématique pour l'esthétique des produits finis, les épisodes de casse et fissuration représentent un enjeu important au niveau de la production industrielle, puisqu'ils induisent de forts taux de rebut et des quantités importantes de produits non utilisables.

1.6. Retour d'expérience en usine

Suite aux observations effectuées en usine, un lien a pu être établi entre les phénomènes problématiques et l'origine, la nature et l'âge des boues de papier incorporées lors de l'élaboration des produits. En effet, pour certains épisodes, des modifications avaient pu être relevées sur les boues de papier utilisées au niveau de leurs aspects et textures (Fig.I.15), accompagnées d'odeurs plus ou moins marquées selon leurs origines.



Figure I.15 : Aspects de boues de papier altérées

La durée de stockage des boues de papier semble en particulier avoir une forte influence sur ce qui s'apparente à une dégradation, puisque de nombreux épisodes problématiques ont eu lieu lors de reprises d'activité industrielle, suite à des arrêts de production annuels pour maintenance, au cours desquels les boues de papier ont connu des temps de stockage supérieurs aux conditions habituelles. Les boues de papeterie peuvent alors présenter une durée de stockage maximale allant jusqu'à 50 à 60 jours contre 7 à 10 jours en conditions usuelles de production.

Des phénomènes problématiques similaires ont également pu être observés sur d'autres sites de production du groupe Wienerberger. Ainsi, Schlagmann-Poroton, filiale allemande du groupe, a étudié et analysé [19], [20] des produits céramiques présentant des phénomènes d'efflorescences élaborés lors de certaines campagnes de production.

Des analyses de diffraction aux rayons X (DRX), effectuées sur des produits secs présentant des efflorescences à leur surface (Fig.I.16), ont permis de détecter la présence de composés supplémentaires non caractéristiques des mélanges argileux. Ces composés ont été identifiés comme des sels d'acétate de calcium [19].

Leurs études ont aussi démontré que ces composés pouvaient être détectés et quantifiés au sein des échantillons de boues de papier utilisées en production, avec des concentrations variées selon l'origine des boues [19], [20]. Les analyses ont également mis en évidence une évolution de la concentration en acétate de calcium dans les boues de papier au cours du temps [20] avec une augmentation progressive et favorisée en cas de conditions anaérobies [19].

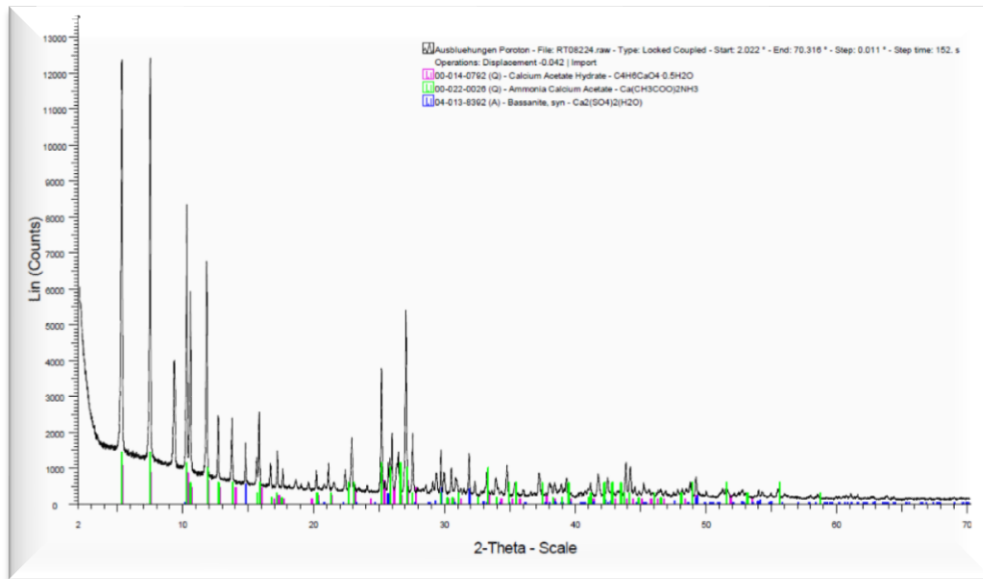


Figure I.16 : Mise en évidence de composés particuliers à la surface de produits industriels efflorés, d'après Schlagmann-Poroton [19]

Ces différents retours d'expérience, d'observations et d'analyses nous permettent d'envisager que l'apparition d'efflorescences problématiques en surface des produits est due à la présence de composés particuliers. Ces composés, formés dans les boues de papier au cours du temps selon des conditions particulières et favorables, peuvent également être responsables de l'apparition d'odeurs désagréables.

Chapitre 2. Origine et composition des boues de papeterie utilisées comme agents porosants

Les travaux de recherche de la thèse portant sur l'utilisation des boues de papeterie dans les matériaux céramiques de construction en terre cuite, nous présenterons dans ce chapitre des éléments bibliographiques utiles à la compréhension de l'origine, de la composition et de la variabilité de ces résidus industriels.

Afin de comprendre leur origine, nous nous intéresserons dans un premier temps aux procédés papetiers aboutissant à la formation des boues de papeterie et à la composition de celles-ci.

Les retours d'expérience des phénomènes industriels observés en briqueterie évoquant une évolution des boues de papeterie, nous nous intéresserons également dans un deuxième temps à l'altération des matières végétales présentes dans les résidus de papeterie.

2.1. Les résidus papetiers : boues et déchets de papeterie

Les produits fabriqués par l'industrie papetière peuvent être regroupés en trois secteurs principaux [21] ayant des usages et des propriétés différentes (Fig.I.17) :

- Papier à usage graphique : impression, écriture, presse
- Papier et carton d'emballage et de conditionnement : carton ondulé, carton plat, sac et papier d'emballage
- Papier d'hygiène et produits sanitaires : produits d'essuyage, mouchoirs, serviettes, couches et protections



Figure I.17 : Principaux types de produits fabriqués par l'industrie papetière

La fabrication du papier est décomposée en deux opérations distinctes : d'une part l'élaboration de la pâte à papier, puis d'autre part la transformation de la pâte à papier en feuilles. Ces procédés sont développés en Annexe A.

L'industrie papetière génère annuellement une quantité importante de sous-produits, déchets et boues de papeterie. La quantité de déchets papetiers générés est dépendante du type de papier produit, 70% des boues générées par l'industrie papetière sont issues de la production de papier recyclé.

En 2019, la production de papier en Europe était de 90 millions de tonnes dont 48,9 millions de tonnes de papier recyclé [22] et génèrait environ 11 millions de tonnes de déchets dont 7,7 millions de tonnes par la production de papier recyclé.

Les déchets produits par l'industrie papetière se décomposent en différents types de résidus :

- Boues d'épuration provenant du traitement des effluents (boues primaires, secondaires, boues biologiques),
- Déchets de recyclage : refus de recyclage et boues de désencrage
- Sous-produits végétaux (écorces, sciures de bois, cendres).

Ces résidus sont obtenus au cours des différentes étapes du procédé papetier : mise en pâte de la matière végétale ou recyclée, étape de désencrage et fabrication du papier.

Les caractéristiques, compositions et quantités des boues et déchets papetiers sont variables et directement liées au procédé papetier utilisé pour la fabrication de pâte à papier et au type de papier produit (Tableau I.1). Elles dépendent également du mode de traitement des effluents papetiers employé sur le site de production [23].

Masse de déchets générés par tonne de pâte séchée (kg/Adt)		
Procédé papetier	Pâte à papier recyclée	185
	Pâte chimico-thermomécanique (CTMP)	60
	Pâte chimique, procédé bisulfite / procédé Kraft	80 / 100
Type de papier produit	Papiers et cartons d'emballage	50-100
	Papier journal	170-190
	Papier d'impression, couché	450-550

Tableau I.1 : Quantités de boues générées selon le procédé papetier employé ou selon le type de papier produit [23]

Les eaux usées des usines doivent être traitées avant d'être rejetées dans l'environnement. Les traitements effectués ont pour but de réduire le taux de matières en suspension, la demande en oxygène et la toxicité des effluents. Les usines de pâte et papiers procèdent à différents traitements afin de respecter les normes environnementales : traitements primaires, secondaires et/ou biologiques.

Les boues de papeterie peuvent être séparées en deux classes en fonction de leurs origines. On distingue en effet les boues d'épuration et les boues de désencrage. Les premières sont issues du traitement des effluents au sein de l'usine de papeterie, tandis que les secondes sont générées lors de l'étape de désencrage effectuée lors de la préparation de pâte à papier recyclée. Ces deux types de déchets sont composés de matière organique et de matière minérale.

2.1.1. Boues d'épuration et boues biologiques

Les boues d'épuration sont générées suite au traitement des eaux et des effluents de la papeterie. Ce traitement, réalisé en plusieurs étapes, conduit à la formation de différents types de boues.

Il se forme dans un premier temps des boues dites primaires puisqu'elles résultent du traitement primaire des effluents. Il peut s'agir d'un traitement physique (sans ajout de réactif chimique) ou physico-chimique. Ce premier traitement correspond le plus souvent à un processus de sédimentation, coagulation et/ou flottation. Les boues primaires sont constituées de matière organique (fibres cellulosiques) et de manière minérale (calcium, talc, kaolin...) en proportions équivalentes.

Un traitement secondaire peut ensuite être effectué suite à l'épuration primaire des effluents. Il s'agit le plus souvent d'un traitement biologique consistant à dégrader les matières dissoutes par des micro-organismes présents naturellement dans les boues (matières organiques, acides gras et résineux, composés phénoliques...) ou ajoutés dans la station de traitement (bactéries). Différents systèmes de traitements biologiques existent : lagunes, lits bactériens, systèmes anaérobies... La teneur en matières minérales des boues biologiques est fonction des charges minérales utilisées pour la fabrication du papier.

Les boues biologiques étant généralement peu concentrées, elles sont le plus souvent mélangées aux boues primaires. La composition de ce mélange de boues peut aller de 35 à 75 % de matière organique et de 25 à 65 % de matière minérale.

2.1.2. Autres déchets

L'industrie papetière génère de nombreux autres types de déchets en supplément des boues d'épuration.

On distingue notamment pour les usines de pâte recyclée, des refus de recyclage constitués de plastiques, fibres, ferrailles (agrafes par exemple) qui sont séparés des fibres cellulosiques des produits récupérés. Lorsque la pâte à papier est obtenue à partir de matière végétale, des déchets d'écorces et de sciure peuvent être produits suite à la préparation de la matière végétale en pâte.

La production de pâte à papier chimique produit également des sous-produits et des déchets provenant de la cuisson, du lessivage et du blanchiment de la pâte fabriquée tels que liqueurs de cuisson, boues résiduelles, chaux et carbonate de calcium, refus d'extincteur...

Enfin, le processus de désencrage des produits recyclés forme des mousses par flottation où l'on retrouve des résidus de fibres, des encres et des charges minérales.

2.2. Composition des matières premières utilisées en industrie papetière

Les fibres végétales présentes dans les boues de papeterie sont constituées principalement de trois polymères organiques naturels issus du bois : cellulose, lignine et hémicelluloses. Cette matière lignocellulosique représente la plus grande majorité de la biomasse. La cellulose et les hémicelluloses sont des polymères de saccharides tandis que la lignine est un polymère constitué de différents monomères phénoliques.

La paroi des fibres végétales est composée de fibres de cellulose associées en micro-fibrilles formant un réseau grâce aux liaisons établies avec les hémicelluloses et la lignine (Fig.1.18).

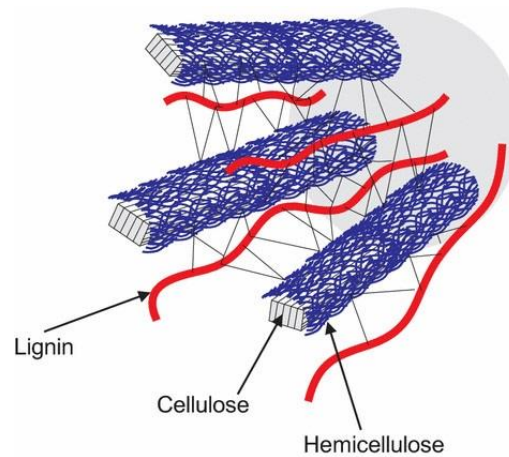


Figure I.18 : Structuration d'une fibre de bois [24]

La composition chimique de ces fibres peut varier selon la variété et l'espèce du végétal (plantes, bois résineux, bois feuillus) mais les proportions restent en moyenne de l'ordre de :

- 40 à 60% de cellulose,
- 20 à 40% d'hémicelluloses,
- 10 à 25% de lignine.

Un 4^{ème} composé peut également être retrouvé en plus faible quantité dans les fibres. Il s'agit de pectines. Ces polysaccharides sont formés d'une chaîne principale d'acides galacturoniques, intercalés par des molécules de rhamnose et reliés par des liaisons α -(1,4). Sur cette chaîne principale se trouvent des ramifications de type arabinane (oses à 5 carbones) ou galactane (oses à 6 carbones) (Fig.I.19). Les pectines sont essentiellement présentes dans la paroi primaire des végétaux. Grâce à l'établissement de liaisons avec les hémicelluloses et les celluloses, elles assurent la cohésion et le maintien des cellules entre elles [25].

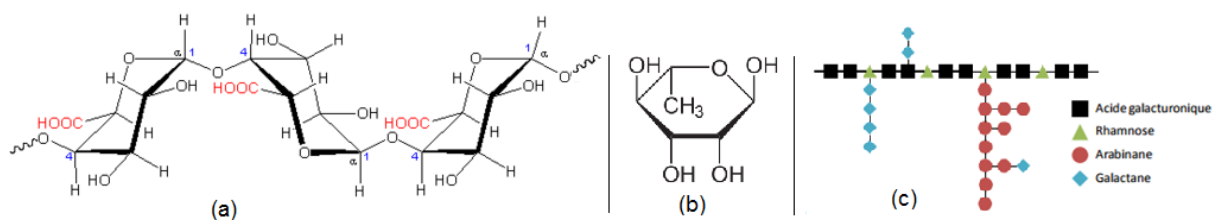


Figure I.19 : Structures (a) de l'acide poly-galacturonique, (b) de rhamnose cyclique, (c) d'une chaîne de pectines [26]

2.2.1. La cellulose

Molécule la plus abondante sur terre, la cellulose est le composant principal des parois des cellules végétales et du bois. Faisant partie de la classe des glucides, la cellulose est un homopolymère linéaire composé de molécules de D-anhydroglucopyranose cycliques reliées par des liaisons glycosidiques β -(1,4), dont le monomère est la cellobiose (2 cycles pyranoses) (Fig.I.20).

Grâce à l'établissement de liaisons hydrogène entre les molécules de différentes chaînes (Fig.I.21), les macromolécules de cellulose peuvent s'associer en micro-fibrilles, lesquelles s'associent ensuite en macro-fibrilles, puis en fibres formant ainsi les parois des cellules végétales (Fig.I.22). La cellulose présente une structure fibrillaire partiellement cristalline à l'état naturel [27].

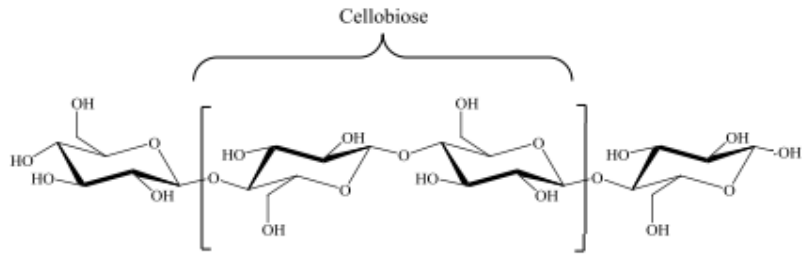


Figure I.20 : Structure de la cellulose (d'après [26])

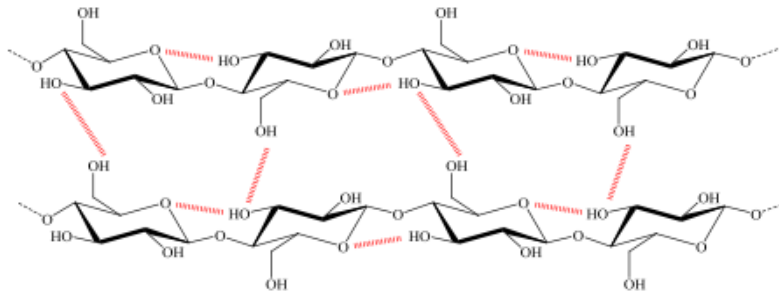


Figure I.21 : Liaisons hydrogène entre différentes chaînes de cellulose (d'après [26])

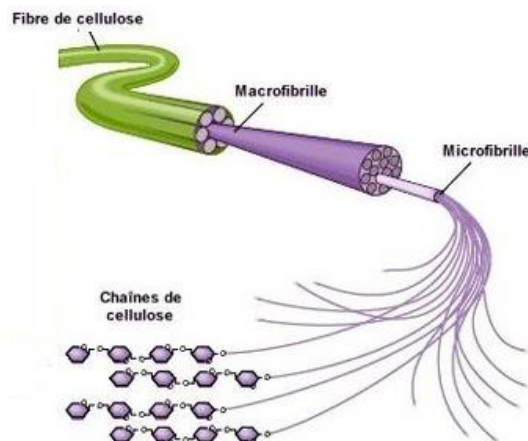


Figure I.22 : Cellulose : de la macromolécule à la fibre [28]

2.2.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses représentent la deuxième composante d'une paroi de végétaux. Ce sont des fibres hétéro-polysaccharidiques très variées pouvant présenter des unités structurales de type hexoses (ex : D-glucose, D-galactose, D-mannose) ou pentoses (D-xyloses, D-arabinoses).

Tout comme la cellulose, les monomères constituant les hémicelluloses sont liés par des liaisons glycosidiques β -(1,4). En revanche, si la cellulose est purement linéaire et de grand degré de polymérisation, les hémicelluloses peuvent être ramifiées et présenter un plus faible degré de polymérisation (Fig.I.23). Les compositions et structures des hémicelluloses varient selon leurs origines. En contractant des liaisons hydrogène avec les fibrilles de cellulose et les lignines, les hémicelluloses jouent un rôle de pontage entre les différents composants des fibres lignocellulosiques.

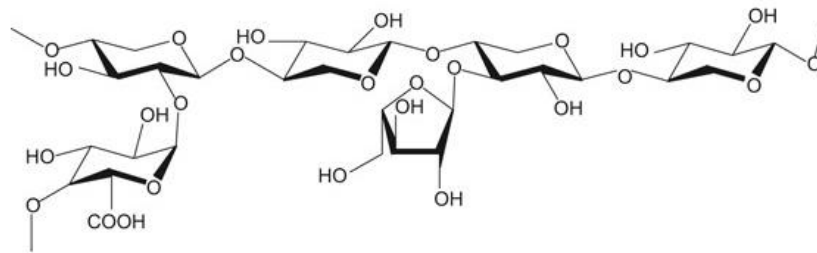


Figure I.23 : Exemple de structure d'une hémicellulose [29]

2.2.3. La lignine

Troisième constituant du bois et de la biomasse, la lignine constitue le polymère aromatique naturel le plus abondant constitué de trois monomères aromatiques différents :

- L'alcool coumarylique (Unité H),
- L'alcool coniférylique (Unité G),
- L'alcool sinapylique (Unité S).

Ces trois monomères de nature phénolique (monolignols) diffèrent selon leur degré de substitution par des groupements méthoxyles, respectivement 0, 1 ou 2 groupements pour les unités H, G et S (Fig.I.24).

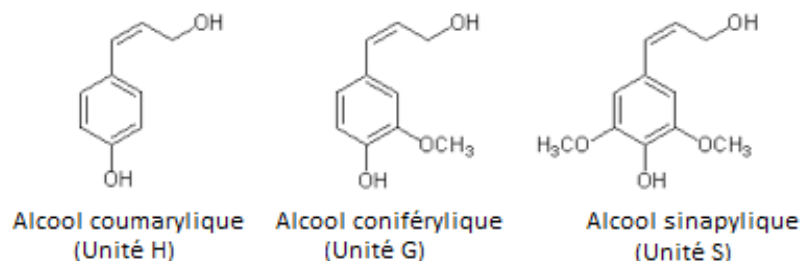


Figure I.24 : Structures des monomères entrant dans la composition de lignine

La fraction de chaque monomère et l'agencement structural obtenu par la polymérisation des trois monomères varient selon l'espèce ou l'origine du bois et de la matière végétale. Les conifères contiennent essentiellement des unités G ainsi qu'une faible quantité d'unités H. Les unités G et S sont trouvées en majorité dans les plantes et végétaux à fleurs tandis que les herbacées contiennent les trois unités G, H et S. Il n'existe donc pas de structure définie de la lignine et de l'agencement des trois unités au sein de celle-ci, on peut seulement donner des exemples de structure (Fig.I.25).

Constituant une matrice autour des fibres cellulosiques [24], [30], [31], une forte proportion en lignine confère aux parois des cellules une rigidité et une imperméabilité à l'eau (du fait de son hydrophobicité). Les lignines protègent ainsi les polysaccharides de la paroi cellulaire (cellulose, hémicellulose) de la dégradation microbienne en leur conférant une résistance à l'impact microbien et à la décomposition [32], [33]. En effet, la lignine empêche la pénétration d'enzymes destructrices dans les parois cellulaires permettant aux cellules de résister aux attaques microbiennes [24], [34], [35].

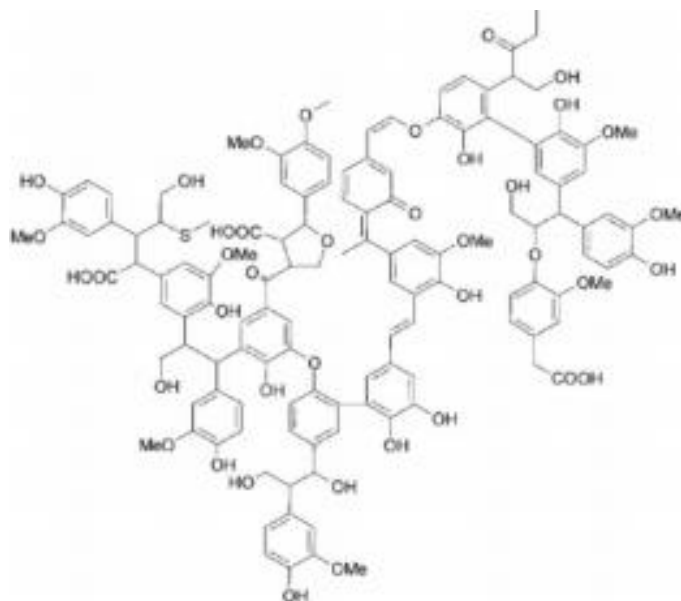


Figure I.25 : Exemple de structure de lignine [36]

2.3. L'altération de la biomasse et de la matière cellulosique

La biomasse correspond à l'ensemble de la matière organique d'origine végétale ou animale ainsi que les produits issus de leurs différentes transformations (tels que les déchets organiques).

Constituée majoritairement de carbone ($\approx 50\%$), d'oxygène ($\approx 40\%$) et d'hydrogène ($\approx 6\%$) – éléments constitutifs de la cellulose, hémicelluloses et lignine – la biomasse peut contenir également de la matière inorganique présente dans ses cendres et constituée de minéraux tels que potassium, sodium, calcium, magnésium, phosphore ou silicium [37], [38].

2.3.1. Biomasse et dégradation bactérienne

La dégradation de la biomasse lignocellulosique concerne principalement la matière cellulosique (cellulose et hémicelluloses, constituants majoritaires de la biomasse), la lignine étant le composé le plus stable thermo-chimiquement [32].

La dégradation de la matière cellulosique peut être représentée en deux étapes :

- Décomposition du polymère de la cellulose et des hémicelluloses en monomères glucidiques
- Dégradation des unités de glucose, hexose ou pentose.

De nombreux produits et sous-produits sont formés lors de cette dégradation et leur nature dépend des conditions et paramètres de décomposition et d'altération.

La dégradation de la biomasse est un processus de décomposition par action de bactéries et de micro-organismes [39], [40]. Dans le cas de boues papetières, cette dégradation intervient principalement sur la matière cellulosique (cellulose et hémicelluloses).

En fonction du type de métabolisme énergétique et de respiration employés, les bactéries impliquées dans la dégradation sont de groupes et de communautés différentes. Ces bactéries diffèrent également en fonction de la température du milieu de culture, de son pH et de l'oxygène disponible.

En fonction de la température du milieu, on distingue différents types de bactéries :

- *Hyper-thermophiles* : la température de croissance optimale de ce type de bactéries est supérieure à 80°C,
- *Thermophiles* : température de croissance comprise entre 45°C et 70°C,
- *Mésophiles* : température de croissance proche de celle du corps humain (autour de 35°C), plus globalement comprise entre 20°C et 40°C,
- *Psychrophiles* : température de croissance entre 0°C et 20°C avec un optimum autour de 10-15°C,
- *Psychrotrophes* : bactéries ayant une température de croissance proche des mésophiles et psychrophiles mais capables de survivre à des températures jusqu'à -5°C.

La valeur du pH du milieu modifie également le développement des bactéries :

- *Bactéries neutrophiles* : elles se développent dans un milieu de pH compris entre 5,5 et 8,5 avec un optimum autour de 7,
- *Bactéries alcalophiles ou basophiles* : développement à un pH alcalin supérieur à 8,
- *Bactéries acidophiles* : développement à un pH inférieur à 5.

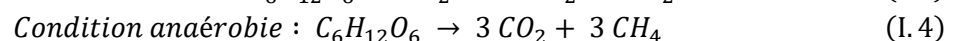
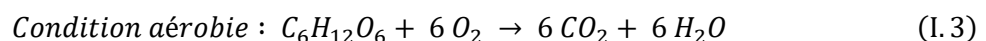
L'oxygénation du milieu est le troisième paramètre modifiant le type de bactéries développées :

- *Bactéries aérobies strictes* : elles se développent uniquement en présence d'oxygène, la source d'énergie utilisée est la respiration,
- *Bactéries micro-aérophiles* : développement avec oxygène, principalement lorsque la pression partielle en oxygène est inférieure à celle de l'air,
- *Bactéries aéro-anaérobies facultatives* : elles se développent avec ou sans oxygène, la source d'énergie est dans ce cas l'oxydation des substrats ainsi que la voie fermentaire,
- *Bactéries anaérobies strictes* : développement en absence totale d'oxygène, la source d'énergie est la fermentation.

Deux modes principaux de dégradation de la biomasse et de la matière cellulosique existent et se distinguent l'une de l'autre en fonction des conditions d'oxygénation du milieu (présence ou absence d'oxygène). Ces deux processus ont un métabolisme spécifique impliquant des communautés bactériennes différentes :

- Dégradation aérobie : Milieu avec présence d'oxygène, les micro-organismes impliqués sont de type aérobie strict. Production de gaz carbonique, d'eau et de chaleur.
- Dégradation anaérobie : Milieu en absence d'oxygène, les micro-organismes sont de type anaérobie strict ou anaérobie facultatif (l'oxygène sera consommé préférentiellement s'il est présent). Production de méthane et de gaz carbonique.

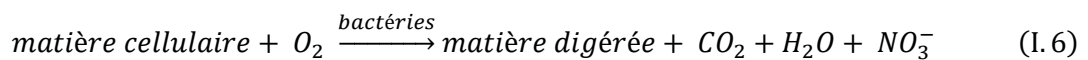
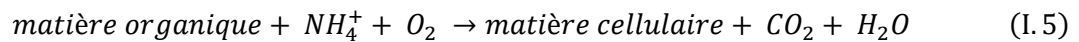
Les réactions globales de dégradation de la cellulose (polymère de glucose) dans ces deux conditions sont les suivantes [41] (I.3) et (I.4) :



2.3.2. Dégradation aérobie

En milieu naturel, une grande partie de la biomasse est dégradée en condition aérobie. Les couches superficielles du sol constituent en effet le plus vaste environnement aérobie de dégradation de la cellulose conduisant notamment à la formation d'humus. Le compostage est un exemple de respiration aérobie dans lequel de nombreux micro-organismes différents interviennent.

L'aérobiose est un processus de dégradation produisant du gaz carbonique CO_2 , de l'eau et dégageant de la chaleur. La dégradation aérobie est un processus constitué de deux phases [42] : oxydation directe de la matière biodégradable puis respiration endogène correspondant à l'oxydation de la matière cellulaire formée précédemment. Ce processus peut être illustré par les équations (I.5) et (I.6) :



Dans un premier temps, la matière organique est dégradée par l'action de micro-organismes aérobies. Une partie de cette source organique pourra être utilisée pour la synthèse de nouveaux micro-organismes conduisant à une augmentation de la biomasse (Fig.I.26).

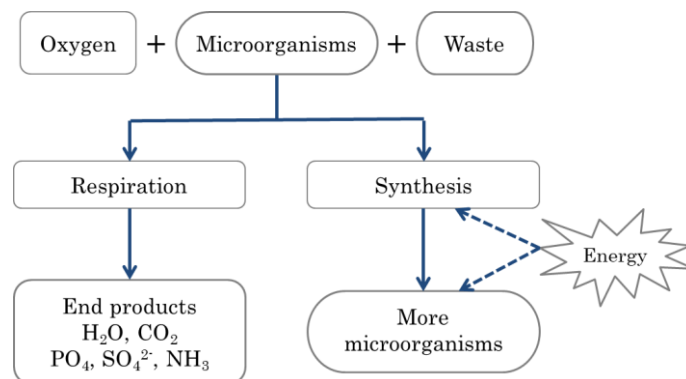


Figure I.26 : Schéma représentatif de la voie de dégradation aérobie, d'après [43]

La matière organique oxydée est à l'origine de la formation de dioxyde de carbone, d'eau et de matière soluble inerte fournissant l'énergie nécessaire à la synthèse et aux métabolismes des micro-organismes. Cette première phase correspond à la métabolisation des substrats facilement biodégradables (sucres libres, amidons, lipides), les polymères organiques étant solubilisés et décomposés en monomères ou dimères. La température peut augmenter rapidement au cours de cette phase (jusqu'à +30°C en 24h) [44]. La dégradation aérobie de la biomasse pourra également être caractérisée par la formation de composés azotés et/ou phosphorés ainsi que par la formation d'acides humiques, acides fulviques et autres quinones [45] issues de la dégradation des composés lignocellulosiques.

Lors de la dégradation de composants lignocellulosiques, différents sous-produits pourront également être retrouvés comme du glucose, de la cellobiose, du gluconolactone résultant de la cellulose ; des molécules de glucose, mannose et groupements acétyls provenant des hémicelluloses ainsi que des métabolites dérivés des groupements phénoliques composant les lignines [46].

Ces composés lignocellulosiques peuvent être difficilement dégradables en condition aérobie. Il est alors possible d'effectuer des couplages entre dégradation aérobie et digestion anaérobie afin d'améliorer la dégradabilité des composés [47], [48]. C'est notamment le cas pour les déchets provenant du traitement des eaux et les boues d'épuration [42], [49]–[51] ou encore les boues et effluents de papeterie [52].

2.3.3. Dégradation anaérobie

La majeure partie de la matière organique, particulièrement la cellulose, est transformée par digestion anaérobie. Cette réaction est un procédé intervenant naturellement lorsque la biomasse est en contact avec des bactéries dans un milieu sans air, comme les marécages ou encore les rumens des animaux ruminants. À l'échelle industrielle, la digestion anaérobie des composés lignocellulosiques est utilisée lors de traitements d'épuration et de traitement des eaux et déchets.

Notre étude portant sur les boues de papeterie, utilisées pour l'élaboration de briques de structure de terre cuite et stockées sur site de production en volumes importants et sous conditions d'oxygénation limitées, nous nous intéresserons donc ici plus particulièrement à la dégradation anaérobie de la matière lignocellulosique.

La digestion anaérobie, ou méthanisation, est un procédé biotechnologique se produisant en absence d'oxygène grâce à l'action de bactéries. Elle permet la transformation de molécules organiques complexes (polysaccharides, cellulose, glucides, lipides) en gaz combustible appelé biogaz et composé de CH_4 et de CO_2 .

La digestion anaérobie est un processus séquentiel comportant 4 étapes en cascade (les produits synthétisés au cours d'une étape servent de substrats à l'étape suivante) réalisées par 4 groupes de bactéries (Fig.I.27) :

- Phase 1 : Hydrolyse, bactéries hydrolytiques
- Phase 2 : Acidogenèse, bactéries acidogènes
- Phase 3 : Acétogenèse, bactéries acétogènes
- Phase 4 : Méthanogenèse, bactéries méthanogènes acétoclastes ou hydrogénéophiles

2.3.3.1. Hydrolyse

La phase d'hydrolyse correspond à la solubilisation et à la décomposition de la matière organique polymérisée en molécules constitutives élémentaires (ex : polysaccharides, cellulose → sucres simples ; protéines → acides aminés ; lipides → acides gras à longue chaîne, glycérol) [53], [54]. L'hydrolyse peut être considérée comme une étape de préparation des substrats.

Les micro-organismes intervenant dans l'hydrolyse sont des bactéries hydrolytiques de type anaérobie stricte ou facultative (elles utilisent l'hydrogène ou l'oxygène comme source d'énergie en fonction de la disponibilité). Des enzymes de lyse sont libérées dans le milieu de culture permettant le fractionnement des macromolécules complexes en monomères simples.

Dans le cas de déchets solides, la phase d'hydrolyse est considérée comme la phase cinétiquement limitante de la méthanisation [55], plus particulièrement dans le cas de méthanisation de substrats complexes (cellulose, lignine, substrat présentant de nombreuses matières en suspension...).

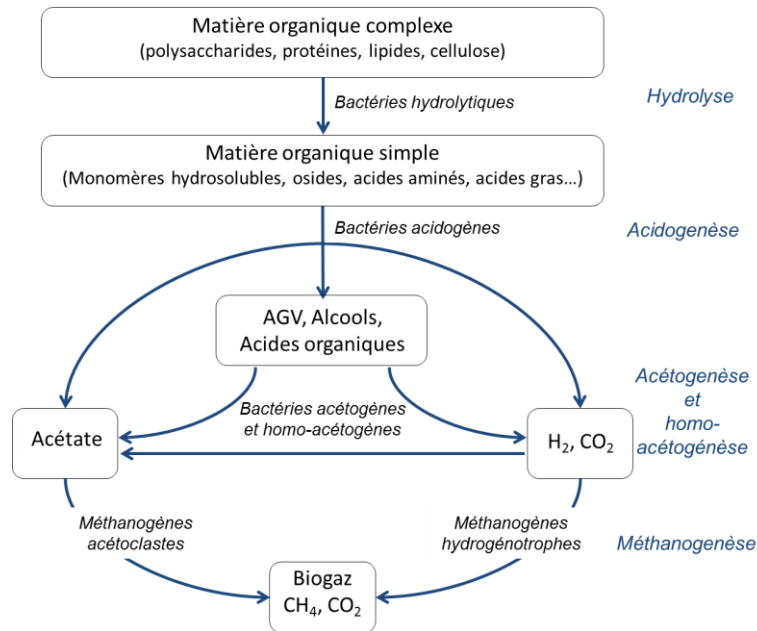
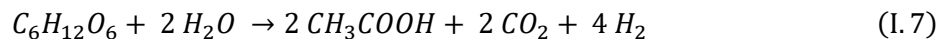


Figure I.27 : Schéma représentatif de la digestion anaérobie ou méthanisation de la matière organique, d'après [56]

2.3.3.2. Acidogenèse

L'acidogenèse permet la transformation des monomères organiques en acides organiques, alcools et acides gras volatils (AGV). Cette phase est réalisée par l'action de bactéries acidogènes, anaérobies facultatives, présentant un développement rapide et une tolérance pour les pH relativement bas (jusqu'à pH=5) ce qui permet de les définir comme des organismes à développement peu contraignant [57]. Au cours de cette étape, les sucres et acides aminés sont convertis principalement en formiate (HCOOH), en acétate (CH₃COOH), en CO₂ et H₂.

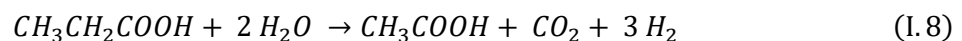
La dégradation d'une molécule de glucose peut être représentée par la réaction (I.7) [53] :



En cas d'accumulation de dihydrogène ou de présence de composés présentant des squelettes avec un nombre impair d'atomes de carbone, la dégradation des sucres et de ces composés peut conduire à la formation d'autres produits tels que propionate (CH₃CH₂COOH), butyrate (CH₃CH₂CH₂COOH), lactate (CH₃CHOHCOOH) et autres alcools [54]. Les principaux acides organiques s'accumulant lors de cette phase restent cependant les acides acétique (CH₃COOH), propionique (CH₃CH₂COOH) et butyrique (CH₃CH₂CH₂COOH).

2.3.3.3. Acétogenèse

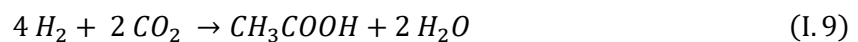
Au cours de cette phase, le principal composé carboné produit est l'acétate. Les produits formés lors de l'acidogenèse (acides, alcools) réagissent à leur tour et sont transformés en acétate, CO₂ et H₂. Les acides gras à plus longue chaîne de carbone (avec nombre impair C ≥ 5) sont convertis en propionate puis en acétate par une réaction du type (I.8) [53]:



Les micro-organismes intervenant au cours de cette 3^{ème} phase sont des bactéries acétogènes de type anaérobie stricte. Elles sont sensibles au pH et présentent un développement lent. Une accumulation d'hydrogène provoque l'inhibition de l'acétogénèse.

Deux groupes de bactéries acétogènes sont distingués :

- Bactéries anaérobies productrices d'hydrogène, appelées OHPA (« Obligate Hydrogen Producing Acetogens ») : ces bactéries produisent de l'acétate et du dihydrogène à partir des métabolites tels que propionate et butyrate,
- Bactéries acétogènes non syntrophes, appelées « homo-acétogènes » : elles se développent en milieux riches en CO₂ et utilisent ce gaz carbonique et l'hydrogène pour produire de l'acétate (équation I.9) :



2.3.3.4. Méthanogénèse

La méthanogénèse est l'étape ultime de la digestion anaérobie. Il s'agit du processus au cours duquel le biogaz, principalement méthane et gaz carbonique, est formé à partir des différents produits de l'acétogénèse.

Les bactéries méthanogènes sont de type anaérobie stricte, et tout comme les micro-organismes acétogènes, elles sont caractérisées par un développement lent et une sensibilité au pH (le pH optimal est proche de la neutralité, une diminution du pH liée à une accumulation des AGV inhibera par exemple la méthanogénèse) [57]. La méthanogénèse peut également être une phase limitante de la digestion anaérobie dû au faible taux de croissance des bactéries méthanogènes.

La production de méthane peut se faire selon deux voies métaboliques différentes au cours desquelles deux groupes de bactéries méthanogènes interviennent [53]:

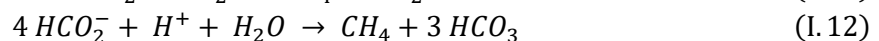
- *L'acétoclastie* :

Le méthane est produit à partir d'acétate par des bactéries méthanogènes acétoclastes selon la réaction (I.10). Cette voie métabolique représente 65 % à 70 % du méthane produit [58].



- *La réduction du dioxyde de carbone par l'hydrogène* :

Elle est réalisée par des bactéries méthanogènes hydrogénotrophes selon les deux réactions (I.11) et (I.12) :



2.3.4. Les Acides Gras Volatils (AGV)

Les études entreprises par Schlagmann-Poroton [19], [20], filiale allemande du groupe Wienerberger, ont mis en évidence la présence de dérivés d'AGV (acétate de calcium) à la surface des produits caractérisés par des phénomènes d'efflorescences. Ces composés ont également été détectés et quantifiés dans les boues de papeterie incorporées dans les mélanges industriels. Il semblerait que leur formation soit liée à une évolution des boues de papier au cours du temps.

2.3.4.1. La production des AGV

Les acides gras volatils sont produits principalement par fermentation anaérobie de déchets organiques comme présenté précédemment.

Une grande variété de déchets solides ou liquides peuvent être sources d'acides gras volatils. Parmi les déchets solides, les plus fréquents sont ceux générés suite à des traitements biologiques des eaux usées, présentant une grande part de matière organique, ce qui favorise la production d'AGV. Les déchets alimentaires constituent l'autre part des déchets solides induisant la production d'AGV. Ils sont présents en forte proportion dans les déchets solides collectés dans les ordures ménagères et leur fraction organique est importante. Dans ces deux cas, l'hydrolyse de la matière organique est l'étape limitante pour la production d'AGV. Les déchets liquides impliqués dans la production d'AGV sont issus des eaux usées générées par les industries des pâtes et papiers, les industries laitières ou agricoles. En effet, les eaux usées industrielles présentent de fortes teneurs en matière organique facilement fermentescible pouvant conduire à la production des acides gras volatils.

La production d'AGV sera recherchée pour différentes voies d'applications telles que la production de polymères biodégradables [59]–[62], par exemple des polyhydroxyalkanoates (PHA), ou la production de bioénergie [62]–[65] (hydrogène, biodiesel, électricité).

2.3.4.2. Structure des AGV

Le terme d'acides gras volatils regroupe les acides carboxyliques formés de 2 à 6 atomes de carbone. Acides gras liquides et volatils à température ambiante, ce sont des acides saturés pouvant être linéaires ou ramifiés. Ils peuvent également être qualifiés d'acides gras à chaîne courte. Découverts à la fin du XIX^{ème} siècle, les AGV sont produits lors de la fermentation bactérienne de divers substrats, parmi lesquels on retrouve la cellulose.

Parmi les différents AGV, trois composés sont majoritairement produits lors de la fermentation bactérienne :

- *L'acide éthanoïque ou acétique (C2) :*
Composé d'une chaîne carbonée à deux carbones et de formule CH_3COOH , l'acide acétique est le composé le plus simple et le plus utilisé des acides carboxyliques. C'est un acide faible, capable de libérer facilement le proton H^+ de son groupement carbonyle ($-\text{COOH}$).
- *L'acide propanoïque ou propionique (C3) :*
Acide carboxylique saturé à trois carbones, l'acide propionique a pour formule $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$. Cet acide peut être produit par synthèse chimique ou par fermentation biologique.
- *L'acide butanoïque ou butyrique (C4) :*
Cet acide carboxylique saturé est composé de quatre carbones formant une chaîne carbonée linéaire : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. C'est un acide gras huileux possédant une odeur caractéristique. Sa production peut se faire par synthèse chimique mais également grâce à diverses techniques de fermentation par plusieurs souches bactériennes anaérobies.

Outre ces trois AGV majeurs, il existe d'autres acides gras volatils produits en minorité tels que l'acide iso-butyrique (iC4), l'acide pentanoïque ou valérique (C5), l'acide iso-valérique (iC5) et l'acide hexanoïque ou caproïque (C6). Les structures de ces AGV sont présentées en Figure I.28.

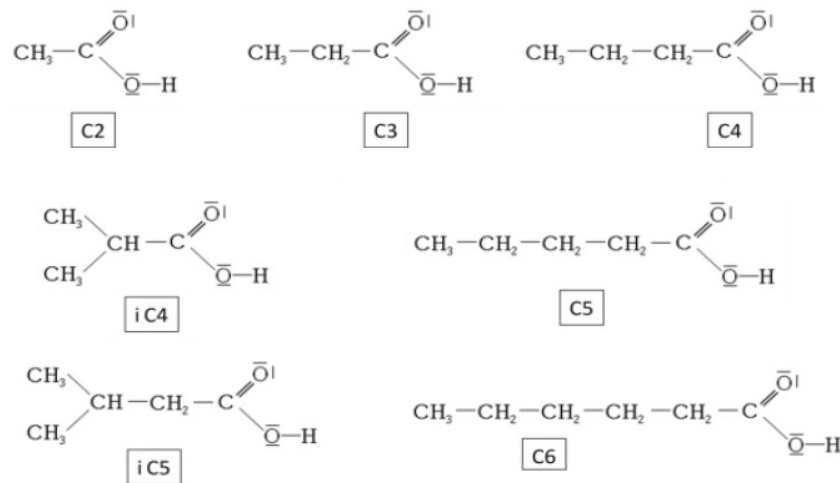


Figure I.28 : Structure des acides gras volatils

2.3.4.3. Facteurs influençant la production des AGV

En plus de la nature du déchet, la production des AGV (ainsi que leur concentration, rendement et composition) peut être influencée par différents facteurs et conditions opératoires [62] tels que température, pH, charge organique, temps de rétention ou encore la présence d'additifs. Certains de ces paramètres sont développés ci-après.

➤ **La température**

Lors d'études portant sur la production d'AGV à partir de déchets et réalisées sous diverses gammes de température (psychrophiles et mésophiles), Zhang et al.[66], Maharaj et al.[67], Yuan et al.[68] et Bouzas et al.[69] ont démontré que la concentration, le taux de production des acides gras volatils ainsi que leur rendement augmentaient avec la température.

Ainsi, la concentration des AGV produits à partir de boues primaires ou boues activées peut augmenter jusqu'à 30 % lorsque la température est augmentée de 8°C-10°C jusqu'à 25°C. Une température supérieure améliore l'hydrolyse des boues, conduisant à une plus grande quantité de glucides et de protéines solubles et donc à une augmentation des AGV produits [66].

Dans le cas des températures thermophiles et hyper-thermophiles, des résultats contradictoires ont été obtenus. Pour Zhuo et al.[70], la concentration en AGV totaux à température thermophile est inférieure à celle à 37°C tandis que Cai et al.[71] et Lu et Ahring [72] ont rapporté que le rendement en AGV était plus élevé à 60°C qu'à 35°C.

La température influe également sur le type d'AGV produits. Gadow et al.[73] ont montré que dans le cas de la fermentation acidogène de la cellulose, l'acide acétique est le premier AGV produit à 37°C, 55°C et 80°C et l'acide butyrique est le 2^{ème} AGV prédominant tandis que l'acide propionique est détecté uniquement à 37°C. Yuan et al.[68] ont également montré que lors du passage d'une température psychrophile à mésophile, le taux d'acétate diminuait alors que ceux du propionate et du butyrate augmentaient légèrement.

➤ **Le pH**

La valeur du pH est également un paramètre important pour la production des AGV puisque la plupart des acidogènes ne sont pas actifs dans des milieux extrêmement acides ou alcalins ($\text{pH} < 3$ ou > 12) [74]. Le pH optimal pour la production d'AGV est situé entre 5,25 et 11 ; la fermentation anaérobie étant plus efficace à pH élevé [71]. Un milieu faiblement alcalin améliore l'hydrolyse des boues par la répulsion entre les groupements ionisés des substances polymères et favorisant la libération de glucides et de protéines. Ainsi les substrats sont davantage disponibles pour la production d'AGV. De plus, comme le phénomène de méthanisation est inhibé en milieu alcalin, les AGV produits ne sont pas consommés [66].

Le pH impacte aussi le type des AGV produits, notamment pour les trois acides majeurs (acétique, propionique, butyrique). Yu et al. [75] ont montré que lors d'un fonctionnement dans une gamme de pH de 6 à 7, les acides acétique et butyrique étaient favorisés, tandis que l'acide propionique était majoritaire à plus bas pH. De même dans une autre étude, Horiuchi et al. [76] ont mis en évidence la production majoritaire d'acide butyrique dans un milieu riche en glucose à un pH de 6 et celle d'acides acétique et propionique dans ce même milieu placé à un pH de 8.

➤ **La présence d'additifs**

Les principaux additifs utilisés ces dernières années pour la production d'AGV sont des inhibiteurs chimiques de méthanogénèse. Ils améliorent la production d'acides en diminuant ou supprimant les bactéries méthanogènes consommatrices d'AGV [74]. Les surfactants sont un autre exemple d'additifs couramment utilisés pour améliorer la production d'AGV suite à la fermentation de boues actives ou boues primaires. Grâce à leur capacité de solubilisation, ils améliorent la libération de substances polymères extracellulaires, facilitant ainsi l'hydrolyse des boues et la formation d'AGV.

Conclusion de la Partie I

L'incorporation de boues de papeterie dans les mélanges argileux utilisés pour la fabrication de briques de terre cuite joue plusieurs rôles présentant chacun des bénéfices intéressants vis-à-vis des caractéristiques des produits façonnés et de la production industrielle en général. Malheureusement, dans certaines conditions, cette incorporation conduit à l'apparition de phénomènes indésirables, épisodes pouvant être liés à l'utilisation de résidus de papeterie présentant des états particuliers et caractérisés par des temps de stockage plus conséquents.

Les mélanges industriels utilisés pour l'élaboration de briques de structure étant composés d'une phase argileuse stable, seules les boues de papier incorporées varient en fonction de leurs origines mais également au cours du temps. En effet, de par leurs compositions caractérisées par la présence d'une phase organique fibreuse lignocellulosique, les boues de papier sont potentiellement dégradables dans des conditions aérobie ou anaérobie.

Cette dégradation peut conduire à la production de composés intermédiaires résultant de l'action bactérienne sur les fibres cellulosiques. Ces composés pourraient être à l'origine de l'apparition des épisodes indésirables sur les briques à l'échelle industrielle. Des études préliminaires ont notamment montré la présence de composés particuliers à la surface des briques en cas de phénomènes d'efflorescences, correspondant à des composés intermédiaires de type Acides Gras Volatils formés suite à la dégradation anaérobie des fibres de cellulose.

Partie II. Méthodes de caractérisation et d'analyse

Chapitre 1. Caractérisation des paramètres physico-chimiques et céramiques

1.1. Caractérisation physico-chimique des matières premières : phases argileuses, boues de papeterie et mélanges recomposés

1.1.1. Taux d'humidité

Les matières premières, phases argileuses ou boues de papeterie, présentent à l'état naturel une humidité variable en fonction de leur nature et de leur origine.

Le taux d'humidité d'un échantillon est déterminé à partir de la perte de masse de celui-ci au cours d'un séchage de 24h en étuve à 105°C. Il est calculé à partir de l'équation (II.1) :

$$\% \text{ Humidité } (\pm 0,1\%)^1 = \frac{(m_{\text{humide}} - m_{\text{sèche}})}{m_{\text{sèche}}} * 100 \quad (\text{II.1})$$

1.1.2. Préparation des échantillons par broyage

Avant caractérisation physico-chimique, les matières sont séchées pendant 24h en étuve à 105°C puis broyées à l'aide d'un vibro-broyeur à billes *Retsch MM-400*. Pour cela, les matières sèches sont placées dans des bols de broyage de volume 20 mL avec une bille en oxyde de zirconium de diamètre 15mm et soumises à 2 cycles de broyage de 1min30 à une fréquence de 30 Hz. Les matières sont ensuite tamisées à 250 µm afin d'obtenir des échantillons homogènes et uniformes.

1.1.3. Composition des échantillons

Différentes analyses peuvent être utilisées afin de déterminer la composition organique et inorganique des échantillons (phases argileuses, boues de papeterie ou mélanges recomposés).

1.1.3.1. Pertes au feu

Les taux de matières organiques et minérales et de cendres d'un échantillon peuvent être obtenus par perte au feu, c'est-à-dire sa calcination à une température donnée.

Ces mesures sont effectuées sur des échantillons séchés et broyés selon le protocole décrit dans le paragraphe 1.1.2.

¹ Selon les paramètres analysés, les incertitudes des mesures correspondent soit aux erreurs relatives de la mesure ou de l'appareillage utilisé (composition chimique, analyse granulométrique par exemple), soit à la dispersion des valeurs obtenues lors de l'analyse de plusieurs échantillons identiques (par exemple pour les paramètres céramiques, l'incertitude correspond à la dispersion des mesures effectuées sur 4 éprouvettes de laboratoire de même composition).

Le taux de perte au feu correspond à la perte de masse d'un échantillon préalablement sec soumis à une calcination à une température donnée. Il peut être calculé à partir de l'équation (II.2) :

$$\% PAF_{T^{\circ}} (\pm 0,05\%) = \frac{(m_{s\grave{e}che} - m_{cuite T^{\circ}})}{m_{s\grave{e}che}} * 100 \quad (II.2)$$

Deux mesures de perte au feu, effectuées à deux températures différentes de calcination permettent de définir la composition de l'échantillon :

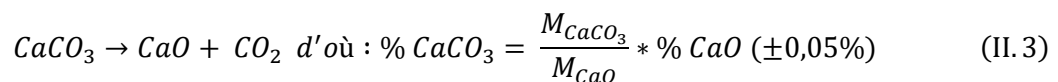
- $PAF_{400^{\circ}C}$: combustion à 400°C pendant 2h après montée en température de 100°C/h. Cette mesure permet de déterminer le taux de matière organique de l'échantillon.
- $PAF_{1050^{\circ}C}$: combustion à 1050°C pendant 2h après montée en température de 100°C/h. Cette mesure permet de déterminer le taux de matière minérale et de cendres de l'échantillon. Le taux de calcaire est calculé à partir de la différence ($PAF_{1050^{\circ}C} - PAF_{400^{\circ}C}$) correspondant au dégagement gazeux CO_2 suite à la décomposition du carbonate de calcium $CaCO_3$. Le taux de cendres correspond à la différence ($100\% - \% PAF_{1050^{\circ}C}$) et témoigne de la composition en minéraux dont le CaO résultant de la décarbonatation de la phase calcaire.

1.1.3.2. Composition chimique

La composition chimique d'un échantillon est déterminée par spectrométrie de fluorescence aux rayons X (XRF) selon la méthode de fusion alcaline [77]. Cette analyse élémentaire est réalisée par le spectromètre *Spectro IQ XRF* de *Spectro Analytical Instruments*, équipé d'un tube de rayons X *Varian VF-50J-Pd* et d'un générateur *Spellman*.

Les matières premières sont analysées sous la forme de perles de fusion obtenues par fusion de l'échantillon avec du tétraborate de lithium. Dans le cas de matières argileuses, l'analyse est effectuée à partir de l'échantillon sec et broyé (préparé selon le protocole décrit au paragraphe 1.1.2). Dans le cas de boues de papeterie, elle s'effectue sur le résidu obtenu après calcination à 1050°C.

Les résultats de XRF sont exprimés en pourcentage équivalent d'oxydes tels que SiO_2 , Al_2O_3 , CaO, Fe_2O_3 , K_2O , MgO, TiO_2 , Na_2O , MnO et P_2O_5 . Le taux d'oxyde de calcium CaO sera utilisé pour estimer le taux de calcaire contenu dans l'échantillon (on considère pour cela que la totalité du CaO provient de la décarbonatation du calcaire $CaCO_3$, équation (II.3)).



1.1.3.3. Détermination de l'indice Kappa des boues de papeterie

Les fibres présentes dans les boues de papeterie peuvent être de différentes natures comme présenté en Partie I.2.2. Afin de caractériser la nature de ces fibres, une détermination de l'indice Kappa des boues de papeterie est effectuée selon la norme AFNOR ISO 302:2015 [78].

Cet indice papetier est une mesure indirecte de la teneur en lignine des boues. Il donne une indication sur le degré de délignification ou d'aptitude au blanchiment des pâtes papetières, mais n'est pas directement lié à la proportion de lignine contenues dans celles-ci. Ce paramètre correspond au volume de solution de permanganate de potassium consommé sous conditions spécifiques pour l'oxydation d'un gramme d'échantillon sec. L'incertitude de cet indice est de $\pm 0,1$.

1.1.3.4. Caractérisation morphologique des fibres présentes dans les boues de papier

La caractérisation morphologique des fibres est effectuée avec l'analyseur *MorFi*, développé par le Centre Technique du Papier de Grenoble. Cette méthode permet d'analyser la part fibreuse (fibres et éléments fins) des boues de papier, par caractérisation morphologique et comportementale des fibres, notamment grâce à la détermination des longueurs de fibres et de leur distribution.

Ces analyses ont été effectuées par le laboratoire *InTechFibres* du Centre Technique du Papier (CTP) de Grenoble sur des boues de papier en état initial (humides et non broyées). Pour cela, les mesures sont effectuées sur un réseau de fibres préparées en suspension et passant dans une veine de mesure où l'acquisition des images est réalisée par un système optique composé d'une caméra CCD haute résolution et d'une source lumineuse. Ces images sont ensuite traitées par un ordinateur. La mesure est une représentation statistique fiable des caractéristiques des fibres.

1.1.3.5. Estimation de la distribution granulométrique des boues de papier

La distribution granulométrique massique des boues de papier est estimée en effectuant des tamisages sur une quantité connue de boues de papier (masse équivalente sèche) préalablement mise en suspension aqueuse (environ 100 g/L). Les tamisages sont effectués en voie humide sur différents tamis à porosité décroissante. Les refus de chaque tamis sont mis à sécher en étuve à 105°C puis pesés.

La distribution massique de chaque tamis sera calculée grâce à l'équation (II.4) :

$$\% \text{ massique}_{\text{Tam}} (\pm 0,5\%) = \frac{m_{\text{Refus tamis}}}{m_{\text{totale BP}}} * 100 \quad (\text{II.4})$$

Cette distribution prend en compte la part organique fibreuse ainsi que la part minérale des boues de papier.

1.1.4. Comportement thermique (DSC/ATG)

Les analyses de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et de thermogravimétrie (ATG) sont effectuées grâce à l'analyseur thermique *Netzsch STA-449-F3 Jupiter*.

Les échantillons étudiés sont préalablement séchés et broyés, comme décrit au paragraphe 1.1.2, puis analysés au cours d'une montée en température de 25°C à 1050°C à une vitesse de 10°C/min sous atmosphère d'O₂ (0,26 bar avec un flux à 60 mL/min) et de N₂ (0,75 bar avec un flux à 60 mL/min). Les analyses sont effectuées sur une masse d'échantillon de quelques dizaines de milligrammes.

Les analyses DSC/ATG permettent d'identifier les phénomènes thermiques et les pertes de masse engendrées au cours de la montée en température par transformation et décomposition des matières et composés présents dans les échantillons.

1.1.5. Spectroscopie FT-IR

Les analyses de spectroscopie infra-rouge sont effectuées en réflexion totale atténuée (IR-ATR) grâce à l'appareil *Vertex FT-IR* avec le module *Platinum ATR*.

Les spectres sont obtenus par analyse de la gamme spectrale comprise entre 4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹ avec une résolution de 4 cm⁻¹, avec 80 scans effectués.

Les échantillons sont analysés à partir de matière broyée ou de poudre grattée en surface d'échantillons céramiques, sous forme sèche ou cuite.

1.1.6. Diffraction aux Rayons X (DRX)

Les analyses de Diffraction aux Rayons X sont effectuées grâce à l'appareil *Bruker DRX D8 Advance* équipé d'une anticathode au cuivre. Les diffractogrammes sont obtenus sur l'intervalle de 5° à 60° 2θ avec un pas de 0,02° et une vitesse de 1s/pas.

Les analyses sont effectuées sur des échantillons de boues de papeterie préalablement séchés et broyés. Les diffractogrammes permettront d'identifier les minéraux composant la phase minérale des boues de papier. Ils permettront également de définir l'éventuelle présence et le taux de cristallinité des fibres de cellulose présentes dans la phase organique des boues.

1.1.7. Analyse granulométrique des argiles

L'analyse granulométrique des échantillons argileux permet de déterminer la répartition en pourcentage des particules selon leurs dimensions. Un tamisage en voie humide permet de déterminer la quantité de particules de diamètre supérieur à 63 μm (% refus à ±0,5%) tandis que la répartition des particules les plus fines (diagramme de Winkler : >20 μm, de 20 à 2 μm et <2 μm) est obtenue par sédimentation (mesure basée sur la loi de Stokes) et absorption des rayons X en utilisant l'analyseur *Micromeritics Sedigraph III* sur les matières préalablement mises en suspension dans une solution de défloculant (hexamétaphosphate de sodium).

1.1.8. Capacité de reprise d'humidité

La capacité de reprise d'humidité % MA (*Moisture Absorption*) d'un échantillon est calculée par différence de masse d'un échantillon préalablement séché et broyé, placé dans une enceinte hermétique saturée en humidité (100 % à 25°C) pendant 5 jours.

Elle est calculée grâce à l'équation (II.5) :

$$\% MA (\pm 0,3\%) = \frac{(m_{5j} - m_{sèche})}{m_{sèche}} * 100 \quad (II.5)$$

1.2. Caractérisation céramique des mélanges recomposés

1.2.1. Façonnage des éprouvettes de laboratoire

La reproduction en laboratoire de produits céramiques passe par le façonnage et l'obtention d'éprouvettes selon un procédé similaire à la fabrication industrielle (Fig.II.1).

Dans un premier temps, les matières argileuses semi-humides (taux d'humidité de 5 % à 25 % selon la nature de la phase argileuse) sont laminées par passage entre deux cylindres rotatifs parallèles placés à un écartement défini afin d'obtenir la granulométrie souhaitée, ici 9 mm.

Les mélanges sont ensuite préparés à partir des matières argileuses laminées et d'éventuels ajouts (boues de papeterie, composés complémentaires) puis homogénéisés en malaxeur avec ajustement de l'humidité de façonnage par ajout d'eau.

Les mélanges sont alors extrudés sous forme d'éprouvettes de dimensions d'environ 190 mm de longueur, 60 mm de largeur et 13 mm d'épaisseur. Les éprouvettes humides sont séchées en étuve puis cuites en four électrique. Des analyses pourront être effectuées sur les éprouvettes après séchage et après cuisson.

Afin d'obtenir un nombre suffisant d'éprouvettes de laboratoire, chaque mélange préparé pour extrusion représente au minimum une quantité humide de 8 à 10 kg.

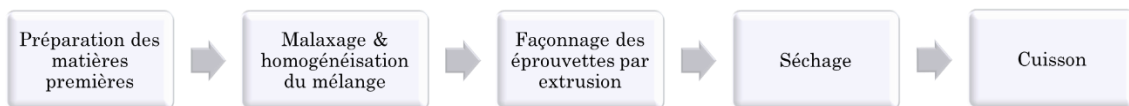


Figure II.1 : Procédé de fabrication d'échantillons céramiques en laboratoire

1.2.2. Séchage et cuisson des éprouvettes

1.2.2.1. Protocole de séchage

Deux types de séchage sont utilisés en fonction des analyses et mesures effectuées *a posteriori* sur les éprouvettes.

Le premier mode de séchage, utilisé de manière générale, est un séchage lent réalisé en étuve sur les éprouvettes humides laissées préalablement 24h à l'air libre après leur façonnage. Le cycle de séchage est d'environ 13h avec contrôle de la ventilation et de la température au cours d'une montée en température progressive de 25°C à 90°C avec un palier de quelques heures à cette même température. Ce mode permet de réguler le séchage et de garantir l'absence de fissures dans le cas de matières argileuses sensibles au séchage.

Le second mode de séchage, qualifié de rapide, est utilisé pour obtenir les propriétés de séchage des éprouvettes (courbe de séchage, courbe de diffusivité et coefficient de diffusivité). Dans ce cas, les éprouvettes humides obtenues par extrusion sont placées en étuve à 60°C sous ventilation maximale pendant 4h puis à 110°C pendant 24h.

1.2.2.2. Protocole de cuisson

La cuisson des éprouvettes sèches s'effectue en four électrique selon un programme de température défini et dont la température maximale est dépendante du type de mélange et de la phase argileuse employée.

La montée en température s'effectue à 100°C/h jusqu'à la température souhaitée avec un palier de 2h à celle-ci. Les températures maximales correspondantes aux différents mélanges varient entre 920°C et 980°C. Le refroidissement des échantillons s'effectue de manière libre dans le four toujours fermé (de la température maximale de cuisson jusqu'à 100°C) puis à l'air libre.

1.2.2.3. Retraits de séchage et de cuisson

Les retraits de séchage et de cuisson sont déterminés respectivement par la variation de la longueur de l'échantillon avant et après séchage et avant et après cuisson.

Pour cela, après extrusion, les éprouvettes humides sont marquées à leur surface de deux points distants de 100 mm. Cette distance est à nouveau mesurée après séchage et/ou après cuisson. L'écart entre la distance mesurée sur échantillon sec et sur échantillon cuit et la valeur initiale représente respectivement les retraits de séchage, de cuisson et retrait total selon les équations (II.6), (II.7) et (II.8). Les incertitudes de ces mesures sont de $\pm 0,05\%$.

$$\% \text{ retrait}_{\text{sec}} = \frac{L_{0 \text{ humide}} - L_{\text{sec}}}{L_{0 \text{ humide}}} = \frac{\Delta L_h}{L_{0 \text{ humide}}} \quad (\text{II. 6})$$

$$\% \text{ retrait}_{\text{cuit}} = \frac{L_{0 \text{ sec}} - L_{\text{cuit}}}{L_{0 \text{ sec}}} = \frac{\Delta L_s}{L_{0 \text{ sec}}} \quad (\text{II. 7})$$

$$\% \text{ retrait}_{\text{total}} = \frac{L_{0 \text{ humide}} - L_{\text{cuit}}}{L_{0 \text{ humide}}} = \frac{\Delta L_h}{L_{0 \text{ humide}}} \quad (\text{II. 8})$$

1.2.2.4. Courbe de séchage et courbe de diffusivité

Une courbe de séchage des mélanges selon Bigot [7], [79], [80] est réalisée au cours d'un séchage en étuve à 60°C (séchage rapide) sous ventilation maximale en suivant la variation de la masse de l'échantillon (traduisant le taux d'humidité) en fonction de la variation de sa longueur (traduisant le retrait de séchage).

Elle permet d'observer le retrait du mélange argileux suite au départ de l'eau libre ou colloïdale et de l'eau d'interposition du mélange (Fig.II.2 et équation (II.9)).

$$\% \text{ Humidité}_{\text{épreuve}} = f(\% \text{ retrait}_{\text{épreuve}}) \quad (\text{II. 9})$$

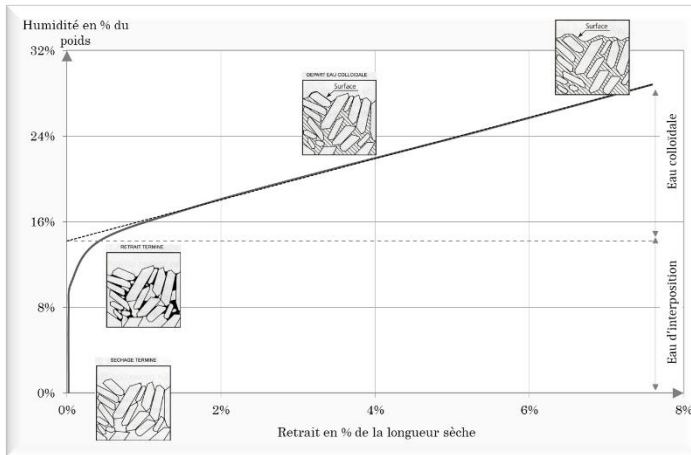


Figure II.2 : Courbe de séchage selon Bigot (d'après [7])

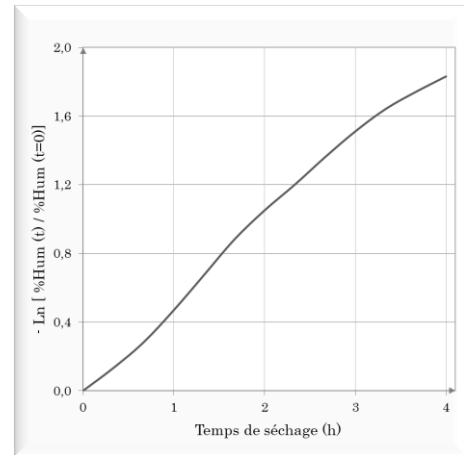


Figure II.3 : Courbe de diffusivité

Dans le même temps, le coefficient de diffusivité D_{diff} , paramètre traduisant la vitesse, l'aptitude de séchage des mélanges, peut être déterminé à partir de la courbe de diffusivité du mélange représentant l'évolution de l'humidité relative de l'éprouvette en fonction du temps de séchage (Fig.II.3 et équation (II.10)).

$$-\ln\left(\frac{\%Hum_t}{\%Hum_{t=0}}\right) = f(\text{temps}_{\text{séchage}}) \quad (\text{II.10})$$

Ce coefficient dépend de la pente de la courbe de diffusivité (a_{diff}) et de l'épaisseur de l'échantillon ($e_{épr}$) selon l'équation (II.11).

$$D_{diff} (\pm 0,05) = \frac{-e_{épr}^2 * a_{diff}}{\pi^2} \quad (\text{II.11})$$

1.2.3. Caractérisation des éprouvettes

Les éprouvettes cuites sont caractérisées au niveau de leurs propriétés physico-chimiques et céramiques telles que leurs densité, module d'élasticité, absorption d'eau sous vide et résistance mécanique à la flexion 3 points.

1.2.3.1. Densité apparente

La densité apparente des éprouvettes est obtenue par mesure des dimensions (longueur, largeur et épaisseur) et de la masse de l'échantillon. Elle peut être déterminé sur échantillon sec ou cuit.

Les densités apparentes des éprouvettes sont calculées par la formule (II.12) :

$$d_{app} (\pm 0,02) = \frac{m_{épr}}{L_{épr} * l_{épr} * e_{épr}} * \frac{1}{\rho_{eau}} \quad (\text{II.12})$$

avec : $m_{épr}$: masse de l'éprouvette

$L_{épr}, l_{épr}$ et $e_{épr}$: longueur, largeur et épaisseur de l'éprouvette

et ρ_{eau} : masse volumique de l'eau

1.2.3.2. Module d'élasticité

Le module d'élasticité des éprouvettes est obtenu par mesure des dimensions (longueur, largeur et épaisseur), de la masse et de la vitesse de propagation d'une onde sur ces échantillons. Ces paramètres peuvent être déterminés sur échantillons secs ou cuits.

Le module d'élasticité (ou module d'Young) des éprouvettes est déterminé à l'aide d'un analyseur de vibration *GrindoSonic*. La technique de mesure est basée sur le principe de l'excitation par impulsion qui consiste à exciter un objet (ici l'éprouvette céramique) par une légère impulsion mécanique et à analyser le phénomène de vibration transitoire déterminée par la géométrie et les propriétés physiques de l'échantillon. L'analyseur *GrindoSonic* utilise un détecteur piézo-électrique permettant de capter la vibration mécanique produite par un marteau au centre de l'éprouvette et de la transformer en signal électrique (Fig.II.4). La vitesse de propagation de l'onde à l'intérieur de l'échantillon est ainsi mesurée et permet la détermination de la fréquence fondamentale de résonance f_f . Le module d'élasticité E pourra alors être calculé suivant l'équation (II.13).

Les calculs sont effectués à l'aide du logiciel *Genemod* de *GrindoSonic*. L'incertitude liée à ce paramètre céramique est de $\pm 0,5$ GPa.

$$E = 0,9465 * \left(\frac{m_{\text{épr}} * f_f^2}{e_{\text{épr}}} \right) * \left(\frac{L_{\text{épr}}}{l_{\text{épr}}^3} \right) * c_T \quad (\text{II.13})$$

avec : $m_{\text{épr}}$: masse de l'éprouvette

$L_{\text{épr}}, l_{\text{épr}}$ et $e_{\text{épr}}$: longueur, largeur et épaisseur de l'éprouvette

f_f : fréquence fondamentale de résonance

et c_T : coefficient de correction

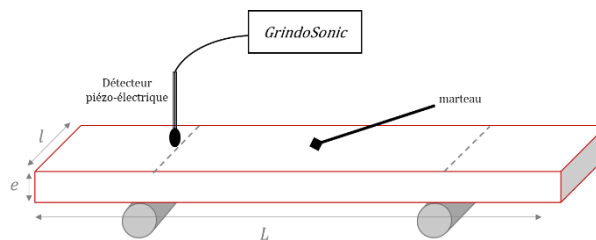


Figure II.4 : Représentation de l'analyse vibratoire pour la détermination du module d'élasticité de l'éprouvette

1.2.3.3. Estimation du taux de porosité par absorption d'eau sous vide

Le taux de porosité des produits est estimé par mesure du taux d'absorption d'eau sous vide des échantillons cuits. Il correspond à la quantité d'eau absorbée dans les pores de l'éprouvette suite à son immersion dans l'eau sous vide de 500 mm Hg et peut être calculé par l'équation (II.14) :

$$\% \text{ Porosité} = \% \text{ Abs. Eau } (\pm 0,2\%) = \frac{(m_{\text{poro}} - m_{\text{cuite}})}{m_{\text{cuite}}} * 100 \quad (\text{II.14})$$

1.2.3.4. Essai de résistance mécanique par flexion

La résistance mécanique des échantillons céramiques est évaluée par un test de flexion 3 points. Cet essai permet de définir la force nécessaire à appliquer sur l'éprouvette aboutissant à la rupture de celle-ci ($\pm 0,05\text{kN}$). Une force est appliquée progressivement au milieu de la face supérieure de l'éprouvette cuite reposant sur des rouleaux avec un entraxe de 150 mm comme présenté sur la Figure II.5 ci-dessous.

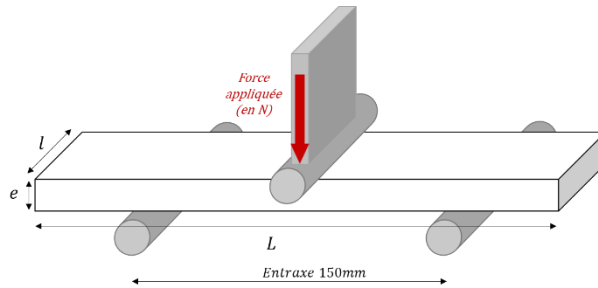


Figure II.5 : Représentation des essais de flexion 3 points utilisés pour la caractérisation des échantillons céramiques cuits

Chapitre 2. Caractérisation de l'évolution des boues de papeterie

2.1. Évolution des boues de papeterie

2.1.1. Évolution des boues de papier lors d'un stockage en laboratoire

Une première série d'échantillons humides de boues provenant des papeteries K, N et P ont été placés dans des flacons en verre fermés et stockés à la lumière naturelle à température ambiante (25°C). La masse initiale de ces échantillons était d'environ 1 à 1,2 kg. Des prélèvements ont été effectués tous les 10 jours pendant 40 à 60 jours. Après séchage et broyage, ceux-ci ont été analysés par DSC/ATG afin d'évaluer l'évolution de leur teneur en cellulose.

Une deuxième série d'échantillons a été réalisée dans les mêmes conditions (boues compactées et stockées à température ambiante) mais en plaçant les échantillons humides à l'abri de la lumière afin d'évaluer l'effet de la lumière blanche, notamment des ultra-violets, sur l'évolution des boues. Ainsi, les analyses thermiques par DSC/ATG ont été réalisées tous les 10 jours pendant 40 à 60 jours sur des prélèvements séchés puis broyés d'échantillons humides provenant des papeteries K et N.

2.1.2. Vieillessement accéléré en réacteur

Une masse connue de boues de papeterie humides est ajoutée dans un volume de 900 mL d'eau désionisée afin d'obtenir une suspension à une concentration de 60 g/L en masse équivalente sèche de boues de papier.

Cette suspension est incorporée dans un réacteur en verre avec agitation, dont la température est contrôlée à $38^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ par bain-marie afin d'assurer des conditions mésophiliques de réaction. L'agitation et l'homogénéisation sont effectuées grâce à l'ancre d'agitation magnétique du réacteur connectée à un moteur d'agitation afin d'obtenir une homogénéisation convenable pour la totalité de la suspension. Le réacteur est fermé afin de limiter les conditions d'oxygénation du milieu réactionnel. Des échantillons d'environ 30 mL sont prélevés par seringue connectée à un tube flexible en plastique immergé dans la suspension sous agitation. Une schématisation de ce montage est présentée en Figure II.6.

L'évolution de la suspension de boues de papier est étudiée sur une période de 30 jours, avec prélèvements et analyses d'échantillons effectués tous les deux jours. Les paramètres analysés (protocoles décrits au paragraphe 2.2) sont le pH et la conductivité de la suspension et les taux d'acides organiques totaux (TOA) des surnageants obtenus après centrifugation des prélèvements. Des mesures de demande chimique en oxygène (DCO) sont également réalisés lors des essais. Ces deux derniers paramètres sont exprimés en masse équivalente d'acide acétique par gramme de boues de papier. Des analyses thermiques par DSC/ATG peuvent être effectuées sur les culots de centrifugation des suspensions après séchage et broyage de ceux-ci.

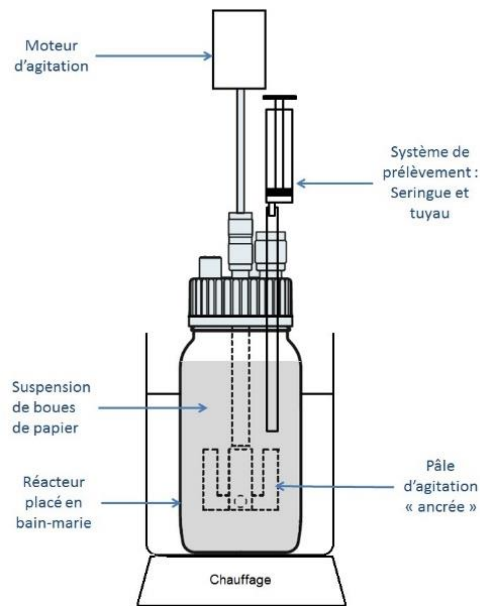


Figure II.6 : Schématisation du montage effectué pour le vieillissement accéléré des boues de papier en réacteur

2.1.3. Vieillessement accéléré en flacons individuels

Les suspensions sont préparées en introduisant une masse connue de boues de papeterie humides dans de l'eau désionisée afin d'obtenir une suspension de boues à 100 g/L en équivalent masse sèche. Environ 25 mL à 30 mL de suspension sont introduits dans chaque flacon remplissant la totalité du récipient. Le vieillissement est effectué dans des conditions mésophiliques en conservant les flacons dans une étuve à température contrôlée de $38^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ (Fig.II.7). Chaque échantillon est homogénéisé quotidiennement par agitation manuelle.



Figure II.7 : Photographie des échantillons de boues de papier placés en étuve pour le vieillissement accéléré des boues de papier en flacons individuels

Pour la caractérisation du vieillissement, un flacon est prélevé et analysé pour chaque échéance de temps tandis que les autres flacons sont conservés fermés sous conditions mésophiliques en étuve. Le suivi de l'évolution des suspensions de boues de papier est effectué sur une période de 40 jours à 50 jours avec 15 à 20 échantillons collectés et analysés. Les paramètres analysés sont le pH et la conductivité de la suspension et les taux d'acides organiques totaux (TOA) et de demande chimique en oxygène (DCO) des surnageants. Les surnageants sont également analysés en chromatographie gazeuse par GC-MS. Des analyses thermiques par DSC/ATG peuvent être effectuées sur les culots de centrifugation des suspensions après séchage et broyage de ceux-ci.

2.2. Analyses des suspensions de boues de papeterie

2.2.1. Analyse physico-chimique des suspensions de boues de papier

Les suspensions de boues de papier, préparées à concentrations connues dans de l'eau désionisée, sont analysées par mesure de pH et de conductivité. Ces mesures sont réalisées directement sur les échantillons de suspensions de boues de papier sous agitation par un pH-mètre et conductimètre *Mettler Toledo SevenEasy*.

Les étalonnages sont effectués à 25°C à l'aide de solutions étalons à pH 4, 7 et 10 et d'une solution à 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour la conductivité.

2.2.2. Séparation des matières en suspension de la phase aqueuse dans les suspensions de boues de papier

La séparation des matières en suspension et des surnageants est effectuée par centrifugation des échantillons à 15000 rpm pendant 10 minutes. Les surnageants pourront être analysés par dosage des acides organiques (TOA), par mesure du carbone organique total (TOC) et de la demande chimique en oxygène (DCO) et par chromatographie en phase gazeuse. Les matières en suspension récupérées dans les culots de centrifugation pourront être séchées en étuve à 110°C pendant 24h et broyées avant analyse thermique par DSC/ATG.

2.2.3. Analyses de la charge organique des surnageants de boues de papier

2.2.3.1. Dosage des acides organiques (TOA) par test colorimétrique Nanocolor

La concentration des acides organiques présents dans les échantillons est mesurée par détermination photométrique avec les tests colorimétriques *Macherey-Nagel « Nanocolor Acides Organiques Totaux 3000 »* (TOA) sur les surnageants. La détermination se fait en deux étapes : estérification des acides organiques par l'éthylène glycol et conversion des esters formés en acides hydroxamiques qui réagissent par la suite avec des ions fer (III) pour former des complexes colorés [81], [82].

Les résultats, exprimés en milligrammes (ou millimoles) d'acide acétique par litre de surnageant peuvent être exprimés en milligrammes d'acide acétique par gramme de boues de papier en connaissant la concentration de la suspension de boues de papier.

2.2.3.2. Dosage de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La Demande Chimique en Oxygène (DCO) des échantillons est mesurée avec les tests *Macherey-Nagel* « *Nanocolor COD 4000* » ou « *Nanocolor COD 10000* » sur les surnageants par détermination photométrique de la concentration du chrome (III) après 2 heures d'oxydation avec du dichromate de potassium et de l'acide sulfurique à 148°C.

Les mesures de DCO déterminent la quantité de dioxygène nécessaire à l'oxydation de la totalité de la matière organique oxydable présente dans les solutions.

Les résultats, obtenus en milligramme d'O₂ par litre de surnageant, sont convertis et exprimés en milligrammes équivalent acide acétique par gramme de boues de papier (équations (II.15) et (II.16)) afin d'être comparés avec les taux de TOA. Cette comparaison permettra d'évaluer si des composés, autres que les acides carboxyliques détectés par dosage TOA, peuvent être présents en solution.

$$DCO_{(mg\ O_2/g\ BP)} = \frac{DCO_{(mg\ O_2/L)}}{C^{\circ}_{suspension\ (g\ BP/L)}} \quad (II.15)$$

$$DCO\ \acute{e}q_{(mg\ A.Ac\acute{e}tique/g\ BP)} = DCO_{(mg\ O_2/g\ BP)} * \frac{2 * M_{O_2}}{M_{CH_3COOH}} \quad (II.16)$$

2.2.4. Analyse chromatographique pour la détection et la quantification des AGV

Des analyses de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) sont effectuées sur les surnageants des suspensions de boues de papier dans le but d'identifier et de quantifier les acides organiques solubles et issus des boues de papier afin d'étudier leurs évolutions au cours du vieillissement des boues de papier.

2.2.4.1. Appareillage, protocole d'analyse et produits utilisés

Les analyses de GC-MS sont effectuées par l'appareil *Bruker Scion SQ 436-Gas Chromatography Mass Spectrometer*. La séparation des échantillons en vue de la détermination des acides organiques est effectuée par une colonne *Phenomenex Zebron ZB-WaxPlus* (100% PEG) de dimensions 30 m x 0,25 mm ID x 0,25 µm FT.

L'hélium est utilisé comme gaz porteur à un flux de 1mL/min. La température de l'injecteur est de 200°C avec un ratio split de 1:10. La température du four est initialement de 60°C maintenue pendant 1 minute puis augmentée à 190°C à 10°C/min avec maintien pendant 1 minute puis augmentée à 240°C à 20°C/min avec maintien pendant 1 minute. Le volume d'échantillon injecté est de 1 µL.

L'ionisation électronique est effectuée à 70 eV à une température de 280°C. La température du détecteur de masse quadripolaire est de 280°C.

Les données sont collectées en mode Full-scan (analyse des fragments de masse dans la gamme de m/z 30 à m/z 300) et en mode SIM (sélection des fragments de masse m/z correspondants aux acides organiques ciblés).

Les acides gras volatils purs utilisés comme références sont l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique et iso-butyrique, l'acide 2-éthyl-butyrique, l'acide valérique et iso-valérique et l'acide hexanoïque. Ces acides sont fournis par *VWR Chemicals Normapur* pour l'acide acétique et par *Sigma-Aldrich* pour les autres comme standards analytiques de pureté >99,5%.

Le chlorure de sodium et le sulfate de sodium anhydre sont fournis par *Sigma-Aldrich*. Le dichlorométhane, de pureté >99,8% pour HPLC et stabilisé avec de l'amylène, est fourni par *Acros Organics*. L'acide chlorhydrique à 0,2M est fourni par *Fisher Chemicals*.

2.2.4.2. Extractions des étalons et des échantillons en phase organique

Afin d'optimiser la détection des AGV dans les échantillons, les surnageants sont préalablement acidifiés à un pH compris entre 4 et 4,5 par ajout d'acide chlorhydrique à 0,2M.

Les acides organiques présents en phase aqueuse dans les solutions étalons ou dans les surnageants acidifiés [83] sont préalablement extraits en phase organique avec du dichlorométhane [84] avant analyse par GC-MS. Les extractions sont effectuées avec 10 grammes de dichlorométhane après saturation de 10 grammes de l'échantillon par du chlorure de sodium. Les phases aqueuse et organique sont séparées par décantation après 10 minutes d'agitation. La phase organique est ensuite asséchée par du sulfate de sodium anhydre avant d'être analysée par GC-MS.

2.2.4.3. Quantification des composés par étalonnage interne

La méthode de l'étalonnage interne est utilisée pour quantifier les acides gras volatils. Cette méthode repose sur la détermination préalable des coefficients de réponse relatifs de chaque composé analysé par rapport à un autre composé utilisé comme étalon interne et ajouté dans la solution échantillon. Dans notre cas, l'acide 2-éthyl-butyrique est utilisé comme étalon interne.

Des solutions étalons contenant les sept AGV étudiés et l'étalon interne sont préparées dans la gamme de 5 à 25 mg/L pour l'acide acétique, 5 à 20 mg/L pour l'acide propionique et 1 à 5 mg/L pour les acides butyrique, iso-butyrique, valérique, iso-valérique et hexanoïque. L'acide 2-éthyl-butyrique est présent à une concentration constante de 3 mg/L.

Ces étalons sont préparés en phase aqueuse puis extraits en phase organique par du dichlorométhane selon la procédure développée précédemment dans la partie 2.2.4.2.

Les résultats obtenus par l'analyse GC-MS des étalons sont utilisés pour déterminer les coefficients de réponse relatifs des différents AGV par rapport à l'étalon interne. Ces coefficients seront ensuite utilisés pour calculer les concentrations des AGV dans les échantillons en connaissant la concentration de l'étalon interne et les aires des pics correspondants observés sur les chromatogrammes.

Partie III. Expertise des
boues de papeterie et
compréhension des
phénomènes d'évolution

Cette partie est consacrée à l'expertise des boues de papeterie et à leur comportement face à un possible vieillissement lors de leur stockage industriel. Nous chercherons à comprendre les phénomènes pouvant être à l'origine des défauts qui ont motivé ce travail de thèse.

Le premier chapitre est consacré à l'analyse de trois boues de papier préalablement sélectionnées tandis que le second étudie leurs comportements face au vieillissement dans différentes conditions.

Chapitre 1. Analyse des boues de papeterie

La production de briques industrielles est réalisée grâce à des mélanges établis pour chaque usine et pour chaque type de produits élaborés. Ces mélanges sont réalisés à partir de matières argileuses extraites des carrières et stockées en usine, dans lesquelles sont incorporées les boues de papier ainsi que d'autres composés porosants (sciures ou résidus de céréales par exemple). D'une campagne de production à l'autre, les agents porosants et plus particulièrement les boues de papeterie sont les seuls composés qui diffèrent, la phase argileuse étant identique et stable tout au long de l'année suivant l'extraction des matières.

Wienerberger possède 4 sites de production de briques en France. Chaque site utilise des boues de papeterie de provenance différentes, dont certaines sont spécifiques à une usine, tandis que d'autres peuvent être utilisées dans plusieurs briqueteries. Wienerberger dispose d'une dizaine de fournisseurs de boues de papier, certaines d'entre elles étant utilisées plus fréquemment du fait de leurs caractéristiques, mais également en fonction des quantités disponibles dans les papeteries.

Parmi les différents fournisseurs, trois boues de papier d'origines différentes, utilisées sur un site de production régulièrement confronté aux épisodes indésirables, sont sélectionnées pour les travaux de recherche. Ce chapitre présente leurs analyses et leurs caractérisations.

1.1. Sélection des boues de papeterie étudiées

Les trois boues de papier retenues pour notre étude seront identifiées par les lettres K, N et P d'après leur provenance. Ces boues de papier montrent des différences au niveau de leurs compositions, qui proviennent de la fabrication des produits papetiers de natures différentes à partir de matières premières elles-mêmes différentes.

Les boues de papier K sont issues d'une papeterie produisant majoritairement des produits d'emballage et de conditionnement (cartons et produits cartonnés) exclusivement à partir de fibres recyclées. Les boues de papier N viennent quant à elles d'une usine de production de produits sanitaires et domestiques obtenus à partir de pâte de cellulose pure, tandis que la papeterie P est spécialisée dans la fabrication de produits à usage graphique (presse et impression, produits couchés ou non couchés).

Les boues de papier K, N et P sont caractérisées par des aspects et textures très distincts les unes des autres (Fig.III.1), et présentent des comportements différents lors de leur utilisation pour la production de briques en terre cuite notamment vis-à-vis des retours d'expériences en usine. Les boues de papier P présentent un aspect cotonneux, les boues de papier N ont un aspect de fines boulettes tandis que

les boues K sont caractérisées par des boulettes grossières plus compactes et présentant un aspect gras.

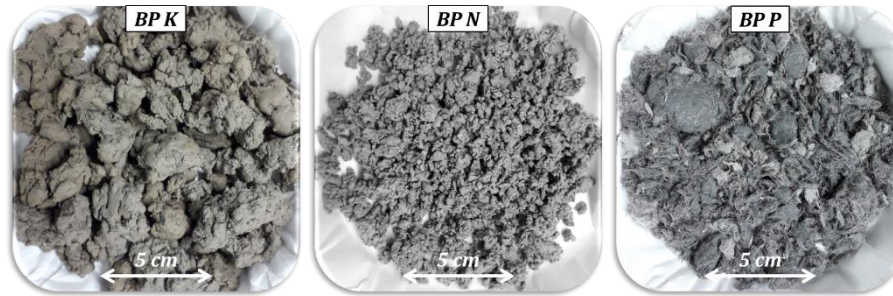


Figure III.1 : Aspects caractéristiques des boues de papier K, N et P (humides à réception)

Les boues de papier K sont celles qui posent le plus de problèmes à l'échelle industrielle, alors qu'à l'inverse très peu d'incidents de production sont observés lors de l'utilisation de boues de papier P.

1.2. Caractérisation et détermination de la composition des boues de papier

Les trois boues de papier étudiées sont composées de deux phases : une phase organique de nature fibreuse (fibres lignocellulosiques) et une phase minérale (calcaire et autres minéraux).

La composition de chaque boue de papeterie a été déterminée en combinant plusieurs méthodes d'analyses. Les proportions de phase organique, de phase calcaire et de cendres seront déterminées par mesures de Perte Au Feu (PAF) réalisées à 400°C et à 1050°C, tandis que la composition chimique sera déterminée par analyse XRF du résidu de PAF 1050°C. Ces proportions ont également été déterminées de manière plus précise en effectuant des analyses thermiques par DSC/ATG sur les trois boues de papier. Les Figures III.2, III.3 et III.4 présentent respectivement les analyses thermiques des trois natures de boues K, N et P.

Les trois boues de papier présentent un profil similaire, seules les intensités des pics exothermiques et endothermiques (courbes DSC) ainsi que les pertes de masse associées (courbes TG) diffèrent.

Deux transitions principales sont observées sur la courbe d'analyse thermique par DSC. Dans un premier temps, les boues présentent une transition exothermique entre 200°C et 500°C témoignant de la décomposition de leur part organique fibreuse (fibres lignocellulosiques), associée à une perte de masse observée par thermogravimétrie (% TG). Cette décomposition exothermique peut être décomposée en deux phases, une première phase située entre 200°C et 335°C, et une seconde de 335°C à 500°C, correspondant respectivement à la décomposition des fibres de cellulose [85]–[88] et à la décomposition des autres fibres organiques (lignine principalement) [86], [88]–[92].

Dans un second temps, les boues de papier présentent une transition endothermique entre 650°C et 850°C associée à une perte de masse. Cette transition témoigne de la décarbonatation de la phase

calcaire des boues [93]–[95] (dégagement de dioxyde de carbone suite à la décomposition du carbonate de calcium).

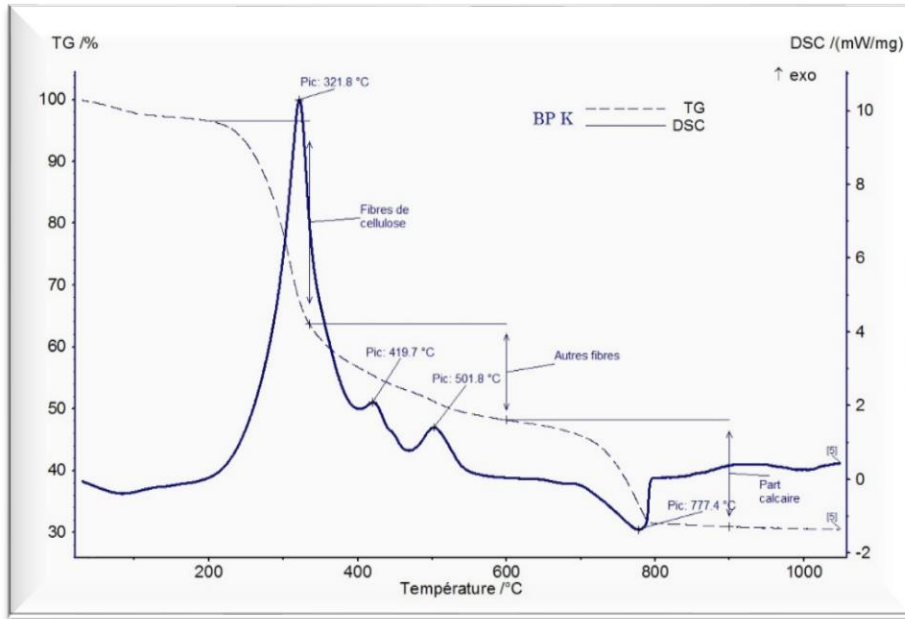


Figure III.2 : Analyse thermique par DSC (—) et ATG (---) d'un échantillon séché et broyé de boues de papier K

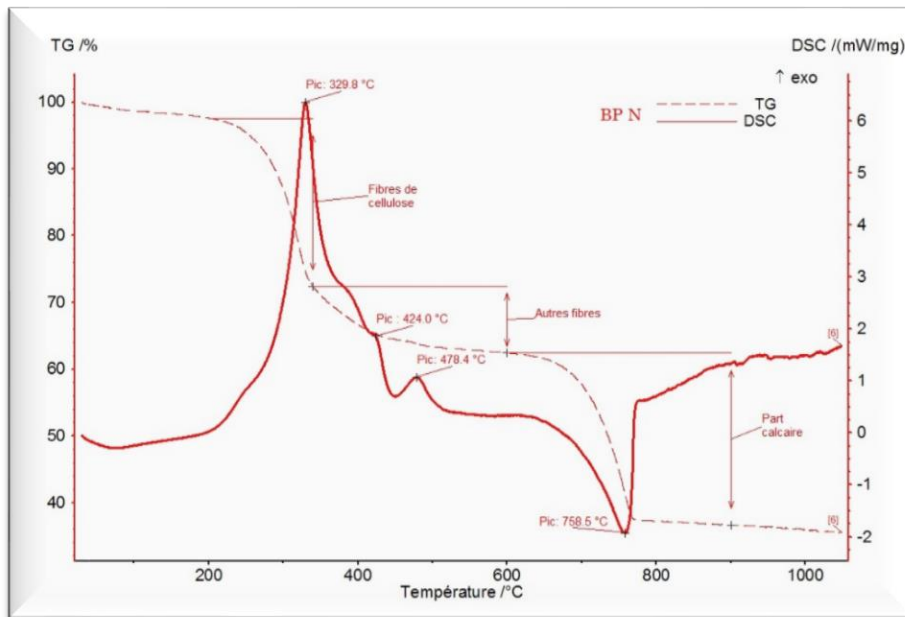


Figure III.3 : Analyse thermique par DSC (—) et ATG (---) d'un échantillon séché et broyé de boues de papier N

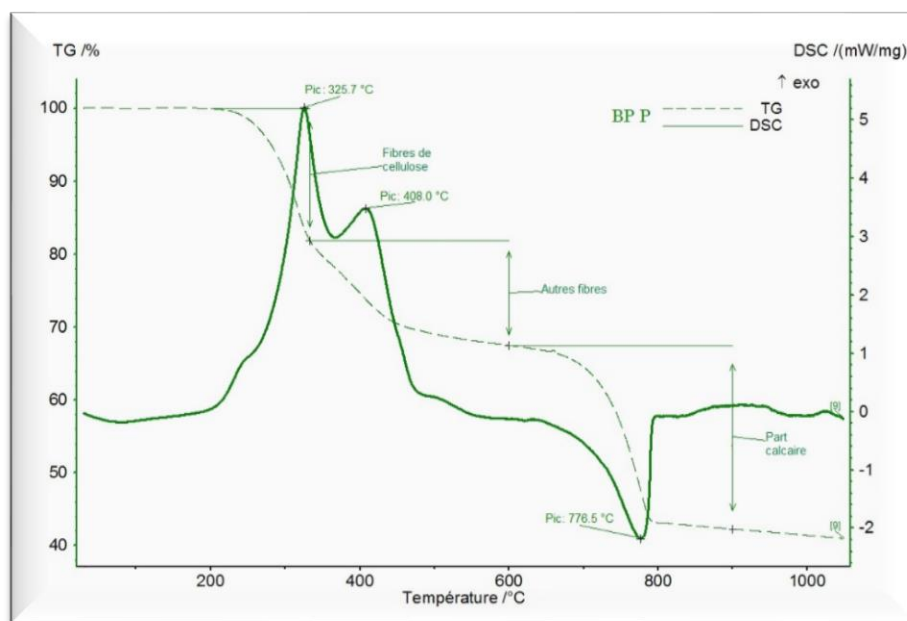


Figure III.4 : Analyse thermique par DSC (--) et ATG (- -) d'un échantillon séché et broyé de boues de papier P

Les pertes de masse observées sur les analyses de thermogravimétrie peuvent être comparées aux valeurs de PAF. En effet, un parallèle peut être effectué entre la perte de masse associée à la transition exothermique (globalement entre 200°C et 500-550°C) et la valeur de PAF 400°C, et entre la perte de masse associée à la transition endothermique (600°C à 900°C) et la valeur de PAF 1050°C- 400°C. Ainsi, dans le cas d'un échantillon de boues de papier N, les analyses effectuées soit par PAF soit par analyse thermique DSC/ATG sur cet échantillon ont donné des compositions en matière organique totale et en calcaire semblables (teneur en matière organique totale estimée à 26,9 % par PAF et à 26,2 % par DSC/ATG, teneur en calcaire estimée à 65,8 % par PAF et à 66,2 % par DSC/ATG).

La température de séparation des deux phases est différente pour les deux méthodes : les mesures de matière organique par PAF sont réalisées à 400°C, tandis que la température maximale de décomposition exothermique est située entre 500°C et 550°C lors des analyses DSC/ATG. Du fait de son utilisation pour la détermination des taux de matières organiques contenues dans les mélanges argileux, les mesures de PAF sont effectuées à la température fixe de 400°C. Cette température permet de se situer entre le phénomène exothermique de décomposition des matières organiques éventuellement contenues dans les phases argileuses, et le phénomène endothermique de déshydroxylation des argiles correspondant à la perte de l'eau de constitution de celles-ci qui a lieu entre 400°C et 550°C. Lors des analyses DSC/ATG, la température peut être adaptée afin de se placer à la fin de la transition exothermique résultant de la décomposition de la part organique. Ces mesures sont donc plus précises pour déterminer la fraction de matière organique et distinguer la cellulose des autres fibres.

Les analyses thermiques mettent en évidence les comportements thermiques différents de chaque nature de boues de papier face à la décomposition thermique, qui dépendent de leurs compositions respectives. Le pic de décomposition des fibres de cellulose est très marqué et très intense sur les boues K et accompagné d'une perte de masse significative. Le pic de décomposition des autres fibres est davantage marqué sur l'analyse des boues P avec une intensité proche de celui de la cellulose et accompagnée d'une perte de masse importante. Les pertes de masse associées à la décarbonatation

sont plus intenses pour les boues N et P que pour les boues K, témoignant d'une plus forte teneur en phase calcaire.

Grâce aux analyses PAF, XRF et analyses thermiques de différents échantillons de chaque boue, il est possible de déterminer les compositions caractéristiques de ces trois boues de papier. Leurs proportions en fibres (cellulose et autres), en calcaire et en autres minéraux sont présentées dans le Tableau III.1. Plusieurs valeurs sont données dans un intervalle qui correspond à la variabilité des boues d'une même provenance. Ces variations sont dues à des différences de production dans une papeterie donnée (type et nature des produits papetiers élaborés) entraînant la formation de déchets aux caractéristiques différentes.

Compositions caractéristiques des boues de papier		Boues K	Boues N	Boues P	
Phase organique	% Matière organique totale (Taux de fibres)	PAF 400°C ou TG (200-500°C)	45 – 55 %	25 – 35 %	30 – 35 %
	% Cellulose	TG (200-335°C)	30 – 45 %	18 – 22 %	17 – 20 %
	% Autres fibres	TG (335-500°C)	8 – 15 %	8 – 12 %	10 – 15 %
	Ratio fibres de cellulose	TG (200-500°C)	0,75 – 0,80	0,65 – 0,70	0,55 – 0,60
	Indice Kappa (indicateur lignine)	Norme ISO 302:2015	23,8	28,1	35,6
Phase minérale	% CaCO ₃	XRF, PAF 1050°C-400°C ou DSC/TG (600-800°C)	28 – 40 %	58 – 70 %	45 – 55 %
	% Autres minéraux (hors CaO)	PAF 1050°C ou TG 1050°C	9 – 15 %	5 – 10 %	12 – 17 %
	% Cendres (minéraux dont CaO)	PAF 1050°C ou TG 1050°C	25 – 35 %	40 – 45 %	40 – 45 %

Tableau III.1 : Composition des trois boues de papier étudiées, déterminée par PAF, XRF, analyse thermique DSC/ATG ou protocole normé

Les boues K présentent la plus faible teneur en calcaire (28% à 40%) tandis que les boues N contiennent environ 60% à 70% de carbonate de calcium. Les boues P ont un taux de calcaire intermédiaire compris entre 45% et 55%. A l'inverse, avec une teneur de 45% à 55% de matière organique, les boues de papier K sont plus fibreuses que les boues N et P qui sont constituées d'environ 30% de matière organique.

Les trois boues de papier sont également différenciées les unes des autres par la nature de leur composition fibreuse, qui peut être étudiée plus en détails grâce à la détermination des ratios des teneurs en cellulose et autres fibres par rapport à la teneur fibreuse totale, et grâce aux indices Kappa, indicateur de la teneur en lignine des échantillons (calculé ici par rapport à la proportion organique des boues). La teneur en cellulose est deux fois plus élevée pour les boues K que pour les boues N et P. Les boues P présentent la plus faible teneur en cellulose et la plus faible proportion de cellulose par rapport aux fibres totales avec un ratio de seulement 0,55 à 0,60 contre 0,65 à 0,70 pour les boues N et 0,75 à 0,80 pour les boues K. De plus, les boues P possèdent l'indice Kappa le plus élevé, caractérisant ainsi une teneur plus forte en lignine. Cela se confirme par le ratio élevé en autres fibres (0,40 à 0,45).

Ces différentes analyses permettent de mettre en évidence les caractéristiques de chaque boue de papier et de souligner des typologies très différentes. Ainsi, les boues de papier P sont définies comme les boues les plus lignitiques avec une teneur moyenne en calcaire, les boues K présentent une forte teneur en fibres de cellulose avec une faible phase calcaire, tandis que les boues N sont caractérisées par une forte teneur minérale avec le taux le plus élevé en calcaire et une teneur moyenne en fibres.

1.3. Distribution granulométrique des boues de papier et analyse morphologique des fibres

Les trois boues de papier sélectionnées ont également fait l'objet d'une expertise granulométrique et morphologique.

Dans un premier temps, la distribution massique par taille de chaque type de boues de papier est établie suite aux tamisages humides des différents échantillons. Cela prend donc en compte les phases organiques fibreuses et les phases minérales des boues de papier. Ces analyses granulométriques montrent des distributions différentes selon la nature des boues (Fig.III.5). Trois classes granulométriques sont ainsi définies suite aux tamisages : granulométrie fine (refus inférieurs à 0,315 mm), granulométrie moyenne (refus de 0,315 mm à 1 mm) et granulométrie haute (refus supérieurs à 1 mm).

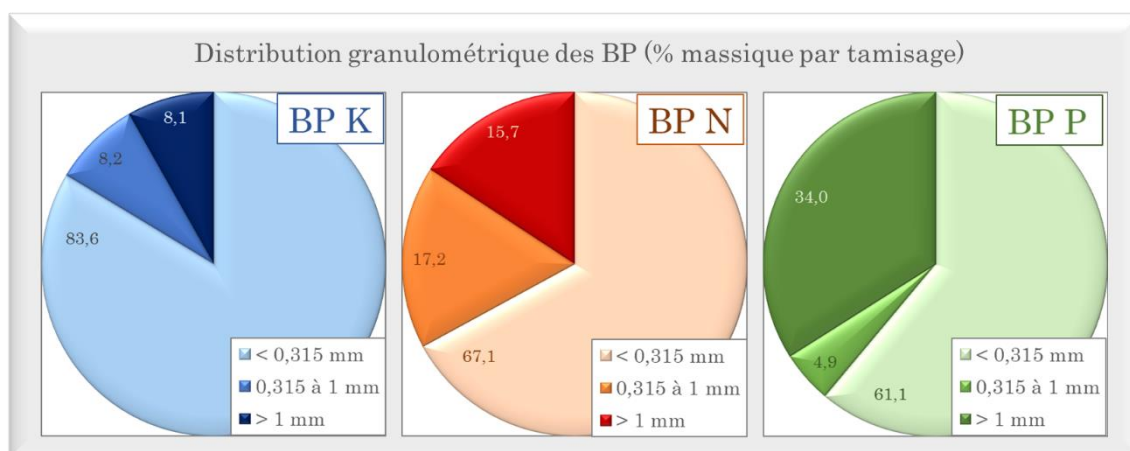


Figure III.5 : Proportions granulométriques massiques des trois boues de papier, déterminées par tamisage en voie humide

Les boues de papier K possèdent la plus forte proportion granulométrique fine (83,6 % inférieurs à 0,315 mm). À l'inverse, les boues de papier P présentent une importante proportion granulométrique haute (34 % supérieurs à 1 mm) tandis que les boues de papier N présentent une proportion granulométrique moyenne plus importante que les deux autres boues (17,2 % contre 8,2 % pour K et 4,9 % pour P).

Ces analyses étant réalisées sur la globalité des échantillons de boues de papier (part organique et part minérale), il est difficile d'évaluer les différences morphologiques des fibres qui les constituent. En effet, les analyses thermiques par DSC/ATG effectuées sur certains résidus de tamisage des trois boues

de papier ont mis en évidence la présence, plus ou moins régulière, de la phase minérale calcaire associée à la phase organique fibreuse aux différents étages du tamisage. Cette opération réalisée en voie humide ne permet pas de séparer les fibres de la matière minérale et n'est donc pas suffisante pour conclure sur les éventuelles différences morphologiques des fibres contenues dans les boues de papier.

C'est pourquoi des analyses morphologiques des fibres ont été réalisées au moyen de l'analyseur *MorFi* développé par le CTP de Grenoble, qui permet de connaître la répartition des fibres présentes dans les boues de papier selon leurs longueurs à partir d'images optiques de fibres en suspension. Dans ce cas, la limite basse séparant les grandes fibres des éléments fins est fixée à 200 μm . Trois classes de longueurs de fibres seront alors définies pour chaque boue (Fig.III.6) : fibres courtes (longueur inférieure à 200 μm), fibres moyennes (200 μm à 1000 μm) et fibres longues (longueur supérieure à 1000 μm).

Les analyses morphologiques mettent en évidence des caractéristiques fibreuses qui diffèrent selon l'origine des boues de papier. Les boues de papier K possèdent la plus forte teneur en fibres courtes (63 % inférieures à 200 μm contre 57 % et 39 % pour les échantillons N et P). À l'inverse, les boues présentant la plus forte proportion en fibres longues (supérieures à 1000 μm) sont les boues de papier P (33 % contre 13 % pour les boues K et 9 % pour les boues N), tandis que les boues de papier N sont caractérisées par la plus forte proportion en fibres moyennes (34 % entre 200 μm et 1000 μm).

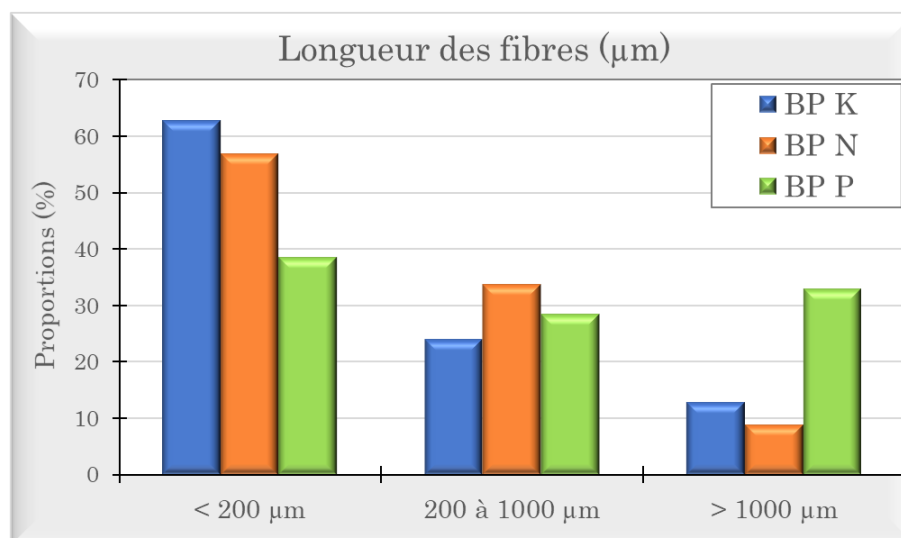


Figure III.6 : Proportions des fibres des trois boues de papier, en fonction de leur longueur, déterminées par analyse morphologique *MorFi*

Pour résumer les caractéristiques des trois boues choisies, les boues de papier K présentent la plus forte teneur organique (45 % à 55 %, voir Tableau III.1), majoritairement composée de fibres de cellulose (ratio cellulose/fibres à 0,75-0,80), et sont caractérisées par une forte proportion en fibres courtes (63 % de fibres inférieures à 200 μm) expliquant une proportion granulométrique fine importante (84%, Fig.III.7). Les boues de papier P ont quant à elles une teneur organique plus faible (30 % à 35 %, Tableau III.1) avec une proportion plus importante en lignine (indice Kappa de 35,6 couplé à un ratio cellulose/fibres de 0,55-0,60) mais sont caractérisées par une plus forte proportion en fibres longues (33 % de fibres supérieures à 1000 μm), confirmée par une proportion granulométrique haute

de 34 % (refus de tamisage supérieur à 1 mm). Les boues de papier N présentent des caractéristiques intermédiaires, avec une teneur organique moins importante (25 % à 35 % avec un ratio cellulose/fibres de 0,65-0,70, Tableau III.1) dont peu de fibres longues (9 % supérieurs à 1000 µm) et une forte teneur en calcaire (58 % à 70 %).

1.4. Possibilités d'évolution des boues de papier

Les boues de papier sont composées d'une phase minérale essentiellement calcaire, et d'une phase organique fibreuse minoritaire. La phase minérale est stable au cours du temps et aucune modification de celle-ci n'est attendue au cours du stockage ou de l'utilisation des boues de papeterie sur site industriel lors de la production de briques de structure.

En revanche, leur part organique fibreuse d'origine végétale peut être assimilée à la biomasse lignocellulosique, et peut donc subir une altération par dégradation bactérienne au cours du temps. Cette matière lignocellulosique peut suivre des procédés de dégradation différents, aérobie ou anaérobie. Les processus et les nombreux composés intermédiaires sont décrits dans le paragraphe 2.3 de la partie I.

Sur les sites industriels, les boues de papier sont stockées dans des conditions particulières : de manière non aérée, avec des volumes très importants et avec un temps de stockage plus ou moins long et dépendant des conditions climatiques saisonnières. De plus, il existe une variabilité des délais intervenant entre la production des boues en papeterie et leur livraison sur les usines de production de briques de terre cuite. Sur les sites des papeteries avant arrivage et/ou au cours de leur stockage en briqueterie, les boues de papier peuvent donc subir une altération de leur part organique fibreuse, surtout si cela se passe dans des conditions de stockage industrielles plus favorables aux processus anaérobies.

Chapitre 2. Comportement des boues de papeterie face au vieillissement

Suite aux retours d'expériences des usines, suggérant un lien entre l'apparition des phénomènes et un état particulier des boues de papier utilisées, et aux vues de leurs conditions de stockage industrielles, il convient de s'interroger sur la dégradabilité des boues de papier et leur responsabilité dans l'apparition des défauts industriels.

Pour cela, nous étudierons et caractériserons dans un premier temps la variabilité des stocks réalisés sur site de production en fonction des conditions de stockage (mode et durée de stockage, nature des boues) afin de mettre en évidence une éventuelle modification des boues lors du stockage.

Puis nous chercherons dans un second temps à décrire l'évolution des boues stockées en laboratoire. Enfin nous chercherons à simuler l'altération des boues de papier lors d'essais de vieillissement accéléré en laboratoire afin d'étudier leur mécanisme de dégradation et les composés formés et libérés au cours de celle-ci.

2.1. Analyse de la variabilité des stocks de boues de papier : état des lieux sur site de production

Il a été montré dans le Chapitre 1 que pour une même origine de boues papetières, d'un arrivage à l'autre, les échantillons de boues livrées en usine peuvent présenter des variations significatives de leurs compositions et caractéristiques. En effet, si les caractéristiques générales propres à chaque nature de boues de papier sont toujours présentes, des variations peuvent être observées au niveau de leurs compositions et teneurs en fibres et en minéraux (Tableau III.1).

De plus, les boues de papier n'étant pas des constituants inertes, elles peuvent évoluer avec le temps, depuis leur production papetière jusqu'à leur stockage. Ces évolutions pourraient contribuer à la variabilité sur les stocks industriels de boues.

Afin d'étudier plus en détails la variabilité des stocks de boues de papier sur site de production et l'impact des conditions de stockage, un état des lieux est effectué sur l'un des sites de production de briques de structure du groupe Wienerberger France, situé à Achenheim (67). Parmi les 4 briqueteries françaises, cette usine est la plus dépendante des boues de papier vis-à-vis des mélanges utilisés en production (utilisation majoritaire de boues de papier comme agents porosants). De ce fait, elle est également la plus sujette aux incidents de production. Cette briqueterie dispose en général de 4 à 5 boues de papeterie d'origines différentes, parmi lesquelles les boues K, N et P sont les plus fréquemment utilisées.

2.1.1. Conditions de stockage des boues de papier et prélèvements d'échantillons

Sur site industriel, le stockage des boues de papier est effectué en extérieur dans des boxes abrités ou non (Fig.III.7) et représente des volumes importants. En effet, la consommation hebdomadaire en boues de papier représente 950 tonnes de boues pour une production de 3300 tonnes de briques de structure. Les stocks de boues sont réalisés au fur et à mesure des livraisons (35 livraisons en moyenne par semaine, toutes origines confondues) et de leur incorporation dans les mélanges industriels.



Figure III.7 : Photographies des stocks de boues de papier en box abrité (a) ou en extérieur (b) sur site de production

Selon les productions et les types de produits industriels façonnés, les boues de papier peuvent être incorporées en phase argileuse en tant que mélange de plusieurs natures de boues dans différentes proportions. Ainsi, les boues de papier peuvent être stockées pures ou sous forme de mélange avec des origines et des proportions diverses.

Lors de l'état des lieux réalisé au cours de l'été 2018 sur le site de production alsacien, cinq stocks de boues de papier étaient disponibles. Ces stocks étaient conservés en box abrité pour quatre d'entre eux tandis que le dernier était conservé en extérieur. Parmi ces cinq stocks, deux étaient constitués de boues de papier d'une seule origine et les trois autres étaient caractérisés par des mélanges de différentes boues de papier dans des proportions variables. Un schéma du stockage des boues est présenté en Figure III.8.

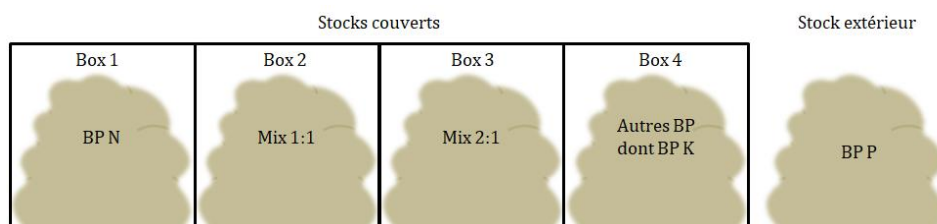


Figure III.8 : Stockage des boues de papier sur site industriel lors de l'état des lieux

Les stocks sont obtenus au fur et à mesure des livraisons des boues de papier. En fonction de la localisation dans le box, les boues de papier présentent donc un temps de stockage plus ou moins long.

Des prélèvements d'échantillons de boues de papier sont effectués sur les différents stocks, dans le but d'analyser des échantillons de provenance différente, et en différents endroits afin d'analyser des échantillons frais (début de stock) ou présentant un âge plus avancé (fond de stock). Les prélèvements

sont faits en surface de stock (0 à 0,3 m environ) ou plus en profondeur au cœur du stock (profondeur de 1m à 1m50 environ), afin de caractériser des échantillons ayant une oxygénation plus ou moins limitée.

Les prélèvements et analyses sont réalisés sur les trois boues de papier étudiées tout au long des travaux de recherche, à savoir les boues K, N et P.

Le stock de boues P, effectué en extérieur non abrité, est constitué entièrement de boues de papier présentant une durée de stockage de 3 à 5 jours (depuis leur livraison sur site). Des prélèvements sont effectués en surface ou en cœur de ce stock.

Le stock de boues N, effectué en box sous abri, est constitué de boues présentant un état frais en début de stock (livraison du jour) ou avec une durée de stockage d'environ 15 jours en fond de stock. Des prélèvements sont effectués sur le stock frais (début de stock) et sur des boues vieilles en fond de stock (en surface et au cœur).

Le stock de boues K, également effectué en box sous abri, est constitué de boues fraîches pures en début de stock (livraison du jour) ou de boues ayant une durée de stockage d'environ 20 jours en fond de stock (boues K mélangées à d'autres boues, identifiées par K+). Des prélèvements sont effectués sur le stock frais et sur des boues vieilles en fond de stock en surface et au cœur.

Les différents prélèvements réalisés ainsi que les identifications des échantillons correspondants sont présentés dans le Tableau III.2.

Lieu de prélèvement		Début de stock		Fond de stock	
		Surface	Cœur	Surface	Cœur
Stock extérieur	Boues P	P.0	P.1		
Box 1	Boues N	N.0		N.V0	N.V1
Box 4	Boues K	K.0		K+.V0	K+.V1

Tableau III.2 : Identification des différents prélèvements effectués sur les stocks de boues de papier sur site industriel

2.1.2. Analyse des prélèvements de boues de papier

Chacun des prélèvements réalisés sur les stocks de boues de papier est ensuite caractérisé en laboratoire.

Dans un premier temps, des mesures de température (Fig.III.9a) et du taux d'humidité (Fig.III.9b) sont réalisées sur les échantillons lors de leur prélèvement dans le stock. Les teneurs en fibres et en carbonate de calcium seront ensuite déterminées par mesure de PAF (Fig.III.9cd). Nous chercherons également à déterminer les taux d'acides organiques totaux de chaque prélèvement par dosage colorimétrique TOA (Fig.III.9e) car si la matière organique lignocellulosique se dégrade au cours du stockage, cette dégradation entraînerait la formation d'espèces organiques acides dans le milieu.

Cette possibilité a déjà été démontrée par une filière allemande du groupe Wienerberger [19], [20] dont les études ont mis en évidence la présence de dérivés d'acides organiques dans les boues de papier (sels d'acétate).

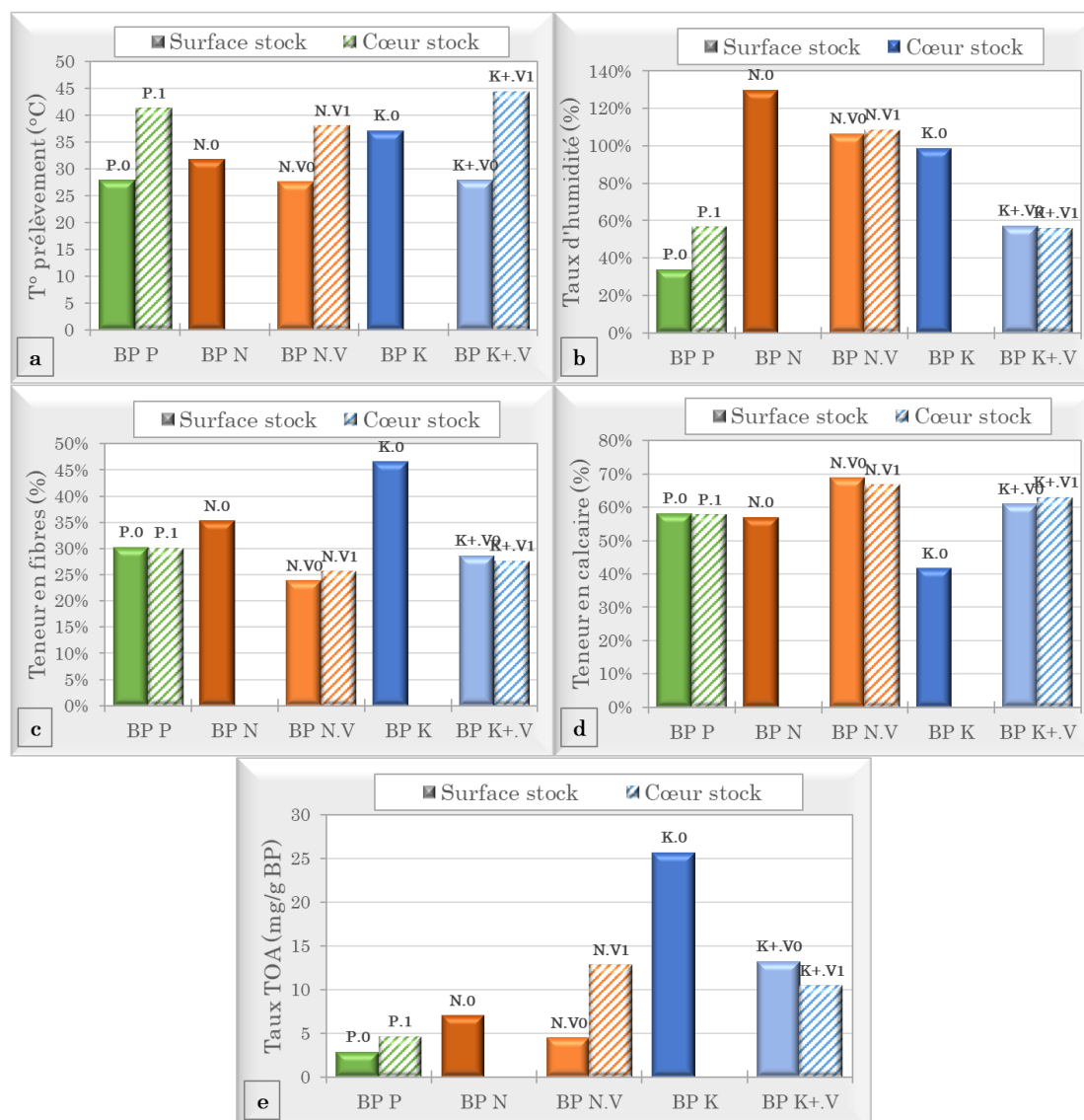


Figure III.9 : Détermination de la température (a), du taux d'humidité (b), de la teneur en fibres (c) et en carbonate de calcium (d) par PAF et du taux d'acides organiques totaux (e) des différents échantillons prélevés dans les stocks industriels de boues de papier

Les relevés de température de chaque prélèvement (Fig.III.9a) donnent des indications sur les conditions de stockage des boues. Si les températures des échantillons de surface de stock, à l'exception du prélèvement K.0, reflètent la température ambiante qui était de l'ordre de 25°C à 30°C le jour des prélèvements, les cœurs de stocks présentent des températures plus élevées. Ces températures, situées dans la gamme mésophile (35°C à 45°C), agrémentées d'une oxygénation plus limitée en cœur de stock, constituent des conditions optimales pour la dégradation anaérobie des fibres de cellulose [66].

Les mesures du taux d'humidité de chaque prélèvement (Fig.III.9b) différencient les trois natures de boues les unes par rapport aux autres (boues N ayant la plus forte humidité et les boues P ayant la plus faible). Elles donnent également des indications sur l'évolution des boues au cours du stockage. Il est notamment observé que les boues fraîches gardent une plus forte humidité au cœur des stocks par rapport à leur surface (P.1 par rapport à P.0), et que la durée de stockage entraîne une diminution de

ce paramètre avec des taux d'humidité moindres sur les stocks de boues vieillis (respectivement N.V0 et N.V1 par rapport à N.0, et K+.V0 et K+.V1 par rapport à K.0).

Les déterminations des teneurs en fibres et en carbonate de calcium sont effectuées par mesures de PAF pour chaque prélèvement (Fig.III.9c et Fig.III.9d).

Pour une même origine de boues, si l'on compare les compositions des échantillons frais (début de stock) avec les échantillons vieillis (fond de stock), on peut noter que les teneurs en fibres sont plus faibles pour les échantillons présentant une durée de stockage plus longue (-10% à -15% de fibres pour N.V0 et N.V1 par rapport à N.0, et pour K+.V0 et K+.V1 par rapport à K.0). A l'inverse, leurs proportions en phase calcaire sont plus élevées (+10% à +15% de calcaire pour N.V0 et N.V1 par rapport à N.0, et pour K+.V0 et K+.V1 par rapport à K.0). Ces différences traduisent une évolution temporelle des boues de papier avec une modification de leurs compositions, surtout sur les prélèvements effectués en fond de stock qui présentent une durée de stockage plus longue.

À l'inverse, si l'on compare les échantillons prélevés en surface ou en cœur de stock, peu de différences sont observées (respectivement P.0, N.V0 et K+.V.0 par rapport à P.1, N.V1 et K+.V1). Il est donc difficile de conclure quant à une différence d'évolution dépendante des conditions d'oxygénation des stocks. Il est possible que le mode de prélèvement n'ait pas permis de caractériser une grande variabilité dans les conditions d'oxygénation. En effet, les échantillons en surface ont été prélevés de l'extrême surface du stock (0m) à une profondeur d'environ 30 cm mais on peut envisager que les conditions d'oxygénation soient modifiées à une plus faible profondeur (couche protectrice limitant l'apport d'oxygène depuis la surface de quelques centimètres seulement).

Des mesures effectuées par un analyseur de gaz ont été entreprises dans ce sens, dans le but d'identifier les quantités de dioxygène O₂ disponibles en fonction de la profondeur dans le stock de boues, mais les résultats n'étaient pas concluants et n'ont pas permis de conclure quant à la différence d'oxygénation des prélèvements.

Les prélèvements sont également analysés par dosage colorimétrique afin de déterminer leurs taux respectifs d'acides organiques totaux (TOA) (Fig.III.9e). Les différents échantillons analysés sont très distincts les uns des autres.

Les prélèvements de boues P présentent des taux faibles de TOA avec une concentration légèrement supérieure pour l'échantillon de cœur de stock (4,6 mg/g pour P.1). Les écarts sont plus marqués pour les boues N. L'échantillon de boues fraîches N.0 a un taux de TOA moyen (7 mg/g) tandis qu'une forte différence est observée entre les échantillons vieillis prélevés en surface (4,5 mg/g pour N.V0) ou au cœur du fond de stock (12,8 mg/g pour N.V1). Ces écarts peuvent s'expliquer par une dégradation des boues de papier favorisée en fond de stock (durée de stockage plus longue) et au cœur du stock (conditions optimales de température et de faible oxygénation pour la dégradation de la cellulose et la formation des composés intermédiaires). Les boues de papier K fraîches (K.0) sont caractérisées par un taux de TOA très élevé (25,7 mg/g) alors que les échantillons en fond de stock sont moins concentrés (13,2 mg/g en surface et 10,5 mg/g au cœur). Ces mesures montrent que les boues K peuvent présenter un état altéré plus avancé dès leur arrivage en usine puisqu'elles ont un taux très élevé en acides organiques, supposant une dégradation plus rapide et d'une aptitude et sensibilité au vieillissement plus marquées que les autres types de boues.

De plus, considérant que les espèces détectées par les mesures TOA sont formées au cours de la dégradation de la matière lignocellulosique contenue dans les boues de papier, les fortes différences entre le début du stock et le fond de stock peuvent s'expliquer par le fait que le cycle de décomposition

de ces espèces intermédiaires se soit poursuivi avec les étapes suivantes du processus de dégradation anaérobie. Celui-ci s'effectue en quatre étapes [56] successives (présentées au paragraphe 2.3.3 de la Partie I) avec formation de composés intermédiaires de nature organique et acide se décomposant en fin de réaction pour donner du méthane [53], [54]. Les échantillons prélevés en fond de stock ayant une plus longue durée de stockage pourraient donc présenter des stades avancés de dégradation.

Les analyses et caractérisations des stocks de boues de papier disponibles sur site de production mettent en évidence plusieurs éléments.

D'une part, il a été confirmé qu'il existait une grande variabilité des boues de papier, selon leur provenance (papeteries d'origine) et selon les arrivages, marquée par des irrégularités de l'état initial des boues de papier lors de leur livraison sur site, au niveau de leur composition (parts fibreuse et minérale) et de leur taux d'acides organiques.

D'autre part, les analyses des prélèvements industriels ont montré que les boues de papier présentaient des évolutions différentes selon leur nature et selon les paramètres de stockage. En effet, les boues peuvent se dégrader au cours de leur stockage sur site, évolution dépendant de la durée de stockage (différences observées entre le début et le fond de stock), et des conditions de stockage (oxygénation des stocks, différences observées entre la surface et le cœur du stock). La température du milieu pourra également jouer un rôle puisqu'il a pu être observé sur site industriel que les stocks de boues de papier évoluaient différemment en fonction de la saison, avec notamment une accélération des modifications en été.

2.2. Évolution des boues de papier lors d'un stockage en laboratoire

L'analyse des stocks industriels de boues de papier ne permettant pas de mettre directement en évidence les tendances nettes de l'évolution des boues au cours du stockage, un vieillissement en laboratoire, sous conditions plus contrôlées, est effectué sur les trois natures de boues K, N et P.

Différents échantillons de chaque boue de papier étudiée (K, N et P) sont utilisés lors de cet essai dans le but d'étudier l'évolution de la composition des boues (teneur en fibres organiques et minéraux) au cours de leur stockage en conditions définies en laboratoire.

Les échantillons de boues de papier sont caractérisés à réception afin de connaître leurs compositions initiales. Un prélèvement est ensuite effectué tous les 10 jours sur des échantillons de boues de papier (quantité de 1 kg à 1,2 kg de boues humides) compactés et stockés à température ambiante à la lumière naturelle (échantillons K_a, N_a et P_a) ou à l'obscurité (échantillons K_b, N_b) dans des flacons fermés avec un apport très limité en oxygène (conditions proches de l'anaérobie).

La teneur en cellulose de ces différents prélèvements est déterminée par analyse thermique DSC/ATG, dont les résultats sont présentés en Figure III.10.

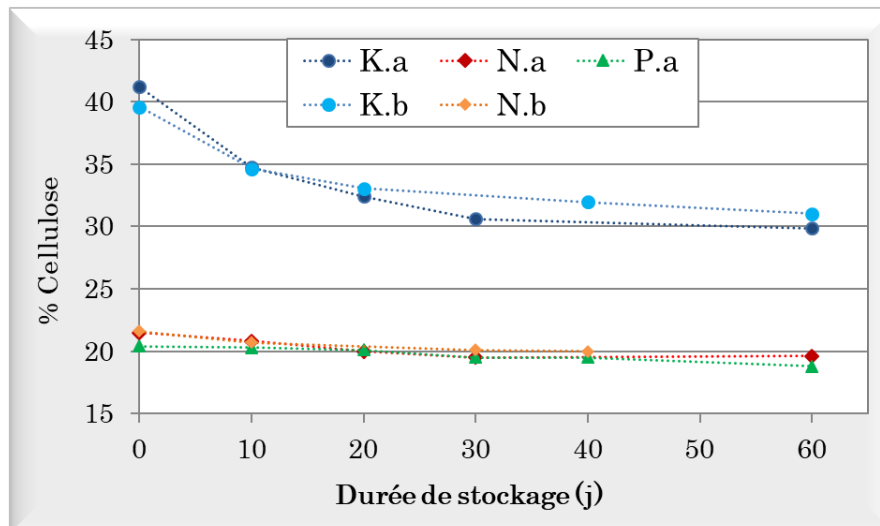


Figure III.10 : Évolution de la teneur en cellulose (déterminée par analyse DSC/ATG) de différents échantillons de boues de papier K, N et P stockés en laboratoire

Les taux initiaux de cellulose de chaque échantillon reflètent les compositions caractéristiques des trois boues de papier étudiées avec une proportion plus forte pour les boues K que pour les deux autres boues (environ 40 % contre 20 % à 22 % pour les échantillons de boues N et P).

L'évolution de la teneur en cellulose au cours du stockage est davantage marquée pour les échantillons de boues K quelles que soient les conditions de stockage. Dans les deux cas (K_a avec lumière et K_b à l'obscurité), le taux de cellulose a diminué d'environ 10 % en 30 à 40 jours de stockage, tandis que les échantillons N_a , N_b et P_a montrent une diminution plus faible avec seulement 1,5 % à 2 % en 60 jours. Cette évolution montre que les boues de papier, stockées dans des conditions contrôlées proches de celles rencontrées en usine, se dégradent au cours du temps avec la décomposition des fibres de cellulose [39], [96].

La diminution du taux de cellulose est également plus importante lorsque le ratio cellulose/fibres totales est élevé. Ainsi, les boues K, qui ont le plus fort ratio cellulose/fibres totales (0,75-0,80), montrent une forte diminution de leur teneur en cellulose au cours du temps, tandis que les boues N, avec un ratio intermédiaire, subissent une faible diminution de cellulose (2 %). Les boues de papier P, qui possèdent le plus faible ratio cellulose/fibres (0,55-0,60), subissent une très faible diminution du taux de cellulose (1 à 1,5 %).

Il n'y a pas de différence notable observée selon les conditions d'accès à la lumière (échantillons K_a et N_a stockés à la lumière par rapport aux échantillons K_b et N_b stockés à l'obscurité). Ce paramètre ne semble pas influencer sur la dégradation des fibres de cellulose.

Les boues de papier peuvent donc être dégradées au cours du temps lors de leur stockage, évolution observable notamment par la diminution du taux de cellulose. La capacité et l'aptitude de dégradation des boues semble dépendre de leurs origines et de leurs compositions. Ainsi, les boues de papier K semblent être les boues les plus facilement dégradables, hypothèse appuyée par les analyses effectuées lors de l'état des lieux des stocks industriels de boues de papier (présentées au paragraphe précédent 2.1).

Dans le but d'étudier plus en détails la dégradation des boues de papier pouvant impacter la part fibreuse de celles-ci au cours du stockage et les composés formés et libérés par cette altération, nous nous intéresserons au vieillissement accéléré des boues de papier en laboratoire.

2.3. Vieillissement accéléré des boues de papeterie en laboratoire

Afin de favoriser la dégradation des boues de papier pour étudier plus en détails la décomposition des fibres de cellulose et la formation de composés intermédiaires supplémentaires, des essais de vieillissement ont été réalisés dans des conditions optimales de digestion anaérobie.

Dans cet objectif, les boues sont préparées sous forme de suspension aqueuse afin d'améliorer leur dégradabilité [97], puis placées dans un milieu fermé et pauvre en oxygène en conditions mésophiles (38°C, température optimale pour l'action bactérienne de digestion anaérobie) [66], [67], [70].

Les essais de vieillissement accéléré sont effectués sur des échantillons de boues prélevées à réception c'est-à-dire n'ayant pas été stockées au préalable sur site industriel. Deux types de tests (réacteur unique ou flacons, protocoles présentés en Partie II, Chapitre 2) seront mis en œuvre et leurs performances discutées.

2.3.1. Vieillissement accéléré des boues de papier en réacteur

Dans un premier temps, le vieillissement est réalisé sur un mélange de boues de papier K+N (reçues en laboratoire en proportions 50/50), préparées en suspension à 60 g/L et stockées dans un réacteur fermé et maintenu en conditions mésophiles par bain-marie (38°C) (Partie II, paragraphe 2.1.2).

Cette méthode présente l'avantage de partir d'un échantillon unique, mais avec des intrusions répétées dans le milieu pour l'échantillonnage et avec des prélèvements quasi-quotidiens.

Le suivi de l'évolution des boues de papier K+N en réacteur (identifié par R1-KN) est réalisé sur une période de 30 jours, avec le prélèvement et l'analyse de 20 échantillons. Différents paramètres sont analysés au cours de ce vieillissement. Les Figures III.11a et III.11b présentent respectivement l'évolution du pH et de la conductivité ionique de la suspension prélevée ainsi que les mesures des taux d'acides organiques totaux (TOA) des surnageants obtenus après centrifugation des prélèvements. Les surnageants sont également analysés par dosage de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) afin de mettre en évidence la présence de matière organique oxydable, et donc dégradable, dans les surnageants des échantillons de suivi. Ces valeurs sont exprimées en milligrammes équivalent d'acide acétique par gramme de boues de papier. Les valeurs de DCO seront comparées aux valeurs TOA afin d'évaluer si des composés supplémentaires non détectés par TOA sont présents dans le milieu.

Au début du vieillissement, la suspension de boues K+N présente un pH neutre (7,02) et une valeur de conductivité ionique de 0,6 mS/cm (Fig.III.11a). La valeur initiale du taux de TOA (5,8 mg TOA/g BP, Fig.III.11b) montre la présence de composés organiques acides qui se solubilisent en phase aqueuse lors de la mise en suspension des boues de papier. La mesure initiale de la DCO (15 mg éq.A.Ac/g BP) confirme la présence de composés organiques oxydables en solution.

Les boues de papier présentent ensuite une évolution en trois phases. Dans un premier temps, le pH s'acidifie (valeur minimale de 6,6) tandis que la conductivité et les taux de TOA et DCO évoluent de manière inverse avec une augmentation jusqu'à J+7 (respectivement jusqu'à 1 mS/cm, 14 mg TOA/g

BP et 19,5 mg éq.A.Ac/g BP). Puis le pH augmente tandis que la conductivité et les taux de TOA et DCO diminuent. Une troisième phase est observable par la stabilisation des trois paramètres à partir de J+15.

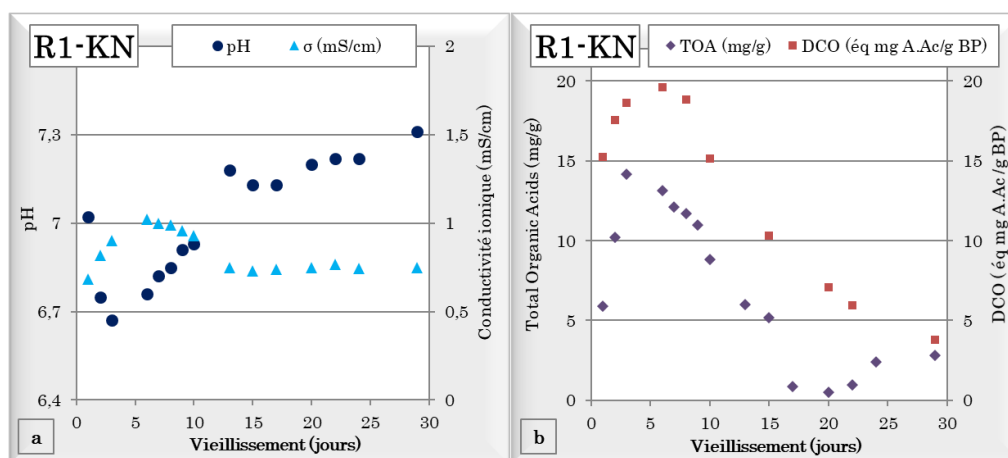


Figure III.11 : Suivi au cours du temps du pH et de la conductivité ionique des prélèvements de suspension (a) et des taux de TOA et DCO des surnageants (b) lors du vieillissement des boues de papier K+N en réacteur R1-KN

Si l'on exprime les résultats des dosages par DCO en équivalent acide acétique par gramme de boues de papier, on arrive à des valeurs légèrement supérieures à celles des dosages TOA (Fig.III.11b). Ces différences indiquent la présence d'autres composés que les acides organiques en solution comme des sucres, des résidus fins de fibres ou de la cellulose soluble.

➤ *Essais complémentaires de vieillissement accéléré en réacteur*

Afin de confirmer ces observations, des essais supplémentaires sont réalisés dans les mêmes conditions mais à partir d'échantillons purs afin de distinguer le comportement de chaque boue de papier. Ainsi, deux essais complémentaires sont effectués sur les boues de papier semblant les plus facilement dégradables, à savoir les boues K. Ces deux essais, réalisés à partir de deux échantillons différents de boues K, sont identifiés par R2-K et R3-K.

Lors de ces deux vieillissements supplémentaires et comme lors du premier essai, des suivis de pH et de conductivité sont réalisés sur les suspensions de boues de papier tandis que les surnageants sont analysés par détermination colorimétrique du taux d'acides organiques TOA. Les surnageants de l'essai R3-K sont également analysés par dosage de la Demande Chimique en Oxygène (DCO).

Les Figures III.12 et III.13 présentent respectivement l'évolution de ces paramètres pour les essais de vieillissement accéléré en réacteur des boues R2-K et R3-K.

Ces deux essais complémentaires confirment les observations effectuées lors de l'étude du vieillissement accéléré R1-KN. En effet, les boues de papier étudiées ici présentent au cours du temps une évolution similaire à celle observée précédemment. Cette évolution peut être décomposée en trois phases [98] avec dans un premier temps une diminution du pH accompagnée d'une augmentation de la conductivité ionique (Fig.III.12a et III.13a), du taux de TOA et de la DCO (Fig.III.12b et III.13b) entre J0 et J+5 ou J+7.

Ensuite, une seconde phase est caractérisée par l'augmentation des valeurs de pH et par la diminution des trois autres paramètres étudiés. La stabilisation du système est ensuite observée à partir de J+15 pour les deux essais R2-K et R3-K.

Comme précédemment, les dosages DCO effectués sur les surnageants des prélèvements R3-K et exprimés en équivalent acide acétique, sont légèrement supérieurs aux valeurs des dosages TOA, ces différences peuvent s'expliquer par la présence d'autres composés comme des sucres, des résidus fins de fibres ou de la cellulose soluble.

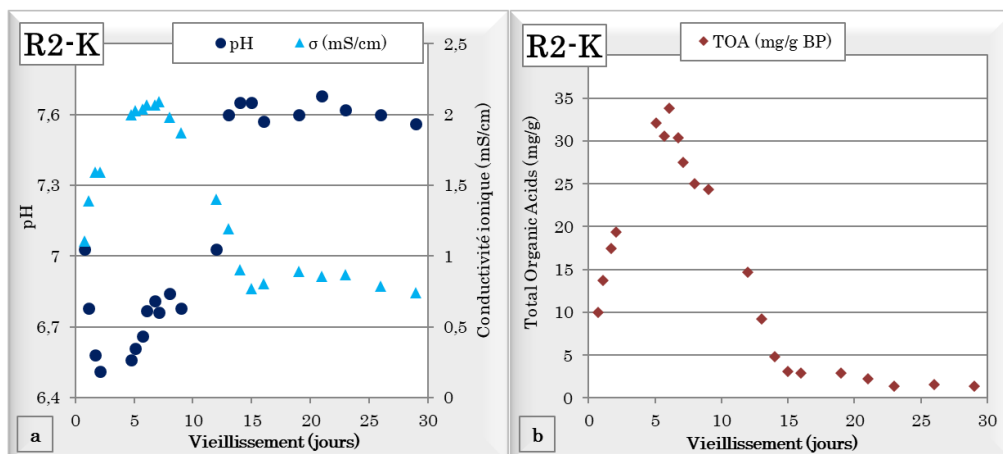


Figure III.12 : Suivi au cours du temps du pH et de la conductivité ionique des prélèvements de suspension (a) et des taux d'acides organiques totaux (TOA) des surnageants (b) lors du vieillissement des boues de papier K en réacteur R2-K

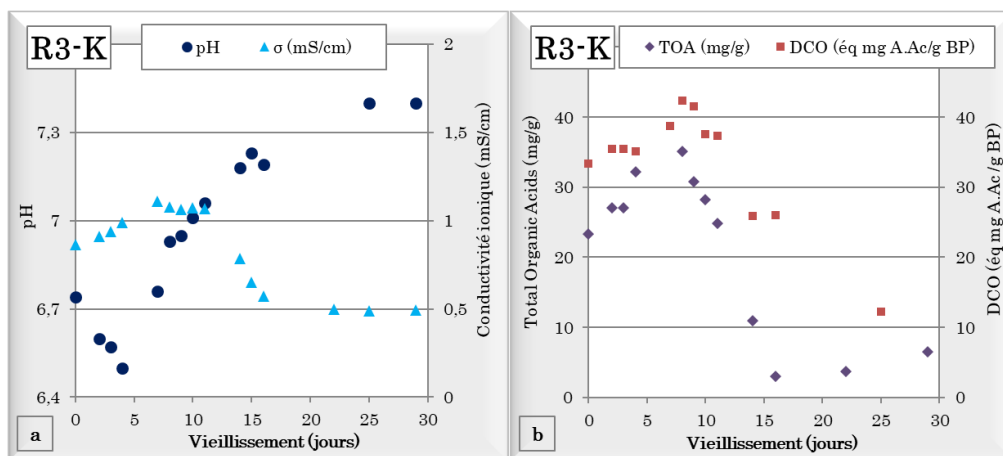


Figure III.13 : Suivi au cours du temps du pH et de la conductivité ionique des prélèvements de suspension (a) et des taux de TOA et DCO des surnageants (b) lors du vieillissement des boues de papier K en réacteur R3-K

L'étude du vieillissement des boues de papier sous forme de suspension aqueuse diluée est une méthode acceptable pour réaliser une dégradation accélérée des boues de papeterie. Cette méthode permet bien de dégrader les boues de papier comme le suggère la formation de composés caractéristiques de la dégradation anaérobie des fibres de cellulose (composés détectés par les dosages TOA et DCO). Cependant, l'homogénéisation et surtout les conditions d'anaérobie stricte doivent être améliorées.

En effet, les essais effectués sur des volumes importants de suspension conservée dans un réacteur fermé et homogénéisé par agitation par ancre magnétique ont mis en évidence plusieurs difficultés expérimentales. Le volume de suspension est trop important pour garantir une bonne homogénéisation, qui est irrégulière, influant directement sur la reproductibilité des résultats. Par

ailleurs, travailler sur la suspension globale induit des modifications de l'équilibre du système à chaque prélèvement réalisé sur la suspension de boues de papier, et impacte directement les conditions d'oxygénation du mélange.

Pour ces raisons et après plusieurs essais de vieillissement en réacteur, une nouvelle méthode de vieillissement accéléré de boues de papier en flacons individuels a été préférée.

2.3.2. Vieillissement accéléré des boues de papier en flacons individuels

Cette nouvelle méthode de vieillissement consiste en un ensemble de flacons individuels fermés contenant les échantillons de boues de papier préparés en suspension aqueuse (25 à 30 mL par flacon). Les flacons sont stockés en étuve à une température de 38°C afin de respecter les conditions mésophiles de dégradation. Ainsi, les échantillons sont maintenus sous conditions anaérobies strictes et les suspensions peuvent être davantage concentrées en boues sans rencontrer de difficultés d'homogénéisation (100 g/L contre 60 g/L précédemment dans le cas du vieillissement en réacteur). Cette méthode a l'avantage de limiter la modification du milieu réactionnel (observée suite aux prélèvements réguliers sur les essais en réacteur), même s'il existe un risque d'évolution différente entre les différents échantillons.

Des vieillissements sont effectués sur des échantillons des trois boues de papier K, N et P, incorporés dans des flacons individuels en anaérobie et maintenus sous conditions mésophiles en étuve avec une homogénéisation manuelle quotidienne. Pour chaque nature de boues, les expériences sont répliquées et les résultats ci-après présentent les moyennes obtenues sur deux essais.

Comme lors des essais en réacteur, l'évolution du pH et de la conductivité ionique des suspensions sera étudiée ainsi que l'évolution du taux d'acides organiques TOA présents dans les surnageants après centrifugation de la suspension. Des mesures de DCO pourront également être effectuées sur les surnageants afin de caractériser la présence éventuelle de composés supplémentaires non détectés par dosage TOA.

L'évolution des échantillons de boues de papier en suspension a été étudiée sur une période de 40 à 50 jours pour les trois boues K, N et P. Les mesures de pH et de conductivité ionique des suspensions de boues, ainsi que leurs écarts moyens, sont présentées respectivement en Figure III.14 pour les boues K (III.14a), N (III.14b) et P (III.14c), tandis que l'évolution du taux d'acides organiques TOA et de la DCO des surnageants sont présentées respectivement en Figure III.15a et III.15b.

En début de vieillissement, les suspensions de boues K présentent un état initial différent des boues N et P. Le pH est plus faible (6,5 contre 7,5 pour N et P) tandis que la conductivité est plus élevée (3 mS/cm contre 1,2 mS/cm et 0,4 mS/cm pour N et P respectivement). Les taux de TOA sont également proches pour les vieillissements de boues N et P (12 à 14 mg/g), tandis que les boues de papier K présentent un taux plus élevé de 26,9 mg/g. Ces observations laissent penser que les boues de papier K présentent un état de dégradation initial plus avancé que les deux autres boues de papier.

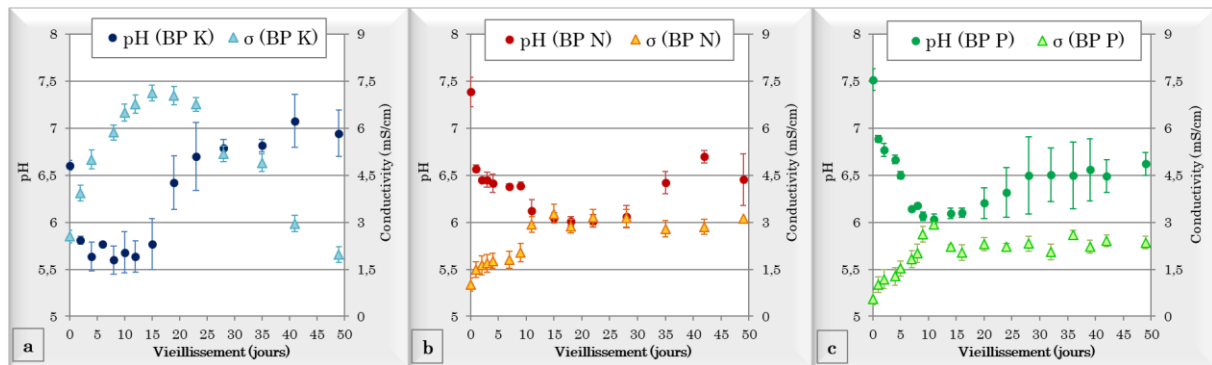


Figure III.14 : Suivi au cours du temps du pH et de la conductivité ionique des suspensions lors du vieillissement en flacons individuels des boues de papier K (a), N (b) et P (c)

Le suivi du pH des suspensions (Fig. III.14abc) montre une évolution en trois phases. Premièrement, une acidification légère a lieu au cours des 10 premiers jours de vieillissement [99] où une valeur minimale de pH est atteinte (autour de 5,6 pour K et autour de 6 pour les boues N et P). Ensuite, les valeurs de pH augmentent plus ou moins rapidement selon les échantillons pour revenir à une valeur proche de la neutralité (sur une période d'environ 15 jours). Enfin, le pH reste stable à environ 7 pour les boues K et autour de 6,5 pour N et P. La présence de matière minérale en forte proportion dans les boues de papier induit un pouvoir tampon important sur le milieu conduisant à une stabilisation du pH favorable au processus complet de la digestion anaérobie [100].

L'évolution de la conductivité ionique est à l'inverse de celle du pH, avec une augmentation régulière dans les premiers jours de vieillissement pour atteindre des valeurs maximales à J+15 pour les boues K (7 mS/cm) et entre J+12 et J+15 pour les boues N et P (environ 3 mS/cm). La conductivité décroît ensuite fortement pour K jusqu'à la fin de l'essai (3 mS/cm à J+50) alors qu'elle reste stable pour les suspensions de boues N et P (à 3 mS/cm et 2,5 mS/cm respectivement).

Des différences sont également observées sur l'évolution du taux d'acides organiques TOA selon la nature des boues étudiées (Fig.III.15a). Bien que les trois boues de papier présentent une évolution globalement similaire, les taux de TOA détectés sont très différents selon l'origine des boues, comme observé lors de la caractérisation des stocks industriels de boues de papier.

L'évolution du taux TOA suit celle de la conductivité ionique et est donc à l'inverse de celle du pH [101]. Ainsi, elle présente deux phases distinctes avec, dans un premier temps, une augmentation au cours des 15 premiers jours de vieillissement pour atteindre des valeurs maximales. Durant cette première phase, les boues N et P évoluent de manière similaire avec des taux de TOA proches tandis que les boues K ont une augmentation plus forte avec de fortes valeurs maximales (95 mg/g contre 40 mg/g en J+15). Le taux maximal de TOA est atteint après une plus longue durée de vieillissement pour les boues de papier N (50 mg/g autour de J+25). Puis, dans un second temps, approximativement à partir de J+15 pour les boues K et P et à partir de J+25 pour les boues N, une diminution des taux de TOA est observée jusqu'à la fin du vieillissement. Les taux restent plus ou moins stables au cours des derniers jours de vieillissement, notamment pour les boues P (taux de TOA autour de 15 mg/g de J+35 à J+50).

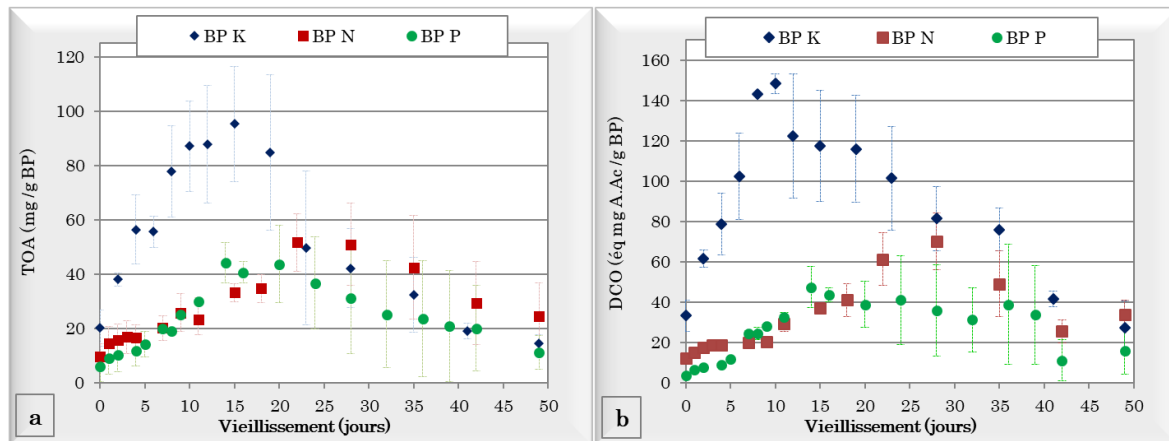


Figure III.15 : Suivi au cours du temps du taux d'acides organiques TOA (a) et de la DCO (b) des surnageants lors du vieillissement en flacons individuels des boues de papier K, N et P

Le suivi des valeurs de DCO des échantillons de boues de papier (Fig.III.15b, exprimée en équivalent acide acétique) montre une évolution similaire à celle des taux de TOA (valeurs légèrement supérieures), avec une augmentation jusqu'à J+10 (boues K), J+15 (boues P) ou J+20 (boues N) avant une diminution, plus ou moins régulière selon les échantillons. Les valeurs de DCO des boues N et P sont proches tandis que les boues K ont des taux plus élevés, comme observé sur les valeurs de TOA. Ces mesures de DCO confirment la présence de matière organique oxydable dans les boues en suspension au cours de leur vieillissement en flacons [102], matière principalement caractérisée par la présence de composés organiques acides, détectés par les mesures de TOA. Les valeurs légèrement supérieures en équivalent acide acétique peuvent s'expliquer par la présence de composés supplémentaires, comme observé précédemment lors des essais de vieillissement accéléré en réacteur (paragraphe 2.3.1).

A l'instar des observations effectuées en réacteur, ces essais de vieillissement en flacons individuels confirment que les boues de papier en suspension peuvent être dégradées au cours du temps sous des conditions mésophiles et sous anaérobies. Ces évolutions sont cependant plus nettes et surtout plus reproductibles.

Si l'on revient aux différentes étapes suivies par la dégradation des boues, on constate que la première est caractérisée par la diminution du pH [99], [103] et par l'augmentation de la conductivité ionique, du taux d'acides organiques TOA et de la DCO [102]. Elle peut être associée à la formation d'espèces acides, organiques et oxydables [98], [104]–[106] et peut donc correspondre aux phases d'hydrolyse [105] et d'acidogenèse de la digestion anaérobie des fibres de cellulose. Cette étape est rapide et intense dans le cas des boues de papier K.

La seconde étape, observable par l'augmentation du pH et la diminution des autres paramètres [102], peut alors correspondre à la phase limitante de l'hydrolyse [107] accompagnée de la décomposition et de la consommation des espèces formées précédemment [98], [104], soit les phases d'acétogenèse et de méthanogenèse de la digestion anaérobie.

Une troisième étape peut être observée sur les boues de papier témoignant de la stabilisation du système, avec des valeurs plus ou moins constantes sur les différents paramètres étudiés.

Les différences de dégradation observées entre les trois boues (cinétique et taux de composés produits) seront discutées plus en détails dans le paragraphe 2.4 de ce chapitre.

➤ Évolution de la composition des boues de papier au cours du vieillissement

Pour chaque suivi réalisé lors du vieillissement en flacons, les échantillons de suspensions de boues de papier sont centrifugés. Si les surnageants sont utilisés pour déterminer les valeurs de TOA et DCO, les culots sont séchés puis broyés à 250 µm. Des analyses thermiques par DSC/ATG peuvent être réalisées sur certains de ces échantillons : au début du vieillissement (J0), en fin de vieillissement (J+40 ou J+50) et à deux temps intermédiaires (dépendants de la nature des boues et correspondant aux valeurs maximales de TOA/DCO ou à des valeurs intermédiaires). Les courbes de thermogravimétrie et les transitions thermiques observées par DSC sont utilisées pour déterminer la composition de chaque échantillon.

Les teneurs en cellulose, en autres fibres et en carbonate de calcium de chaque échantillon analysés sont présentées respectivement en Figures III.16a, III.16b et III.16c.

Les analyses de décomposition thermique des résidus de boues de papier vieilles en flacons et la détermination de leurs compositions montrent une évolution des fibres organiques au cours du temps [99], [105], [108]. Une diminution progressive de la teneur en cellulose est observée au cours du vieillissement pour les échantillons étudiés (Fig.III.16a), avec une diminution maximale de 9 % pour les boues K et de 3,5 % à 5 % pour les boues N et P entre le début et la fin du vieillissement. Il est ainsi intéressant de remarquer que seule une faible part de cellulose contenue dans les boues de papier est dégradée, ce qui peut être attribué à plusieurs raisons [106], [107] comme l'étape limitante d'hydrolyse, la capacité de digestion bactérienne de l'échantillon et l'effet tampon de la charge minérale limitant l'action bactérienne.

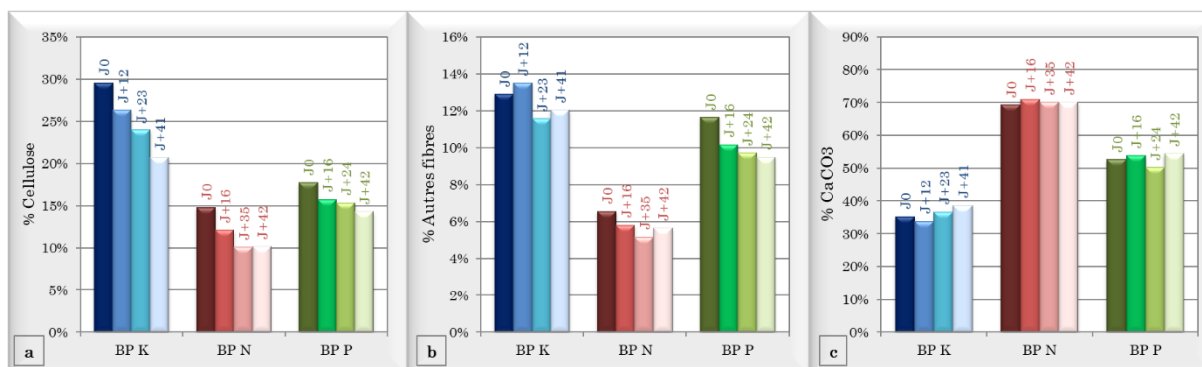


Figure III.16 : Évolution de la teneur en cellulose (a), en autres fibres (b) et en carbonate de calcium (c) au cours du vieillissement en flacons des boues de papier K, N et P, déterminées par analyses thermiques DSC/ATG

La teneur en autres fibres est également impactée par le vieillissement, avec des diminutions irrégulières sur les trois boues de papier (Fig.III.16b). En moyenne, la teneur en autres fibres diminue de seulement 1 % à 2 %. Cet écart est légèrement supérieur aux erreurs et incertitudes dues aux mesures. Dans le même temps, les teneurs en carbonate de calcium varient peu et de manière non significative (Fig.III.16c). Les variations témoignent des changements de proportions de la phase minérale suite à l'altération de la phase organique fibreuse des boues, causée par le vieillissement.

Ces caractérisations prouvent que le vieillissement des boues de papier en flacons conduit à une évolution et une dégradation des résidus de boues [99] causées par la décomposition des fibres [108] et impactant principalement les fibres de cellulose [105]. Ces altérations entraînent des changements au niveau des compositions caractéristiques des boues de papier avec notamment une modification des proportions des différents composés.

2.3.3. Identification et quantification des composés organiques par GC-MS

Les surnageants obtenus par centrifugation des suspensions de boues vieilles en flacons sont également analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée la spectrométrie de masse (GC-MS) afin d'identifier les composés mis en évidence par les mesures de taux d'acides organiques totaux TOA.

2.3.3.1. Détection et identification des composés organiques

L'analyse GC-MS permet de séparer les différents composés et de les identifier. Un exemple de chromatogramme, obtenu par l'analyse d'un échantillon de boues de papier P, est présenté en Figure III.17.

Chaque pic d'élution observé à un temps de rétention particulier est caractéristique de la présence d'un composé identifiable par spectrométrie de masse.

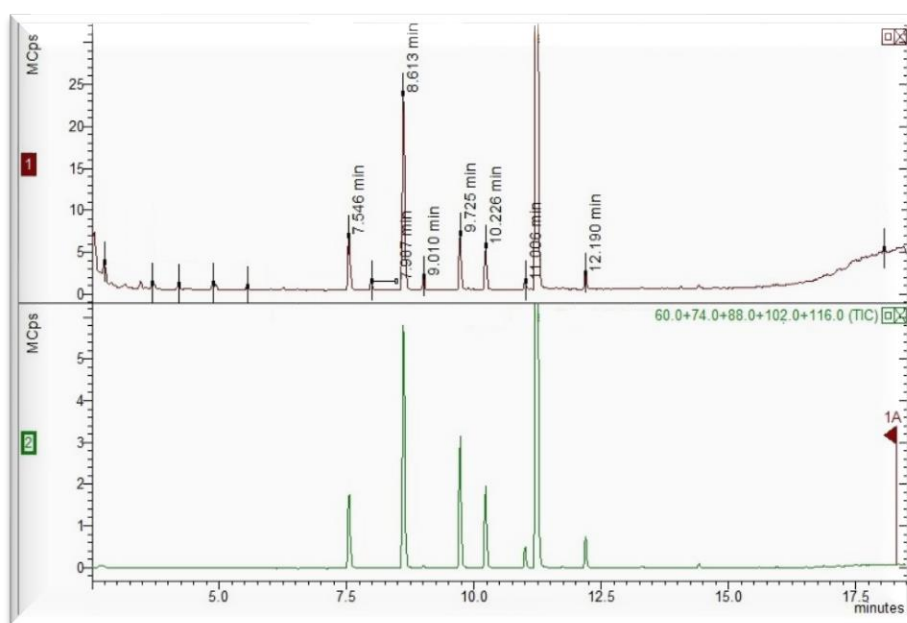


Figure III.17 : Chromatogramme obtenu par analyse GC-MS d'un échantillon de boues de papier P vieilles en flacons

Les analyses GC-MS effectuées sur les différents prélèvements de boues vieilles en flacons mettent ainsi en évidence la présence de composés distincts, représentés par des pics d'élution caractéristiques. Les composés détectés sont identifiés comme différents Acides Gras Volatils (AGV). La liste de ces composés, associés à des temps de rétention caractéristiques, est présentée dans le Tableau III.3.

Composés détectés	Chaîne carbonée	Temps de rétention
Acide acétique	C-2	7,6 min
Acide propionique	C-3	8,7 min
Acide iso-butyrique	C-4	9,0 min
Acide butyrique	C-4	9,7 min
Acide iso-valérique	C-5	10,2 min
Acide valérique	C-5	11,0 min
Acide hexanoïque	C-6	12,2 min

Tableau III.3 : Temps de rétention respectifs et caractéristiques des différents composés de type AGV détectés par analyse GC-MS des échantillons de boues de papier vieilles en flacons

Les intensités et aires des pics de chacun de ces composés sont dépendantes de leur concentration dans l'échantillon. Le développement d'une méthode d'étalonnage est cependant nécessaire pour les quantifier.

2.3.3.2. Développement de la méthode d'étalonnage interne utilisée pour la quantification des composés

La calibration et le développement d'une méthode d'étalonnage interne sont effectués afin de permettre la quantification des composés présents dans les échantillons et identifiés comme AGV. L'acide 2-éthylbutyrique est utilisé comme étalon interne. Le temps de rétention de ce composé est de 11,3 min.

➤ *Préparation des solutions étalons*

Cinq solutions étalons, notées A à E, et contenant les sept AGV cibles et l'étalon interne, sont préparées en phase aqueuse dans une gamme de concentration dépendante de l'AGV. Les concentrations exactes de ces étalons sont présentées dans le Tableau III.4.

C° AGV (mg/L)	Etalon A	Etalon B	Etalon C	Etalon D	Etalon E
Etalon interne : Acide 2-éthyl-butyrique	3,19	3,04	3,22	3,99	3,32
Acide acétique	5,39	9,89	15,14	20,37	25,06
Acide propionique	5,18	9,83	12,63	15,45	20,17
Acide iso-butyrique	1,23	1,99	3,17	4,34	5,37
Acide butyrique	1,09	2,16	3,01	4,04	5,16
Acide iso-valérique	1,07	2,17	2,95	4,00	5,02
Acide valérique	1,12	2,19	3,03	4,06	5,02
Acide hexanoïque	1,14	2,16	3,05	4,21	5,26

Tableau III.4 : Composition des solutions étalons utilisées pour l'étalonnage interne des analyses GC-MS

➤ **Détermination des coefficients de réponse relatifs**

Deux répliques de chaque solution étalon sont extraits en phase organique puis analysés en GC-MS. Ainsi, pour chaque analyse effectuée, les concentrations en AGV et en étalon interne sont connues et les aires des pics correspondants sont déterminés. On aura donc pour chaque AGV étudié et pour l'étalon interne les relations (III.1) et (III.2) suivantes :

$$m_{AGV} = C_{AGV} * V = K_{AGV} * A_{AGV} \quad (III.1)$$

$$m_{ét.int} = C_{ét.int} * V = K_{ét.int} * A_{ét.int} \quad (III.2)$$

avec : C_{AGV} et $C_{ét.int}$: concentrations de l'AGV et de l'étalon interne

K_{AGV} et $K_{ét.int}$: coefficient de réponse de l'AGV et de l'étalon interne

A_{AGV} et $A_{ét.int}$: aire des pics de l'AGV et de l'étalon interne

Les coefficients de réponse relatifs des AGV par rapport à l'étalon interne seront donc calculés grâce à la relation (III.3) :

$$K_{AGV/ét.int} = \frac{K_{AGV}}{K_{ét.int}} = \frac{C_{AGV} * A_{ét.int}}{C_{ét.int} * A_{AGV}} \quad (III.3)$$

Les coefficients de réponse relatifs de chaque AGV par rapport à l'étalon interne sont déterminés pour les 2 modes d'analyse utilisés (Full-scan et SIM). Les valeurs moyennes calculées à partir des analyses de chaque solution étalon sont présentées dans le Tableau III.5. Ces moyennes sont obtenues avec un écart-type compris entre 2 % et 7 %.

Coefficients de réponse relatifs des AGV par rapport à l'acide 2-éthylbutyrique							
	$K_{Ac/ét.int}$	$K_{Pr/ét.int}$	$K_{i-But/ét.int}$	$K_{But/ét.int}$	$K_{i-Val/ét.int}$	$K_{Val/ét.int}$	$K_{Hex/ét.int}$
Analyse Full-scan	75,081	14,961	2,049	2,265	1,239	1,426	1,121
Analyse SIM	40,061	13,145	1,923	1,858	0,863	1,127	1,086

Tableau III.5 : Coefficients de réponse relatifs des 7 AGV étudiés par rapport à l'étalon interne (acide 2-éthylbutyrique) utilisés pour la quantification des échantillons par analyse GC-MS

➤ **Quantification des AGV dans les échantillons**

L'analyse des échantillons par GC-MS permet la détection et la détermination de l'aire des pics des AGV cibles et de l'étalon interne.

Connaissant alors les aires des pics des AGV et de l'étalon interne (A'_{AGV} et $A'_{ét.int}$), la concentration de l'étalon interne introduit dans l'échantillon ($C_{ét.int}^{éch}$) ainsi que les coefficients de réponse relatifs des 7 AGV ($K_{AGV/ét.int}$), la concentration de chaque AGV pour chaque échantillon pourra être calculée par la formule (III.4) :

$$C_{AGV}^{éch} = K_{AGV/ét.int} * C_{ét.int}^{éch} * \frac{A'_{AGV}}{A'_{ét.int}} \quad (III.4)$$

Les concentrations ainsi calculées sont exprimées en mg d'AGV par litre de solution. Connaissant la concentration initiale de la suspension de boues de papier (g BP/L), les concentrations de chaque AGV pourront être exprimées en mg d'AGV par gramme de boues.

Il est également possible d'exprimer, à partir des masses molaires de chaque AGV, les concentrations en mmol d'AGV/L solution. Les valeurs totales en AGV peuvent alors être comparées aux taux d'acides organiques totaux TOA, lui aussi exprimé en mmol/L (en équivalent acide acétique).

2.3.3.3. Quantification des composés dans les échantillons de boues de papier

Les coefficients de réponse relatifs de chaque AGV, calculés grâce à l'étalonnage interne effectué par l'acide 2-éthylbutyrique, permettent de quantifier les sept composés AGV présents dans les divers échantillons de boues analysés.

L'évolution des concentrations de chacun des sept AGV détectés dans les échantillons de boues de papier K, N et P sont présentées respectivement sur la Figure III.18a, III.18b et III.18c. Les concentrations sont exprimées en mg d'AGV par gramme de boues de papier.

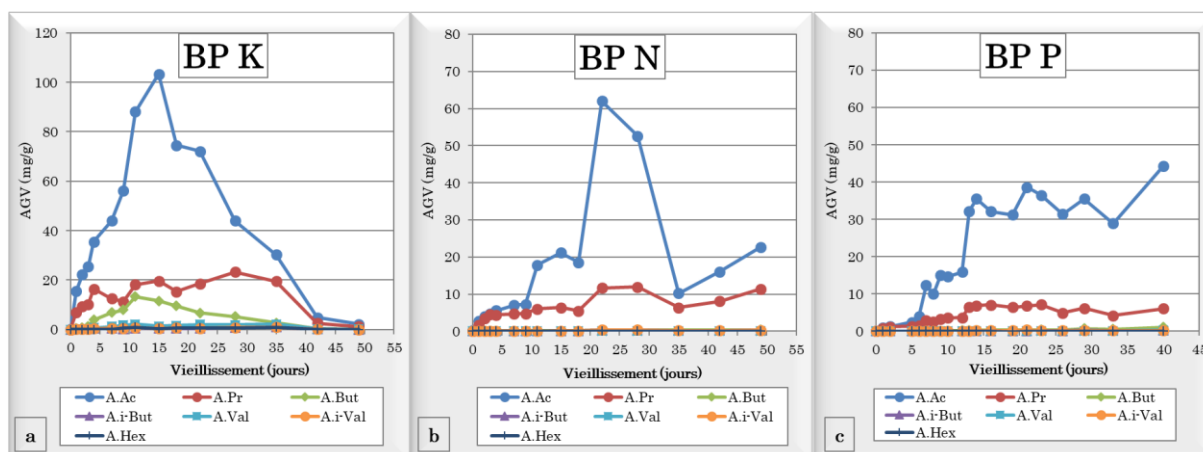


Figure III.18 : Évolution au cours du temps de la concentration en mg/g des 7 AGV détectés par GC-MS (mode SIM) dans les échantillons lors du vieillissement en flacons des boues de papier K (a), N (b) et P (c)

Ces quantifications mettent en évidence les différences de formation et de décomposition des sept AGV au cours du vieillissement des boues en flacons. La dégradation de ces boues conduit majoritairement à la production d'acide acétique et propionique [82], [104], [105], [108]–[110]. L'acide butyrique est également présent à des quantités significatives sur les échantillons de boues de papier K (Fig.III.18a), tandis que les autres AGV étudiés sont présents en plus faibles proportions, absents ou non détectés (quantités trop faibles).

Les évolutions des concentrations des trois AGV majoritaires formés au cours du vieillissement des boues de papier K, N et P sont présentées en Figure III.19a pour l'acide acétique, III.19b pour l'acide propionique et III.19c pour l'acide butyrique.

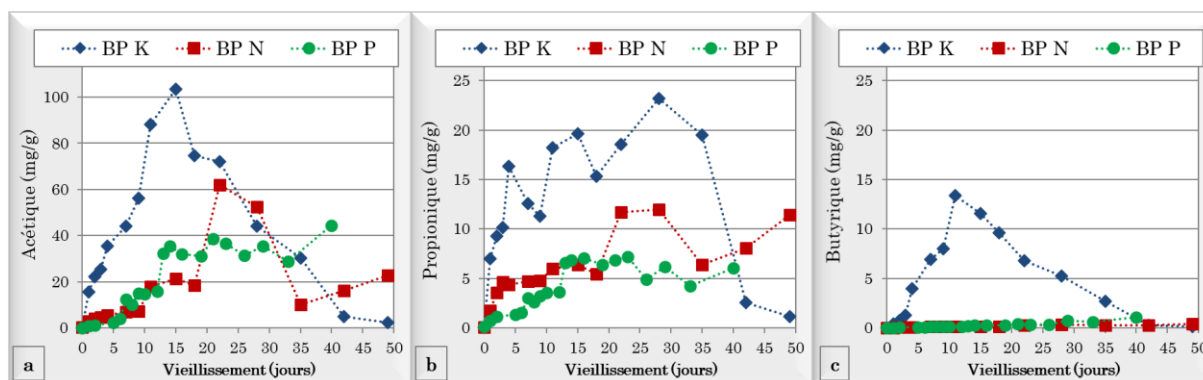


Figure III.19 : Évolution au cours du temps de la concentration en acide acétique (a), acide propionique (b) et acide butyrique (c) des échantillons de vieillissement en flacons des boues de papier K, N et P

L'acide acétique est le composé AGV formé majoritairement pour les trois boues de papier (Fig.III.19a). Sa concentration augmente de manière très marquée au cours des 10 premiers jours de vieillissement des boues K pour atteindre une valeur maximale de 100 mg/g, puis elle chute autour de 30 mg/g en J+35.

Le taux d'acide acétique est plus faible pour les boues N et P pour lesquelles l'évolution est limitée au cours des 10 premiers jours de vieillissement. Les boues P montrent ensuite une concentration plus élevée que les boues N, de l'ordre de 35 mg/g et relativement stable à partir de J+15 jusqu'à la fin du vieillissement en J+40. Les boues N présentent une concentration en acide acétique de 20 mg/g entre J+10 et J+20 avant de connaître une forte augmentation autour de 55-60 mg/g entre J+22 et J+30. La concentration en acide acétique chute ensuite à de plus faibles valeurs à partir de J+35 avec environ 15 mg/g jusqu'à la fin du vieillissement.

L'acide propionique est présent dans les échantillons à des taux plus faibles que l'acide acétique (Fig.III.19b). Les boues K possèdent les plus forts taux d'acide propionique avec une production constante au début du vieillissement pour atteindre environ 20 mg/g à J+30.

L'évolution du taux d'acide propionique dans les échantillons de boues P est similaire à celle observée pour l'acide acétique avec une augmentation faible au cours des premiers jours de vieillissement (J0 à J+5) avant une stabilité à une plus forte valeur (autour de 7 mg/g) entre J+15 et la fin du suivi à J+40. Dans le cas des boues N, la concentration en acide propionique est relativement stable à 5 mg/g entre J+3 et J+17 avant d'augmenter autour de 12 mg/g entre J+22 et J+30, présentant ainsi une évolution similaire à celle observée pour l'acide acétique.

L'acide butyrique (Fig.III.19c) est présent à l'état de traces dans les échantillons de boues N et P, tandis qu'il est quantifié à des taux significatifs pour les boues K. Formé au cours des 10 premiers jours de vieillissement, l'acide butyrique atteint une valeur maximale d'environ 14 mg/g à J+12, avant de connaître une diminution progressive jusqu'à J+50.

Les quantifications effectuées pour chacun des trois AGV les plus représentatifs mettent en évidence les comportements, propres à chaque type de boues de papier K, N et P, observés précédemment.

En effet, les boues de papier K se démarquent à nouveau des deux autres boues N et P par de plus forts taux d'AGV formés et par la présence d'acide butyrique à des valeurs significatives et non détecté dans les autres cas.

➤ **Comparaison de la quantification des AGV par GC-MS avec les mesures du taux d'acides organiques totaux (TOA)**

Chacun des sept AGV ciblés est ensuite exprimé en millimoles équivalentes d'acide acétique par litre de solution d'échantillon, et leur somme peut être comparée aux mesures globales d'acides organiques totaux (TOA), déterminées par dosage colorimétrique et elles aussi exprimées en millimoles équivalentes d'acide acétique par litre de solution. Le résultat est ensuite reporté en fonction du temps de vieillissement pour chacune des boues de papier K, N et P (Fig.III.20).

Non seulement les taux d'AGV détectés sont identiques quelle que soit la méthode utilisée (GC-MS ou dosage TOA) mais ils évoluent de manière similaire. Seule une légère différence est observée sur les échantillons de boues de papier P à partir de 15 jours de vieillissement (Fig.III.20c), pourtant aucun pic supplémentaire pouvant correspondre à un composé autre que les AGV n'a été observé lors des analyses chromatographiques.

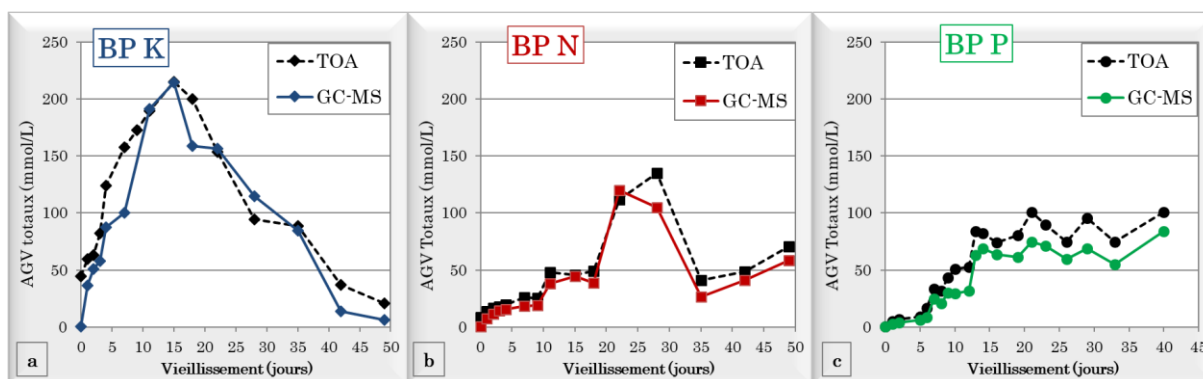


Figure III.20 : Évolution de la concentration totale en AGV au cours du vieillissement en flacons des boues de papier K (a), N (b) et P (c) déterminée par analyse GC-MS ou par dosage colorimétrique TOA

La comparaison entre ces deux méthodes indique d'une part que le dosage colorimétrique, qui peut être effectué de manière simple et rapide par rapport aux analyses GC-MS, est une méthode fiable pour la quantification globale des AGV présents dans les échantillons de boues de papier. D'autre part, cela nous indique que tous les composés présents en solution sont détectés par la GC-MS et qu'il n'y aurait pas d'autres composés supplémentaires formés que les AGV ciblés. Les écarts entre mesures TOA et DCO peuvent donc s'expliquer par la présence de fibres fines ou de cellulose soluble dans les surnageants des échantillons, non détectées par les dosages TOA ou en chromatographie (dans les conditions utilisées).

Les dosages colorimétriques TOA permettant de détecter et de quantifier de manière simple et rapide les AGV présents dans les échantillons, cette méthode sera alors utilisée préférentiellement lors des études et essais réalisés par la suite. Nous parlerons alors uniquement de taux d'AGV et les résultats des mesures TOA seront exprimés en milligrammes d'AGV par gramme de boues de papier.

2.4. Compréhension et origine des différences de comportement des boues de papier face au vieillissement

Les boues de papier évoluent au cours du temps suite à un phénomène de digestion anaérobie des fibres de cellulose contenues dans celles-ci, entraînant la formation d'AGV comme composés intermédiaires. Selon la nature des boues de papier étudiées, des comportements différents face à la dégradation ont pu être observés, que ce soit au niveau des taux d'AGV libérés ou au niveau du type d'AGV formé. Les boues de papier K présentent notamment un comportement distinct avec des taux élevés d'AGV et la présence majoritaire d'acides acétique, propionique et butyrique.

Le suivi des acides organiques TOA quantifiés au cours du vieillissement des boues de papier en flacons montrent que les taux formés sont dépendants des caractéristiques des boues de papier et de leurs suspensions [104], les quantités détectées étant deux fois plus hautes pour les boues K que pour les boues N et P. Or, les boues K étant composées d'un fort taux de fibres courtes et d'une faible proportion de lignine, elles se caractérisent par une plus grande dégradabilité que les boues de papier P qui possèdent une forte proportion de lignine. De manière similaire, les boues N, ayant une teneur similaire en fibres mais une proportion de lignine légèrement plus faible, se caractérisent par une dégradabilité proche des boues P. Il est donc possible de s'interroger sur l'effet de la lignine ou tout du moins sur l'effet du rapport lignine/fibres totales.

Concernant la cinétique de production des composés acides (TOA), les observations sont cohérentes avec celles développées précédemment. Le vieillissement des boues de papier K produit des taux plus importants et de manière plus rapide que les boues N et P avec des valeurs maximales atteintes respectivement en J+15, J+25 et J+20.

Cela confirme que les boues K sont les boues les plus facilement et les plus rapidement dégradables, tandis que les boues P présentent une évolution plus limitée. En effet, avec une forte proportion en matière fibreuse de type lignine, les boues P ont les taux de TOA les plus faibles en fin de vieillissement avec une diminution de celui-ci intervenant rapidement au cours du vieillissement. La durée de dégradation semble plus longue pour les boues N, avec une teneur en fibres plus faible et une formation plus lente des espèces caractéristiques de la dégradation.

Ainsi, les deux premières cinétiques de dégradation, principalement l'hydrolyse – étape limitante de la digestion anaérobie [98], [111] et l'acidogenèse, semblent dépendantes des compositions caractéristiques des boues de papier et en particulier de leur composition en matière organique [108].

Les fibres de cellulose peuvent présenter une structure cristalline couplée à une phase amorphe [24]. Or, le taux de cristallinité des fibres de cellulose a un impact sur la dégradabilité de celles-ci, la phase amorphe étant préférentiellement attaquée au cours de l'hydrolyse [112] comme démontré par les travaux d'Arantes et Saddler [113] et de Howell et al. [114]. Le taux de cristallinité des fibres de cellulose peut être calculé grâce à l'analyse de celles-ci par Diffraction aux Rayons X [27], [114]–[117]. Des analyses DRX sont donc entreprises sur les trois natures de boues de papier dans le but de caractériser la cristallinité éventuelle des fibres de cellulose présentes dans les phases organiques des boues. Une comparaison est effectuée avec le diffractogramme obtenu par l'analyse de cellulose cristalline. Ces analyses permettent également d'identifier la composition de la phase minérale des boues de papier.

Ainsi, les diffractogrammes obtenus pour les échantillons de boues K, N et P (Fig.III.21) présentent les pics caractéristiques des trois minéraux principaux présents dans ces résidus de l'industrie papetière. Il s'agit de la calcite (CaCO_3), de la kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) et du silicate de magnésium (talc, $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). En revanche, aucun des trois pics caractéristiques de la présence de cellulose sous forme cristalline (à $2\theta = 15,7^\circ$; $22,6^\circ$ et $35,2^\circ$ [27], [117], [118], Fig.III.21) n'est observé sur les diffractogrammes des boues de papier K, N et P. Cela indique que les boues de papier sont caractérisées par une phase fibreuse amorphe, qui peut être aisément dégradée en conditions anaérobies. Il n'y a donc pas de différences de cristallinité de la cellulose entre les trois natures de boues pouvant expliquer les comportements différents observés sur les boues K, N et P lors des essais de vieillissement.

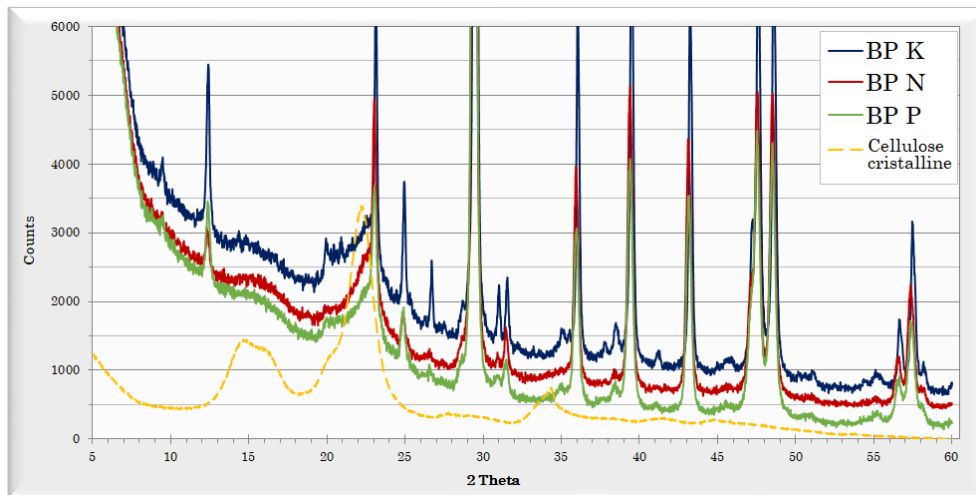


Figure III.21 : Diffractogrammes des trois boues de papier K, N et P et de cellulose cristalline analysées par DRX

Les différences de comportement des trois boues de papier face au vieillissement ne pouvant être expliquées par une différence de cristallinité des fibres de cellulose, nous nous intéressons alors à la morphologie et à la nature des fibres présentes dans les boues de papier. Pour cela, des analyses morphologiques par l'analyseur *MorFi* (CTP) sont effectuées sur les trois boues avant et après un essai de vieillissement accéléré en flacons, afin d'étudier les modifications engendrées par la dégradation anaérobie des boues au niveau de leurs proportions fibreuses. La Figure III.22abc présente respectivement les analyses morphologiques des boues de papier K, N et P avant et après vieillissement.

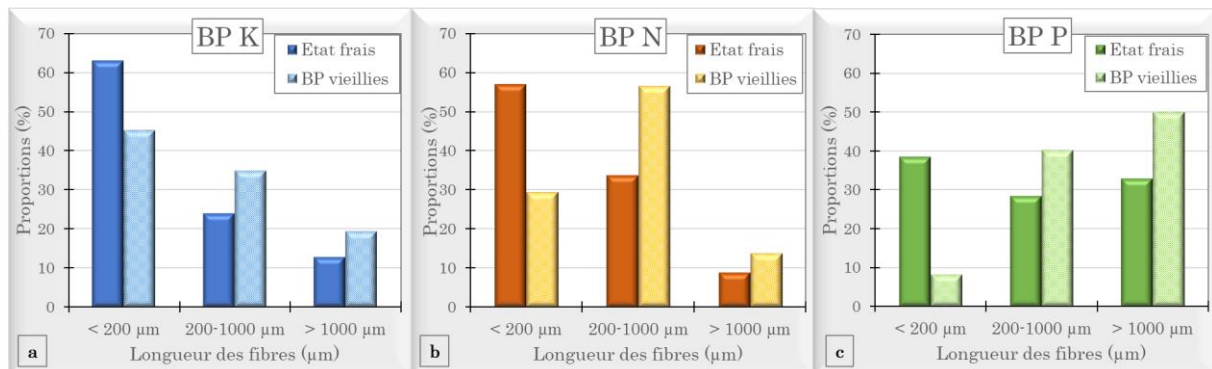


Figure III.22 : Proportions des fibres, déterminées par analyse morphologique, avant et après vieillissement en flacons des boues de papier K (a), N (b) et P (c)

Le vieillissement des boues de papier entraîne une modification de la part fibreuse de celles-ci. En effet, leurs proportions en fibres courtes (inférieures à 200 μm), fibres moyennes (200 à 1000 μm) et fibres longues (supérieures à 1000 μm) sont impactées par la dégradation. Les boues vieilles présentent de plus fortes proportions en fibres moyennes et longues et des proportions plus faibles en fibres courtes par rapport à leur caractérisation en état frais (Fig.III.22). Les fibres courtes sont donc présentes en plus faible quantité après le vieillissement, expliquant les proportions plus fortes en fibres de longueur supérieure à 200 μm .

Ces observations montrent que les fibres courtes sont préférentiellement attaquées et dégradées au cours du vieillissement des boues de papier. La présence de fibres cellulosiques de plus courte longueur facilite la première étape de la digestion, l'hydrolyse, qui consiste à attaquer et réduire les chaînes polymériques en leurs constituants monomériques [53], [54], [119]. Les fibres courtes, à faibles degrés de polymérisation, présentent donc une plus forte réactivité et dégradabilité [113] que celles caractérisées par des longueurs plus importantes et donc des degrés de polymérisation plus élevés.

Concernant la dégradation des fibres lignocellulosiques, Vance et al.[32] et Li et al.[103] ont pu montrer que la lignine est le composé le plus stable face à la dégradation, les fibres étant plus résistantes à la digestion anaérobie [120] (biodégradabilité plus faible que les matières cellulosiques). De plus, les fibres de lignine formant une matrice autour des fibres cellulosiques [24], [30], [31], [119], elles peuvent jouer un rôle protecteur sur les fibres cellulosiques face à l'attaque bactérienne [24], [32]–[35], [121] en limitant l'action des enzymes hydrolytiques. Cet effet a également été rapporté par Scharer et Moo-Young [106]. La dégradation étant moins importante sur les échantillons possédant une forte teneur en lignine [97], [122], le comportement des boues de papier face à la dégradation est donc dépendant des proportions en fibres de cellulose et de lignine présentes dans celles-ci.

Ainsi, on peut expliquer le fait que les boues de papier P semblent les moins sensibles à la dégradation et sont les boues les moins problématiques lors de leur utilisation en industrie pour la production de briques de terre cuite (de par leur forte proportion en fibres longues et une forte teneur en lignine). À l'inverse, les boues de papier K sont les plus problématiques et les plus sensibles face à la dégradation (de par leur forte proportion en fibres fines et un faible taux de lignine).

Pour conclure, les boues K, qui sont celles qui se dégradent le plus avec des productions d'AGV les plus élevées, sont celles qui se caractérisent par une forte teneur en fibres (45% à 55%), notamment en fibres de cellulose avec un fort ratio cellulose/fibres totales, couplé à un indice Kappa faible (respectivement 0,75-0,80 et 23,8), et une forte proportion en fibres courtes (63% < à 200 μm , Fig.III.6) par rapport aux deux autres natures de boues de papier étudiées. À l'inverse, les boues de papier P sont les plus stables avec une teneur fibreuse moyenne (30% à 35%) mais avec un fort ratio lignine/fibres totales (0,40-0,45), confirmé par un indice Kappa plus élevé (35,6), et une faible proportion en fibres courtes (39% < à 200 μm).

Conclusion de la Partie III

Les caractérisations effectuées sur différentes boues de papeterie ont mis en évidence une forte variabilité de celles-ci en fonction de leur nature et de leur origine, conduisant à une irrégularité des stocks livrés en briqueterie. Les matières argileuses étant stables au cours du temps, les boues de papier sont ainsi les seuls composants des mélanges industriels entraînant des variations d'une campagne de production à une autre.

Les différentes études réalisées ont mis en évidence l'altération des boues de papier au cours du temps suite à la dégradation anaérobie des fibres de cellulose contenues dans les phases organiques des boues. Cette dégradation, qui est un processus en plusieurs étapes, conduit à la formation de composés intermédiaires identifiés comme des Acides Gras Volatils. La quantification de ceux-ci par GC-MS a montré que les acides acétique, propionique et butyrique étaient les AGV formés majoritairement au cours du vieillissement des boues de papier. La quantification globale des AGV présents dans le milieu peut également être effectuée par dosage colorimétrique, méthode rapide et fiable, facilement applicable à l'échelle industrielle.

Il a également été montré que les boues de papier présentaient un comportement différent face au vieillissement selon leurs caractéristiques.

Ces différences de sensibilité face à la dégradation peuvent s'expliquer par des compositions et caractéristiques fibreuses différentes selon les boues de papier utilisées. La présence d'une plus forte proportion de fibres de lignine semble protéger les fibres de cellulose en les rendant moins accessibles à l'action bactérienne, alors que les fibres cellulosiques ayant une courte longueur seront plus facilement décomposées que celles présentant des longueurs plus importantes.

Le vieillissement des boues de papier étant caractérisé principalement par la formation de composés AGV, il convient maintenant d'étudier l'effet de la présence de ceux-ci sur les caractéristiques des mélanges industriels, le comportement des produits céramiques et sur l'apparition des phénomènes indésirables.

Partie IV. Étude de la criticité
des caractéristiques des
boues de papier sur le
comportement des produits
céramiques

Nous chercherons dans cette quatrième partie à caractériser l'effet de la présence de boues de papier incorporées en phase argileuse lors de l'élaboration d'échantillons céramiques et à étudier la criticité de leurs caractéristiques sur le comportement des produits céramiques. Pour cela, le premier chapitre étudiera l'impact de la présence des composés AGV sur les propriétés céramiques des produits tandis que le second chapitre permettra de faire le lien avec les défauts industriels via l'analyse de plusieurs cas industriels. Enfin, la distribution des AGV en phase argileuse sera étudiée dans le troisième chapitre.

Chapitre 1. Impact des AGV et des boues de papeterie sur les propriétés céramiques

Afin d'étudier la criticité des boues de papeterie et de leurs caractéristiques sur le comportement des produits céramiques, il convient, dans un premier temps, d'étudier l'impact de la présence des AGV, composés résultant de la dégradation des boues de papier, ainsi que leur rôle éventuel sur l'apparition des incidents industriels.

Pour cela, l'effet de la présence d'AGV sera étudiée dans deux conditions, via l'incorporation de composés purs de sels d'AGV en phase argileuse, et via l'incorporation de boues de papeterie caractérisées par des taux d'AGV plus ou moins élevés en phase argileuse.

Ces deux essais permettront d'identifier les paramètres impactés par la présence d'AGV et de comprendre les phénomènes intervenant dans les briques selon les caractéristiques des boues de papier incorporées. Nous pourrions également chercher à définir une valeur seuil de concentration des composés conduisant à l'apparition des phénomènes industriels.

Une seule et même phase argileuse est sélectionnée et utilisée tout au long des différents essais céramiques. Il s'agit d'une argile de type kaolinite utilisée sur le site de production Wienerberger France situé dans l'ouest de la France à Durtal (49).

Cette argile, identifiée par la mention « *DUR-RM* », est choisie pour ses propriétés caractéristiques spécifiques : relativement facile à façonner, elle ne contient pas ou très peu de matières organiques et de calcaire et est peu sensible au séchage. Cette propriété est essentielle quant à la problématique des travaux de recherche. En effet, lors de l'élaboration d'éprouvettes céramiques, l'utilisation d'une argile peu sensible au séchage ne conduit pas à l'apparition de fissuration inhérentes aux caractéristiques de la phase argileuse. À l'inverse, certaines phases argileuses, ayant une forte sensibilité au séchage lorsqu'elles sont utilisées pures, peuvent conduire à la formation de fissures et à la casse des échantillons céramiques formés. L'utilisation d'une telle argile ne permettrait donc pas d'étudier et fausserait l'impact des boues de papier et de la présence des AGV sur les phénomènes indésirables de fissurations et de casses des produits céramiques.

1.1. Incorporation d'échantillons industriels de boues de papeterie en phase argileuse

Une première campagne de production d'échantillons de laboratoire est réalisée en incorporant des boues de papeterie dans la phase argileuse constituée de l'argile DUR-RM. Cette campagne permettra d'étudier, de manière préalable, l'incorporation de boues de papier en phase argileuse et l'impact de leurs caractéristiques, notamment leur concentration en AGV, sur les propriétés physico-chimiques et céramiques des échantillons.

1.1.1. Élaboration des mélanges recomposés à partir d'échantillons industriels de boues de papeterie

Pour cela, les boues de papier incorporées sont choisies parmi différents prélèvements réalisés sur site industriel et étudiés précédemment dans la Partie III.2.2. Parmi ces prélèvements, plusieurs échantillons sont sélectionnés de manière à représenter les 3 natures de boues étudiées tout au long des essais réalisés, à savoir un échantillon de chaque boue K, N et P. La sélection est également effectuée de manière à étudier des boues présentant des taux différents en AGV (taux faible, taux moyen ou forte concentration) et caractérisées par des temps de stockage, et donc de vieillissement, différents.

Ainsi, 4 échantillons de boues de papier sont retenus pour la réalisation de mélanges recomposés (Tableau IV.1).

Echantillon boues de papeterie	P.1	K.0	N.V0	N.V1
Durée de stockage	Boues moyennes (3-5 j stockage)	Boues fraîches (0 j stockage)	Boues vieilles (15 j stockage)	Boues vieilles (15 j stockage)
Taux AGV	4,6 mg/g	25,7 mg/g	4,5 mg/g	12,8 mg/g

Tableau IV.1 : Boues de papier sélectionnées parmi les échantillons analysés prélevés sur site industriel pour la réalisation des mélanges recomposés de la campagne n°1

Les 4 boues sont incorporées à hauteur de 12 % massique en sec dans la phase argileuse DUR-RM (correspondant à la proportion moyenne en porosants incorporés dans les mélanges industriels, comme indiqué en Partie I.1.4.). Un mélange témoin composé de la phase argileuse pure est également étudié. 5 mélanges recomposés sont réalisés :

- Mélange M-0 : Phase argileuse DUR-RM pure (mélange témoin)
- Mélange M+P.1 : Phase argileuse DUR-RM + boues P.1
- Mélange M+K.0 : Phase argileuse DUR-RM + boues K.0
- Mélange M+N.V0 : Phase argileuse DUR-RM + boues N.V0
- Mélange M+N.V1 : Phase argileuse DUR-RM + boues N.V1

Pour chaque mélange recomposé, une vingtaine d'éprouvettes de laboratoire sont ensuite obtenues par extrusion selon le procédé présenté en Partie II.1.2 (Fig.II.1).

Les cinq mélanges recomposés sont alors analysés au niveau de leurs caractéristiques physico-chimiques et céramiques via l'analyse des éprouvettes de laboratoire correspondantes. Ces analyses ne sont pas détaillées ici, mais présentées en Annexe D. Seul l'aspect de surface ainsi que l'analyse FTIR-ATR des surfaces seront présentés ici.

1.1.2. Aspects de surface et analyses des efflorescences des mélanges recomposés à partir d'échantillons industriels de boues de papeterie

Dans un premier temps, une caractérisation visuelle est effectuée après séchage et après cuisson des éprouvettes de laboratoire (Fig.IV.1). Puis, dans un second temps, des analyses FTIR-ATR sont réalisées sur les éprouvettes sèches (Fig.IV.2).

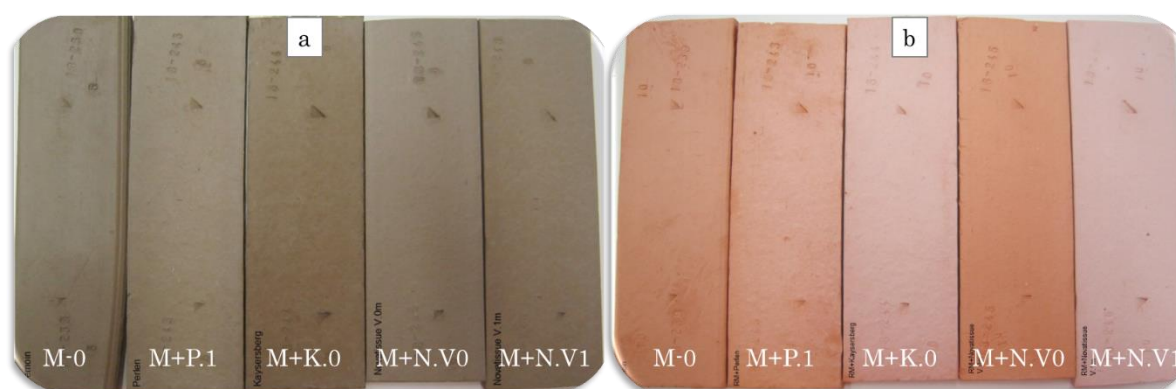


Figure IV.1 : Aspects de surface des éprouvettes de laboratoire des différents mélanges recomposés porosés de la campagne n°1 après séchage (a) et après cuisson (b)

Deux comportements différents sont observés au niveau des aspects de surface des mélanges recomposés. Les mélanges recomposés avec échantillons de boues de papeterie fortement concentrées en AGV (M+K.0 et M+N.V1) présentent des altérations de surface caractérisées par la modification de la coloration des éprouvettes sèches et par l'apparition d'efflorescences sur les éprouvettes cuites. Le changement de coloration (aspect plus foncé et plus terne) est observé uniformément sur la totalité de l'éprouvette après séchage (Fig.IV.1a) et se caractérise par l'apparition d'un blanchiment de surface après cuisson (Fig.IV.1b), caractéristique du phénomène d'efflorescence. À l'inverse, les éprouvettes des mélanges recomposés avec boues de papier peu concentrées en AGV (M+P.1 et M+N.V0) ne présentent pas de modification d'aspect de surface après séchage et après cuisson. Seul un léger film peut être observé en surface des échantillons cuits de M+P.1.

Afin de caractériser les efflorescences présentes en surface des échantillons, des analyses de surface par spectroscopie FTIR-ATR sont réalisées sur les éprouvettes sèches des 5 mélanges recomposés (Fig.IV.2).

L'analyse du mélange témoin M-0 permet d'identifier les bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse DUR-RM (entre 470 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} , analyse détaillée en Annexe B). Les spectres obtenus suite à l'analyse des éprouvettes sèches des mélanges avec boues de papier présentent ces mêmes bandes d'absorption. Des pics supplémentaires d'intensité différentes, peuvent également être observés dans la plage de 1400 à 1600 cm^{-1} selon le mélange analysé.

Ainsi, les mélanges M+K.0 et M+N.V1 présentent deux bandes d'absorption autour de 1420 cm^{-1} et $1560\text{-}1570\text{ cm}^{-1}$ d'intensité moyenne (transmittance à 0,80-0,85). Ces bandes sont caractéristiques de la vibration d'anion carboxylate et peuvent témoigner de la présence de composés AGV. Celles-ci sont visibles sur le spectre du mélange M+P.1 mais à des intensités plus faibles (transmittance à 0,95) tandis que seule celle autour de 1420 cm^{-1} est visible à faible intensité sur l'analyse de M+N.V0. Cette bande est également caractéristique de l'élongation de la liaison C=O du carbonate présent dans la phase minérale des boues de papeterie.

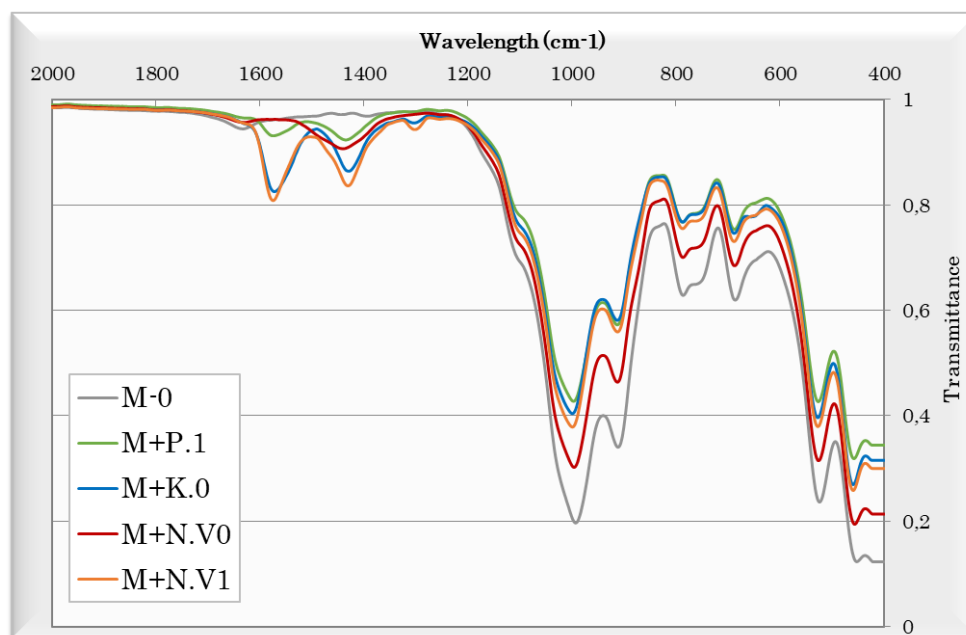


Figure IV.2 : Spectres FTIR-ATR des mélanges recomposés porosés de la campagne n°1, obtenus par analyse de surface des éprouvettes sèches

Les analyses de surface des éprouvettes sèches des différents mélanges mettent en évidence la présence de composés de type Acides Gras Volatils sur la surface des échantillons céramiques. Les intensités des bandes caractéristiques de ces composés sont en accord avec les observations visuelles d'efflorescences effectuées sur ces mêmes échantillons après cuisson (Fig.IV.1b). Les deux mélanges ayant les pics de forte intensité sont ceux présentant le plus d'efflorescences sur produits cuits, avec un blanchiment très important en surface (M+K.0 et M+N.V1). Il s'agit des 2 mélanges caractérisés par l'incorporation de boues de papier à taux élevé d'AGV (respectivement $25,7\text{ mg/g BP}$ et $12,8\text{ mg/g BP}$). Ces bandes caractéristiques sont absentes ou présentes à faible intensité sur les deux autres mélanges (M+P.1 et M+K.NO), qui sont eux caractérisés par la présence de boues de papier ayant un plus faible taux d'AGV ($4,5\text{ mg/g BP}$) et par l'absence de blanchiment à la surface des éprouvettes après cuisson.

L'étude de mélanges recomposés à partir d'échantillons industriels de boues de papeterie à taux d'AGV variés met en évidence le rôle de ces composés sur l'apparition des problématiques d'efflorescences. La présence de ces composés à la surface des échantillons conduit à la formation de blanchiment en surface selon le taux d'AGV des boues de papeterie. Les altérations de surface sont notamment observées lorsque les boues de papier incorporées présentent un taux élevé d'AGV (échantillons K.0 et N.V1 caractérisés par des taux supérieurs à 12 mg AGV/g BP).

1.2. Incorporation de sels d'Acides Gras Volatils en phase argileuse

L'incorporation d'échantillons industriels de boues de papeterie caractérisées par des taux variés en AGV a montré que les efflorescences sont dues à la présence de composés AGV à la surface des éprouvettes céramiques et que l'apparition de ces altérations est dépendante du taux d'AGV des boues de papier. L'identification et la quantification par analyse chromatographique GC-MS des composés formés pendant la dégradation des boues de papeterie ont quant à elles montré que les acides acétique, propionique et butyrique étaient les espèces majoritaires parmi les AGV produits par la digestion anaérobie des fibres de cellulose.

Il convient alors de s'interroger si l'impact de ces AGV sur les phénomènes d'efflorescences intervient de manière globale pour les trois composés ou s'il est spécifique à un de ces composés. Pour cela, les trois AGV produits majoritairement par la dégradation des boues de papier sont incorporés individuellement dans la phase argileuse DUR-RM précédemment sélectionnée.

1.2.1. Élaboration des mélanges recomposés argile/sels d'AGV

Les phases argileuses présentent en général des valeurs de pH proches de la neutralité. Aux vues des valeurs d'équilibres carboxyle/ion carboxylate des AGV étudiés, ceux-ci sont donc sous forme ionisée dans cette gamme de pH, leurs pKa respectifs étant compris entre 4,7 et 4,9.

C'est pourquoi ils sont étudiés sous forme de sels d'AGV (sels calciques ou sodiques selon la commercialisation des produits) : acétate de calcium (>99%, *Alfa Aesar*), propionate de calcium (>97%, *Alfa Aesar*) et butyrate de sodium (>98%, *Carl Roth*) (Fig.IV.3).

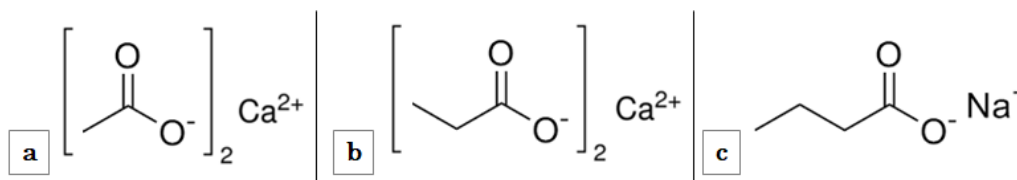


Figure IV.3 : Sels d'AGV utilisés pour l'incorporation en phase argileuse DUR-RM lors de la campagne n°2 : (a) acétate de calcium, (b) propionate de calcium et (c) butyrate de sodium

Ces sels d'AGV, préalablement dissous dans l'eau, sont incorporés dans la phase argileuse (présentant un taux d'humidité initial d'environ 15 %) à hauteur de 0,5 % massique, induisant ainsi un taux d'AGV au mélange sec de l'ordre de 3 mg AGV/g MR (dosage TOA).

Les mélanges obtenus sont constitués d'environ 10 kg à 12 kg de matières humides (après ajout d'eau afin d'atteindre l'humidité de façonnage optimale pour l'extrusion du mélange, située entre 28 % et 30 %). 4 mélanges recomposés sont réalisés au cours de cette deuxième campagne de production de laboratoire :

- Mélange M-0 : Phase argileuse DUR-RM pure (mélange témoin)
- Mélange M+Ac : Phase argileuse DUR-RM + Acétate de calcium
- Mélange M+Pr : Phase argileuse DUR-RM + Propionate de calcium
- Mélange M+But : Phase argileuse DUR-RM + Butyrate de sodium.

1.2.2. Caractérisation physico-chimique et céramique des mélanges recomposés argile/sels d'AGV

Les quatre mélanges recomposés sont analysés au niveau de leurs caractéristiques physico-chimiques et céramiques (Tableau IV.2) via l'analyse des éprouvettes de laboratoire correspondantes. Le mélange témoin présente les caractéristiques typiques d'une phase argileuse de nature kaolinite.

Concernant les caractéristiques granulométriques, la présence de sels d'AGV dans la phase argileuse n'entraîne pas de modifications. En effet, ceux-ci étant incorporés sous forme solubilisée en milieu aqueux lors de l'élaboration des différents mélanges recomposés, ils n'ont pas d'impact sur la granulométrie du mélange. Il y a également peu d'impact sur la capacité de reprise d'humidité de la phase argileuse (% MA). En revanche, suite à la décomposition thermique des composés intervenant dans les plages de température concernées, la présence de sels d'AGV augmente les valeurs de perte au feu (% PAF 400°C et % PAF 1050°C) des mélanges recomposés correspondants. Les sels d'AGV se décomposent en deux temps avec une première perte de masse, associée à une transition exothermique, située entre 380°C et 440°C puis une seconde, associée à une transition endothermique, située entre 700°C et 750°C pour les sels calciques et entre 800°C et 850°C pour le sel sodique. Les analyses thermiques de ces composés sont disponibles en Annexe C.

L'ajout de sels de calcium dans les mélanges M+Ac et M+Pr modifie les valeurs estimées en taux de calcaire de ces mélanges (calculées à partir du taux d'oxyde CaO déterminé par analyse XRF), qui sont plus élevées que pour les mélanges M-0 et M+But puisque celui-ci contient un sel sodique.

			M-0	M+Ac	M+Pr	M+But
Caractérisation physico-chimique	Granulométrie	% Refus > 63 µm	6,8	7,3	5,7	5,6
		20 - 63 µm (%)	12,8	15,2	9,6	9,6
		2 - 20 µm (%)	31,3	28,3	36,2	36,0
		< 2 µm (%)	49,1	49,2	48,5	48,8
	% PAF	400°C	1,66	2,06	2,18	2,11
		1050°C	6,77	6,97	7,36	7,35
XRF	% CaCO3	0,62	0,78	0,77	0,53	
Reprise d'humidité - % MA			3,7	3,4	3,5	3,3
Caractérisation céramique	Coefficient de diffusivité (10 ⁻⁹ m ² /s)		2,03	1,74	1,68	1,63
	% Retrait	Séchage	7,11	6,30	6,71	6,50
		Cuisson	0,21	0,13	0,27	0,27
		Total	7,07	6,26	6,75	6,49
	Densité	Sec	1,92	1,89	1,88	1,86
		Cuit	1,79	1,76	1,75	1,72
	Module d'élasticité	Sec (GPa)	10,9	11,5	10,3	10,2
Cuit (GPa)		13,9	12,0	13,1	13,0	
Taux de porosité - % Abs. Eau			15,9	17,2	18,1	18,3
Résistance mécanique - Flexion (kN)			0,68	0,47	0,42	0,46

Tableau IV.2 : Caractéristiques physico-chimiques et céramiques des mélanges recomposés de la campagne n°2 sans ou avec incorporation de sels d'AGV (M+Ac, M+Pr, M+But) en phase argileuse

Au niveau des caractéristiques céramiques des différents mélanges, l'ajout de sels d'AGV entraîne une diminution des retraits de séchage, et donc du retrait total, des éprouvettes de laboratoire qui présentent des densités (sèche et cuite) légèrement inférieures à celles du mélange témoin M-0 tandis que les modules d'élasticité secs des 4 mélanges sont similaires. La décomposition des sels d'AGV au cours de la cuisson des éprouvettes entraîne une augmentation de la porosité des produits céramiques (taux d'absorption d'eau plus élevés) et une diminution du module d'élasticité cuit et de leur résistance mécanique (flexion).

Si l'on s'intéresse plus particulièrement aux paramètres pouvant témoigner de l'impact des AGV sur les incidents industriels de fissurations et de casse, on notera que, en plus d'une diminution des retraits de séchage, l'ajout de sels d'AGV impacte fortement la vitesse de séchage des produits en le ralentissant, comme observé sur la Figure IV.4 présentant les courbes de diffusivité des 4 mélanges recomposés (évolution du taux d'humidité relative au cours du séchage rapide des éprouvettes). De plus, le coefficient de diffusivité, défini à partir des courbes de diffusivité, diminue de manière non négligeable lors de la présence de sels d'AGV dans les mélanges recomposés (diminution de $0,3 \cdot 10^{-9}$ à $0,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) (Tableau IV.2). Ce coefficient est un indicateur de la vitesse et de l'aptitude au séchage d'un mélange. Plus il est faible, plus le séchage est ralenti.

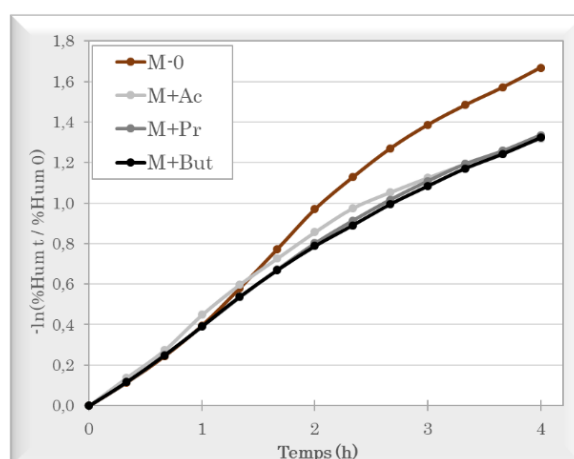


Figure IV.4 : Courbes de diffusivité des différents mélanges recomposés argile/sels d'AGV de la campagne n°2

L'ajout de sels d'AGV a donc bien un impact sur le séchage des éprouvettes. Celui-ci est modifié en présence d'AGV dans la phase argileuse, la vitesse de séchage étant ralentie. Une modification de séchage pourra être à l'origine de l'apparition de contraintes internes dans les produits conduisant à la fissuration voire à leur casse. Cet impact est indépendant de la nature de l'AGV incorporé.

1.2.3. Aspects de surface et analyses des efflorescences des mélanges recomposés argile/sels d'AGV

Afin d'étudier le rôle de la nature des AGV dans les phénomènes d'altérations de surface (blanchiment et efflorescences), les aspects de surface des tessons des différents mélanges recomposés pourront être comparés et analysés.

Une caractérisation visuelle, suivie d'analyse de surface, est donc effectuée après séchage (Fig.IV.5a) et après cuisson (Fig.IV.5b) des éprouvettes de laboratoire.

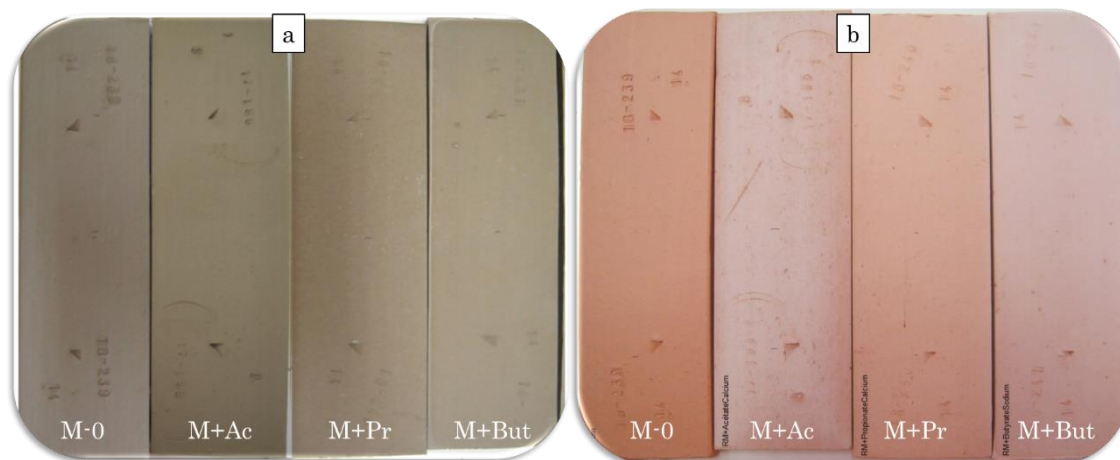


Figure IV.5 : Aspects de surface des éprouvettes de laboratoire des différents mélanges recomposés argile/sels d'AGV de la campagne n°2 après séchage (a) et après cuisson (b)

Contrairement au mélange argileux témoin, les mélanges recomposés avec sels d'AGV présentent des altérations de surface observables par la modification de la coloration des éprouvettes sèches et par l'apparition d'efflorescences sur les éprouvettes cuites. Ces modifications sont observées uniformément sur la totalité de l'éprouvette et sont caractéristiques des phénomènes observés sur les produits posant des problèmes en production.

Les altérations étant présentes sur les trois mélanges recomposés contenant les trois sels d'AGV, le rôle des AGV dans l'apparition des phénomènes d'efflorescences est établi de manière globale et n'est pas spécifique à un type de composé AGV.

Afin de confirmer la responsabilité des AGV dans la formation d'efflorescences en surface des échantillons, des analyses de surface par spectroscopie FTIR-ATR sont réalisées sur les éprouvettes sèches des 4 mélanges recomposés (Fig.IV.6).

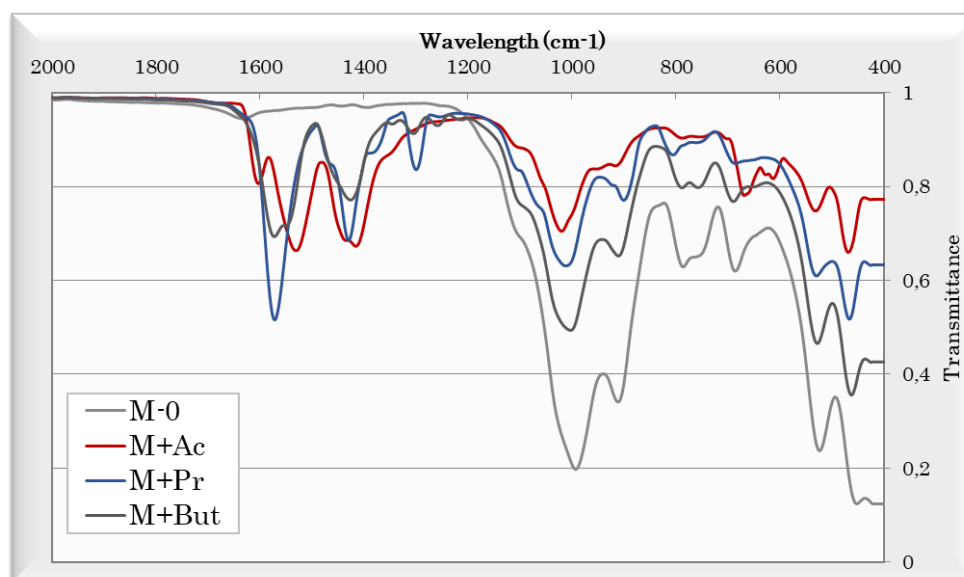


Figure IV.6 : Spectres FTIR-ATR des mélanges recomposés argile/sels d'AGV de la campagne n°2, obtenus par analyse de surface des éprouvettes sèches

Les spectres obtenus suite à l'analyse des éprouvettes sèches des mélanges avec sels d'AGV présentent les bandes d'absorption caractéristique de la phase argileuse (observables sur le spectre de M-0 entre 400 cm^{-1} et 1000 cm^{-1}) ainsi que des bandes d'absorption supplémentaires globalement présentes autour de 1420 cm^{-1} et $1560\text{-}1570\text{ cm}^{-1}$. Ces bandes sont caractéristiques de la présence d'anions carboxylates et correspondent aux bandes observées précédemment lors de l'analyse des éprouvettes sèches des mélanges recomposés contenant les échantillons industriels de boues de papeterie (Fig.IV.2). Les analyses de surface confirment donc que les efflorescences sont dues à la présence des composés AGV, sans spécificité quant à la nature de l'AGV, à la surface des éprouvettes céramiques.

L'incorporation de composés AGV sous forme de sels d'AGV en phase argileuse et l'analyse des éprouvettes de laboratoire formées par les différents mélanges recomposés ont donc permis de mettre en évidence le rôle et l'impact de ces composés sur les phénomènes problématiques industriels. En effet, les AGV impactent le processus de séchage des échantillons céramiques, en ralentissant la vitesse de séchage. De plus, les AGV présents en surface des échantillons après séchage sont responsables de l'apparition d'efflorescences et de blanchiment à la surface des produits cuits.

1.3. Incorporation de boues de papeterie à différents taux d'AGV en phase argileuse

Il a été montré précédemment que les AGV incorporés sous forme de composés purs de sels d'AGV dans la phase argileuse avaient un impact sur les propriétés physico-chimiques et céramiques (diminution de la vitesse de séchage, augmentation de la porosité) et sur l'aspect des matériaux argileux (formation d'efflorescences). L'incorporation d'échantillons industriels de boues de papier en phase argileuse a également montré que l'apparition d'efflorescences à la surface des échantillons dépendait de la concentration en AGV des boues de papier.

Afin d'étudier plus en détails l'impact et la criticité du taux d'AGV sur les propriétés des matériaux argileux, ainsi que l'effet combiné de la présence des AGV et des boues de papier dans des mélanges porosés, une troisième campagne de production d'échantillons de laboratoire est réalisée sur des mélanges obtenus par l'incorporation en phase argileuse de boues de papeterie caractérisées par des valeurs croissantes et contrôlées du taux d'AGV.

1.3.1. Élaboration des mélanges recomposés porosés à différents taux d'AGV

La première étude, présentée précédemment au paragraphe 1.1, a été effectuée sur des mélanges recomposés obtenus à partir d'échantillons industriels de boues de papeterie dont nous ne pouvions pas contrôler les caractéristiques (nature et âge des boues, taux d'AGV).

Nous cherchons donc ici à élaborer des mélanges recomposés porosés en contrôlant la nature et la concentration en AGV des boues de papier incorporées. Pour cela, différents mélanges sont réalisés en sélectionnant au préalable les boues de papier incorporées et le nombre de mélanges recomposés de manière à représenter une large gamme en AGV (d'une valeur minimale à un taux maximal très élevé avec des concentrations intermédiaires).

Ainsi, deux stocks de boues de papier de deux natures différentes, prélevés dès leur réception en usine et caractérisées par des taux très variés en AGV, sont mélangés dans des proportions variables afin d'obtenir une gamme de concentration croissante en AGV.

Le premier stock est un échantillon de boues de papier P, caractérisé par un taux d'AGV quasi nul (1,1 mg/g BP) tandis que le second est constitué de boues de papier K présentant un taux très élevé en AGV (24,3 mg/g). Ces deux boues de papier sont mélangées dans des proportions variables afin de réaliser une gamme d'AGV allant d'une concentration très faible (100% boues de papier P) à une forte concentration (100% boues de papier K) (Tableau IV.3).

Proportions des boues de papier	100% P 0% K	75% P 25% K	50% P 50% K	25% P 75% K	0% P 100% K
Taux AGV du mélange Boues P - Boues K	1,1 mg/g	5,9 mg/g	10,4 mg/g	17,6 mg/g	24,3 mg/g
% massique dans le mélange argileux	12% _m BP P 0% _m BP K	9% _m BP P 3% _m BP K	6% _m BP P 6% _m BP K	3% _m BP P 9% _m BP K	0% _m BP P 12% _m BP K

Tableau IV.3 : Proportions de boues de papier P et K mélangées pour la réalisation de la gamme de barrettage de la campagne n°3

Comme précédemment, la phase argileuse utilisée pour les mélanges recomposés est l'argile DUR-RM. Pour chaque mélange, les mélanges humides de boues de papier P et K sont incorporés à hauteur de 12 % massique total (en sec) dans la phase argileuse, les matières étant ensuite mélangées et malaxées avec ajout d'eau afin d'atteindre l'humidité de façonnage optimale. Les mélanges homogènes obtenus (10 à 12 kg de matières humides) sont alors extrudés pour l'obtention d'éprouvettes de laboratoire. 6 mélanges recomposés, dont un mélange témoin composé de la phase argileuse pure, sont réalisés pour l'obtention d'une gamme de barrettage à taux d'AGV progressif :

- Mélange M-0bis : Phase argileuse DUR-RM pure (mélange témoin)
- Mélange M+100P : Phase argileuse DUR-RM + Mix 100% P
- Mélange M+75P25K : Phase argileuse DUR-RM + Mix 75% P – 25% K
- Mélange M+50P50K : Phase argileuse DUR-RM + Mix 50% P – 50% K
- Mélange M+25P75K : Phase argileuse DUR-RM + Mix 25% P – 75% K
- Mélange M+100K : Phase argileuse DUR-RM + Mix 100% K

1.3.2. Caractérisation physico-chimique et céramique des mélanges recomposés porosés à différents taux d'AGV

Les six mélanges recomposés sont analysés au niveau de leurs caractéristiques physico-chimiques et céramiques via l'analyse des éprouvettes de laboratoire correspondantes (Tableau IV.4).

➤ *Paramètres physico-chimiques et céramiques généraux*

De manière générale, l'incorporation de boues de papeterie dans la phase argileuse modifie les paramètres physico-chimiques et céramiques des mélanges.

		M-Obis	M+100P	M+75P25K	M+50P50K	M+25P75K	M+100K	
Caractérisation physico-chimique	Taux AGV (mg/g BP)		1,1	5,9	10,4	17,6	24,3	
	Granulométrie	% Refus > 63µm	6,5	11,0	10,8	14,4	16,3	8,9
		20 - 63 µm (%)	11,9	7,5	7,1	11,5	11,4	7,4
		2 - 20 µm (%)	31,4	31,2	31,3	28,1	27,2	31,4
		< 2 µm (%)	50,2	50,3	50,8	46,0	45,0	52,3
	% PAF	400°C	1,70	4,96	5,17	5,16	5,34	5,80
		1050°C	6,99	12,56	12,97	11,96	12,01	13,09
XRF	% CaCO3	0,62	6,82	7,10	6,59	6,51	6,48	
Reprise d'humidité - % MA		3,9	3,8	3,8	3,4	3,5	3,9	
Caractérisation céramique	Coefficient diffusivité (10 ⁻⁹ m ² /s)		2,01	2,03	1,71	1,67	1,64	1,36
	% Retrait	Séchage	6,64	6,03	6,32	6,18	6,35	6,21
		Cuisson	0,21	0,89	0,87	0,57	0,46	1,01
		Total	6,69	6,69	6,93	6,55	6,62	7,02
	Densité	Sec	1,95	1,79	1,78	1,79	1,77	1,82
		Cuit	1,81	1,61	1,59	1,60	1,57	1,61
	Module d'élasticité	Sec (GPa)	10,9	9,9	9,6	11,6	11,2	8,1
Cuit (GPa)		15,5	15,3	14,8	11,9	10,5	15,3	
Taux de porosité - % Abs. Eau		15,1	20,7	21,4	22,1	23,1	20,4	
Résistance mécanique-Flexion (kN)		0,86	0,80	0,76	0,58	0,51	0,71	

Tableau IV.4 : Caractéristiques physico-chimiques et céramiques des mélanges recomposés porosés de la campagne de production n°3 (gamme de barrettages à taux d'AGV progressif)

D'une part, la présence de matière organique fibreuse impacte les caractéristiques granulométriques des mélanges. Le taux de refus supérieur à 63 µm est augmenté de 2 % à 10 % selon le mélange recomposé. En effet, il a été démontré lors de l'analyse des boues présentée en Partie III.1.3 que celles-ci présentaient des proportions granulométriques moyennes et hautes (> 315 µm) variant entre 16 % et 40 % selon leur nature. L'incorporation des boues K, caractérisées par une forte proportion en fibres courtes, induit un taux de refus supérieur à 63 µm plus faible pour le mélange M+100K que lors de l'ajout de boues de papier P caractérisées par une plus forte proportion en fibres moyennes et longues (M+100P). De plus, la présence de fibres et de calcaire dans les boues incorporées augmente les valeurs de Perte Au Feu des mélanges recomposés avec boues de papeterie (+ 3,5 % de PAF 400°C et + 5,5 % de PAF 1050°C en moyenne) ainsi que leur taux de calcaire déterminé par analyse XRF (à partir du taux d'oxyde CaO). La capacité de reprise d'humidité des mélanges (% MA) est peu impactée par l'ajout de boues de papeterie puisque les capacités de reprise d'humidité des boues de papier seules (3 % MA à 5 % MA en moyenne, non présentées ici) sont proches de celle de la phase argileuse (3,9 % MA).

D'autre part, en ce qui concerne les caractéristiques céramiques des différents mélanges, les boues de papier étant moins denses que la phase argileuse, les éprouvettes de laboratoire des mélanges recomposés contenant les boues présentent des densités et des modules d'élasticité en sec plus faibles que le mélange témoin. De plus, du fait de la décomposition des boues de papier lors de la cuisson (combustion de la part fibreuse et décarbonatation de la phase calcaire), les échantillons cuits présentent un plus fort retrait de cuisson que le mélange témoin argileux et sont caractérisés par des

densités plus faibles et des taux de porosité plus élevés. Les éprouvettes présentent alors une résistance mécanique à la flexion plus faible et un module d'élasticité diminué par rapport à la phase argileuse seule.

➤ Comportement et sensibilité au séchage

L'ajout de boues de papeterie entraîne une diminution des retraits de séchage, tandis que les retraits de cuisson augmentent. La présence de composés fibreux dans les mélanges recomposés permet de réguler le séchage des produits expliquant un retrait de séchage moins important.

Or, l'étude de mélanges recomposés argile/sels d'AGV effectuée précédemment a mis en évidence que la présence d'AGV impactait particulièrement le comportement et la sensibilité au séchage du mélange avec la diminution de la vitesse de séchage, observable sur les courbes de diffusivité et par le coefficient de diffusivité des mélanges recomposés.

Ainsi, le comportement au séchage des différents mélanges peut être étudié plus en détails grâce aux courbes de diffusivité (évolution du taux d'humidité relative au cours du séchage rapide des éprouvettes) des 6 mélanges recomposés de cette campagne de laboratoire n°3 présentées sur la Figure IV.7.

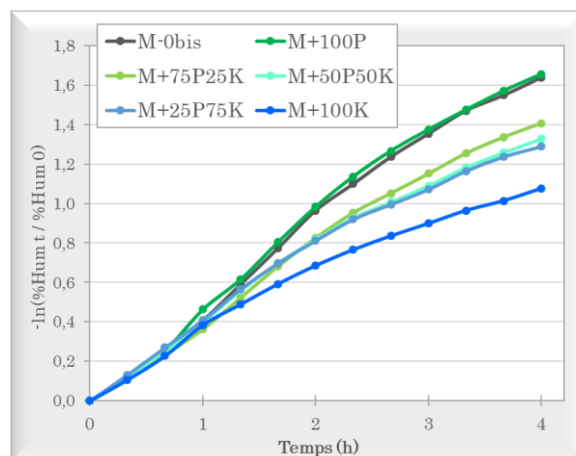


Figure IV.7 : Courbes de diffusivité des différents mélanges recomposés porosés de la campagne de production n°3 (gamme de barretages à taux d'AGV progressif)

Ces courbes mettent en évidence que l'ajout de boues de papier impacte de manière différente la vitesse de séchage des produits selon leur concentration en AGV. Le mélange avec boues de papier à taux très faible d'AGV (M+100P à 1,1 mg AGV/g BP) se comporte de la même manière que le mélange témoin M-0bis avec une courbe de diffusivité similaire. Les 3 mélanges recomposés avec boues de papier binaires (M+75P25K, M+50P50K et M+25P75K) présentent un séchage de plus en plus lent tandis que, lorsque les boues de papier présentent un taux très élevé en AGV (24,3 mg/g), le comportement du mélange recomposé correspondant (M+100K) est davantage modifié avec un séchage encore plus ralenti.

Le coefficient de diffusivité (Tableau IV.4), déterminé à partir des courbes de diffusivité, est donc impacté de manière plus ou moins forte selon la teneur en AGV du mélange, avec une diminution qui dépend du taux d'AGV des boues de papier incorporées. En effet, ce coefficient diminue fortement lors de la présence de boues à fort taux d'AGV : diminutions de $0,3 \cdot 10^{-9}$ à $0,4 \cdot 10^{-9}$ m²/s pour M+75P25K, M+50P50K et M+25P75K par rapport au mélange témoin (M-0bis), allant jusqu'à une diminution très

forte pour le mélange M+100K ($-0,65.10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$). Ce coefficient de diffusivité n'est pas modifié lorsque les boues ont une concentration faible en AGV (M+100P).

1.3.3. Aspects de surface des mélanges recomposés porosés à différents taux d'AGV

Comme il a déjà été fait précédemment lors de l'incorporation d'échantillons industriels de boues de papeterie et de sels d'AGV en phase argileuse, les surfaces des tessons des différents mélanges recomposés de cette troisième campagne ont été observées. Une caractérisation visuelle est donc effectuée après séchage et après cuisson des éprouvettes de laboratoire (Fig.IV.8). Les campagnes de production d'échantillons de laboratoire n°1 et n°2 ayant déjà démontré que les efflorescences étaient liées à la présence d'AGV en surface des échantillons, aucune analyse spectroscopique par FTIR-ATR n'est réalisée ici.

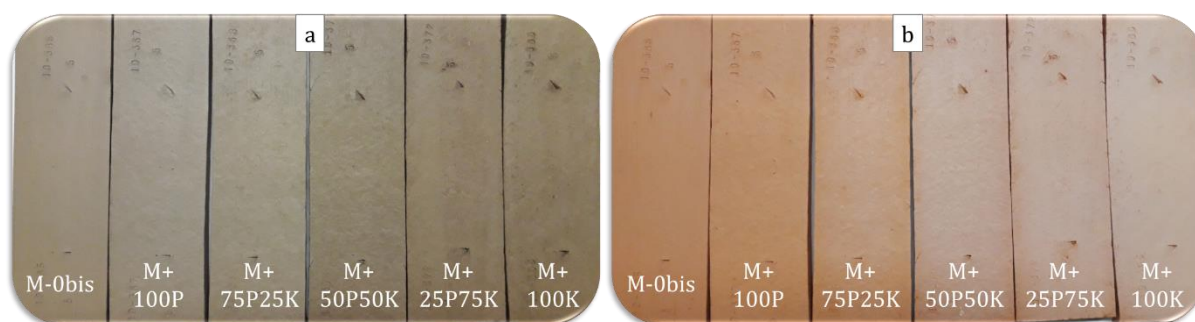


Figure IV.8 : Aspects de surface des éprouvettes de laboratoire des différents mélanges recomposés porosés de la gamme de barretage de la campagne de production n°3 après séchage (a) et après cuisson (b)

En accord avec les observations précédentes, les caractérisations visuelles effectuées mettent en évidence des altérations de surface dépendantes de la concentration en AGV du mélange recomposé. Ces modifications sont observables par le changement de coloration (aspect plus foncé et plus terne) des éprouvettes après séchage (Fig.IV.8a) et sont caractérisées par l'apparition d'un blanchiment de surface après cuisson (Fig.IV.8b), caractéristique du phénomène d'efflorescence.

Les éprouvettes sont impactées de manière uniforme sur la totalité de leur surface, les altérations étant proportionnelles à la concentration en AGV des boues de papier incorporées. Ainsi, lorsque les mélanges recomposés porosés sont peu concentrés en AGV, les éprouvettes de laboratoire correspondantes ne présentent pas de modification d'aspect de surface après séchage et après cuisson (M+100P). À l'inverse, les mélanges recomposés avec boues de papier fortement concentrées en AGV présentent des altérations de surface caractérisées par une coloration plus sombre et un blanchiment progressif de la surface lorsque la concentration en AGV du mélange augmente. Si le mélange M+75P25K est légèrement impacté, les modifications d'aspects de surface des échantillons sont très marquées pour les mélanges M+50P50K, M+25P75K et M+100K avec des phénomènes d'altérations très nets. Ces trois mélanges sont les plus concentrés en AGV avec des taux supérieurs à 10 mg/g BP.

1.4. Étude des propriétés de diffusivité issues des mesures de séchage

Afin d'étudier l'influence du taux d'AGV et de la nature des fibres sur la vitesse de séchage, les propriétés de diffusivité (courbes et coefficients) ont également été déterminées pour les mélanges recomposés avec échantillons industriels de boues de papier étudiés lors de la campagne de production n°1. Ainsi, le comportement au séchage des 6 mélanges recomposés porosés peut être comparé avec celui des mélanges recomposés argile/sels d'AGV (campagne de production n°2, présentés précédemment dans le Tableau IV.2 et sur la Figure IV.4) et avec celui des mélanges recomposés à partir d'échantillons industriels de boues de papeterie (campagne de production n°1).

La Figure IV.9 présente l'évolution du coefficient de diffusivité de ces différents mélanges en fonction du taux d'AGV. Le taux d'AGV est ici exprimé en milligrammes d'AGV par gramme de mélange recomposé (mg AGV/g MR) afin de pouvoir comparer les mélanges porosés et non porosés. Cette conversion est effectuée soit en exprimant le résultat du dosage TOA en quantité d'AGV dosés par masse d'échantillon de mélange analysé, soit en convertissant la valeur du dosage TOA, obtenue en mg AGV/g BP, en connaissant la proportion de boues incorporées dans le mélange (ici à 12 %).

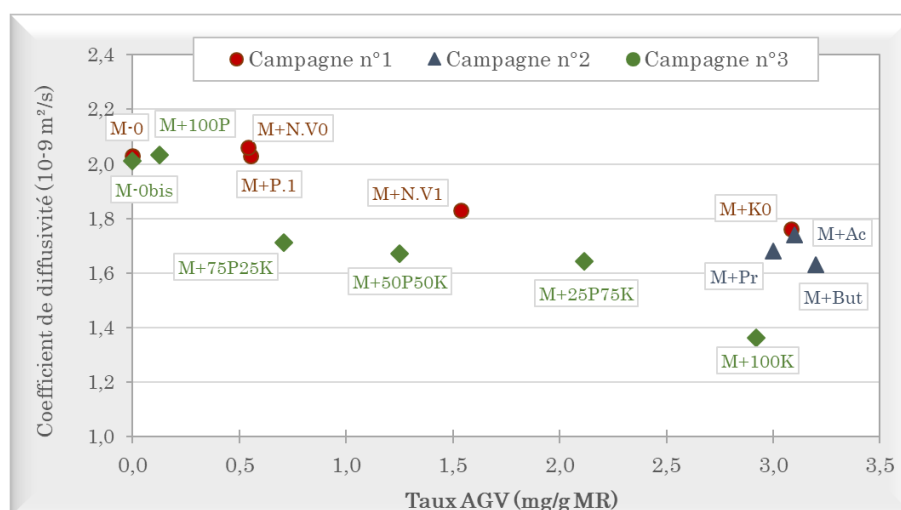


Figure IV.9 : Coefficients de diffusivité des mélanges recomposés des campagnes n°1 (incorporation d'échantillons industriels de boues de papier), n°2 (incorporation de sels d'AGV) et n°3 (incorporation contrôlée de boues de papier P et K) en fonction de leur taux d'AGV (exprimé en mg/g MR)

Dans un premier temps, pour les mélanges recomposés des campagnes n°1 et n°2, une diminution linéaire du coefficient de diffusivité est observée lorsque le taux d'AGV augmente, et ce de manière continue entre la campagne n°1 et la campagne n°2 obtenue par incorporation de sels d'AGV. En effet, le mélange M+K.0, caractérisé par un taux d'AGV équivalent à ceux des mélanges M+Ac, M+Pr et M+But (environ 3 mg AGV/g MR) a un coefficient de diffusivité similaire ($1,76 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ contre en moyenne $1,68 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ pour les mélanges avec sels d'AGV).

En revanche, si les mélanges recomposés de la campagne n°3 présentent également une diminution du coefficient de diffusivité lorsque le taux d'AGV augmente, cette diminution est plus prononcée que dans le cas des mélanges de la campagne n°1. Le mélange M+100K témoigne très nettement du comportement spécifique des mélanges de la campagne n°3. Bien que celui-ci soit obtenu à partir de

boues de papier K présentant un taux d'AGV élevé (environ 25 mg AGV/g BP ou 3 mg/g MR), tout comme le mélange M+K.0 (boues K.0 fraîches), celui-ci a un coefficient de diffusivité beaucoup plus faible ($1,36 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ contre $1,76 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$). D'une façon générale, à concentration en AGV égale, les mélanges de la campagne n°3 possèdent des coefficients de diffusivité plus faibles que les mélanges de la campagne n°1. Le mélange M+75P25K possède un coefficient de diffusivité de $1,71 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ pour un taux à 0,7 mg AGV/g MR alors que les mélanges M+N.V0 et M+P.0, qui ont un taux d'AGV proche (0,55 mg AGV/g MR), présentent un coefficient de diffusivité équivalent à celui du mélange témoin ($2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$). De plus, le mélange M+50P50K a un coefficient de diffusivité plus faible que le mélange M+N.V1 ($1,67 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ contre $1,83 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) alors que sa concentration en AGV est plus faible (1,3 mg AGV/g MR contre 1,55 mg AGV/g MR).

Bien que les résultats de la campagne n°3 vont dans le même sens, c'est-à-dire une diminution du coefficient de diffusivité avec l'augmentation du taux d'AGV, les différences avec les précédents mélanges sont à rechercher dans les boues de papier K. En effet, les deux mélanges réalisés avec 100% de boues K (M+100K et M+K.0) présentent des comportements différents car, si les boues ont la même origine, il ne s'agit pas du même lot.

Les analyses sur les boues de papeterie K de la campagne n°3 (Tableau IV.5) montrent que celles-ci ne présentent pas la composition typique des boues K (définie en Partie III dans le Tableau III.1). Le taux de fibres est faible pour une telle origine de boues (35,9 %) tandis que l'échantillon présente une proportion calcaire élevée (54,7 %). Associées à un taux d'AGV élevé (24,3 mg/g BP), ces teneurs en fibres et en calcaire peuvent témoigner d'une altération des boues suite à un vieillissement avancé, comme démontré au Chapitre 2 de la Partie III (vieillissement des boues observable par la production d'AGV, la diminution de la teneur en fibres et la modification des proportions de la part calcaire). Prélevées lors de leur réception en usine, ces boues de papier présentaient donc un état de dégradation avancé dès leur arrivage sur site industriel.

	Composition caractéristique des boues K	Échantillon de boues K incorporé dans les mélanges
% Fibres (PAF 400°C)	45 – 55 %	35,9 %
% CaCO₃ (PAF 1050°C)	28 – 40 %	54,7 %

Tableau IV.5 : Comparaison de la composition des boues K utilisées pour la réalisation des mélanges recomposés porosés avec la composition caractéristique des boues provenant de la papeterie K

Ces analyses confirment que, d'une part, la vitesse de séchage des éprouvettes céramiques est bien impactée par la présence d'AGV dans les boues de papier incorporées, mais elles montrent également que les propriétés de séchage peuvent être dépendantes des caractéristiques fibreuses des boues de papier au-delà de leurs origines, et notamment leur état de vieillissement.

1.5. Conclusions et détermination d'une valeur seuil du taux d'AGV

L'étude des mélanges recomposés argile/sels d'AGV (campagne de production n°2) et des mélanges recomposés à partir de boues de papeterie présentant des taux variés en AGV (campagnes n°1 et n°3) a mis en évidence le rôle de ces composés sur l'apparition des problématiques d'efflorescences, leur présence entraînant la formation de blanchiment en surface. Il a également été montré que le taux d'AGV influait sur la sensibilité au séchage des échantillons céramiques en impactant le comportement au séchage des produits. Ces phénomènes sont dépendants du taux d'AGV des boues de papier incorporées dans les mélanges recomposés, les différences de séchage et les efflorescences étant plus marquées lorsque la concentration en AGV des boues de papeteries est élevée. De plus, si seul le taux d'AGV régit les phénomènes d'efflorescences, les propriétés de séchage des échantillons sont également dépendantes du vieillissement et de l'état de dégradation des boues de papier incorporées dans les mélanges, comme observé lors de la campagne n°3.

Il paraît donc important de définir une valeur seuil du taux d'AGV à partir de laquelle ces phénomènes indésirables apparaissent.

Lorsque l'on prend en compte l'impact des AGV, plus ou moins prononcé selon leur concentration, sur les propriétés de séchage des produits, ainsi que les altérations de surface qui en découlent avec notamment un blanchiment progressif des éprouvettes, il est en effet possible de définir une valeur seuil du taux d'AGV à partir de laquelle les phénomènes deviennent critiques.

Les caractérisations effectuées sur les mélanges recomposés des campagnes n°1 et n°3 ont mis en évidence un impact sur le séchage des produits lorsque le taux d'AGV est supérieur à 6 mg/g BP, les efflorescences étant quant à elles présentes pour des concentrations supérieures à 10 mg/g BP (Fig.IV.10).

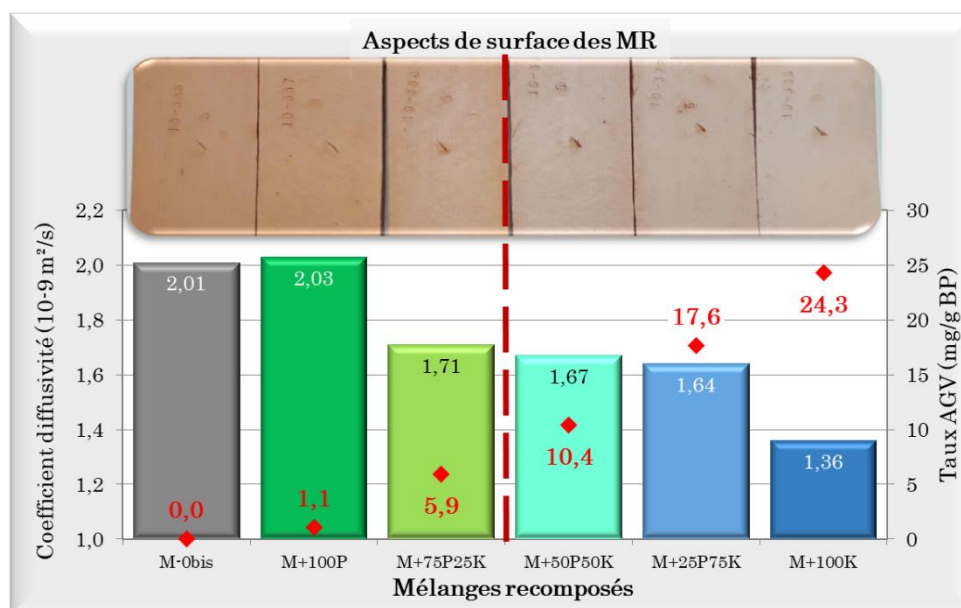


Figure IV.10 : Phénomènes indésirables (efflorescences - impact sur le séchage par diminution du coefficient de diffusivité) observés sur les mélanges porosés de la campagne n°3, en fonction du taux d'AGV des boues de papeterie incorporées

Lors de l'analyse des éprouvettes de la campagne n°1, il a été montré que les phénomènes problématiques impactant l'aspect de surface des échantillons céramiques étaient observables lorsque les boues de papeterie utilisées présentaient des taux d'AGV supérieurs à 12 mg/g BP, ce qui est en accord avec les observations effectuées, au niveau du comportement au séchage et des altérations de surface, sur les éprouvettes de la campagne n°3.

De plus, des analyses complémentaires, effectuées au cours de la thèse sur des mélanges réalisés à partir de boues de papier d'origines diverses ayant des taux variés en AGV, ont également mis en évidence l'existence d'une concentration à partir de laquelle les AGV avaient un fort impact sur le séchage des produits et conduisaient à la formation d'efflorescences en surface. Ces analyses ont permis d'ajuster et de confirmer la valeur seuil du taux d'AGV.

Au bilan, la valeur seuil du taux d'AGV, au-delà de laquelle des efflorescences peuvent se produire, est fixée à 10 mg AGV/g BP incorporées à 12% dans la phase argileuse. Cette valeur pourra être utilisée sur site de production comme contrôle de la concentration en AGV des boues de papeterie utilisées afin de préconiser leur utilisation industrielle. Il faudra également prendre en compte l'état initial des boues de papier, puisqu'un état de dégradation avancé accentuera l'effet néfaste des AGV.

Chapitre 2. Analyse de cas industriels : Mise en cause des AGV

Des produits résultant de campagnes de production ayant donné lieu à des défauts ont pu être analysés en fonction des incidents industriels survenus pendant la durée de la thèse. En moyenne, le taux de rebut d'une campagne de production, représentant la quantité de produits avec défauts et éliminés par rapport à la totalité de la production, est de l'ordre de 3 à 5 %. Lors d'épisodes problématiques, ce taux de rebut peut monter jusqu'à 30%, voire davantage, pour les épisodes les plus sévères.

Les analyses et caractérisations de produits défectueux doivent permettre de confirmer les essais de laboratoire réalisés sur des mélanges recomposés, et de faire un parallèle entre phénomènes industriels et reproduction des défauts en laboratoire.

Pour cela, nous chercherons la présence d'AGV dans les produits industriels, et les différences de concentration entre produits sains et produits défectueux. Nous pourrions également étudier les différences de concentration en AGV au sein d'un même produit, impactant de manière hétérogène son séchage et pouvant conduire à la formation de contraintes internes.

Pour cela, des analyses ont été entreprises sur des produits résultant de trois épisodes de production défectueuses :

- Campagne industrielle n°1 : Analyses de surface de briques sèches provenant d'une production défectueuse de l'usine de Durtal
- Campagne industrielle n°2 : Analyses d'échantillons « sorties filières » provenant d'une production saine ou avec défauts de l'usine d'Achenheim
- Campagne industrielle n°3 : Analyses de briques sèches défectueuses provenant d'une production avec défauts de l'usine de Pont-De-Vaux.

2.1. Identification des composés responsables de l'apparition d'altérations à la surface de briques sèches défectueuses : campagne industrielle n°1

Une première étude de cas industriels est réalisée sur des produits secs provenant d'une campagne de production considérée comme problématique. Les briques sèches étudiées, élaborées sur le site de Durtal et identifiées par « DUR », présentent des altérations hétérogènes plus ou moins marquées à leur surface (Fig.IV.11).

Des prélèvements sont effectués sur trois de ces briques sèches en différents points, qu'ils présentent ou non des altérations. Les prélèvements sur la brique 1 sont identifiés respectivement par DUR.B1 pour les parties saines et DUR.B1.E en présence de défauts. Une identification similaire est effectuée pour les prélèvements des briques 2 et 3.



Figure IV.11 : Photographies des briques sèches problématiques présentant des altérations de surface hétérogènes

Les échantillons sont analysés par spectroscopie FTIR-ATR pour rechercher la présence de composés afin d'expliquer la présence des altérations de surface.

Les spectres obtenus par l'analyse des briques DUR.B1, DUR.B2 et DUR.B3 sont présentés respectivement sur les Figures IV.12, IV.13 et IV.14.

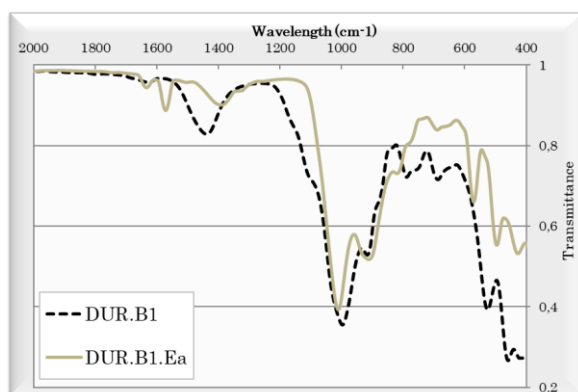


Figure IV.12 : Spectres FTIR-ATR des prélèvements effectués sur la brique sèche DUR.B1

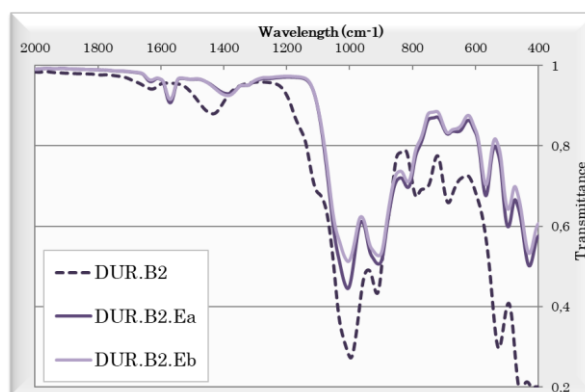


Figure IV.13 : Spectres FTIR-ATR des prélèvements effectués sur la brique sèche DUR.B2

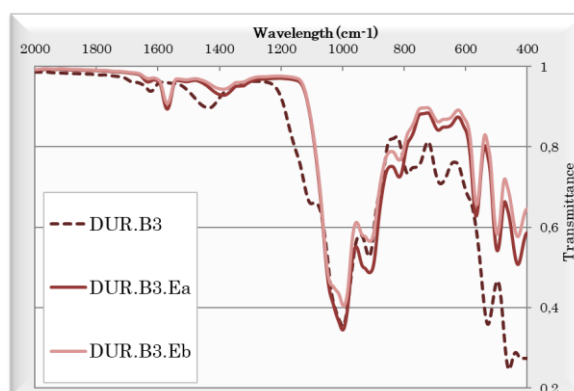


Figure IV.14 : Spectres FTIR-ATR des prélèvements effectués sur la brique sèche DUR.B3

Les trois produits industriels étudiés sont composés d'une phase argileuse obtenue par mélanges de différents minéraux argileux, et d'une phase organique constituée de boues de papier. Les spectres FTIR-ATR correspondants présentent donc les bandes caractéristiques de ces différents composants. Les bandes observées entre 1100 cm^{-1} et 400 cm^{-1} sont caractéristiques de la phase argileuse (argile de type kaolinite) tandis que la bande d'absorption observée autour de 1400-1450 cm^{-1} est

caractéristique de la présence de calcaire témoignant de l'incorporation de boues de papeterie dans le mélange argileux (le taux de calcaire de ces briques est d'environ 10%).

Lorsque l'on compare les spectres obtenus par l'analyse FTIR-ATR des prélèvements sains avec ceux obtenus sur les prélèvements avec altérations de surface, une seule bande supplémentaire, située autour de 1560 cm^{-1} , est observée sur les spectres des prélèvements avec altérations de surface et ce pour les 3 briques étudiées. Comme démontré précédemment dans les paragraphes 1.1 et 1.2 du Chapitre 1, cette bande est caractéristique de la vibration d'anions carboxylates témoignant de la présence de composés de type AGV dans l'échantillon. Ces analyses confirment le fait que seuls les AGV sont responsables de l'apparition d'efflorescences.

Les briques sèches défectueuses présentent des aspects de surface irréguliers et avec des altérations distribuées de manière hétérogène sur les produits. Ces altérations sont dues à la présence d'AGV à la surface des briques. Ces composés ne sont pas détectés sur les zones saines des briques étudiées. Les produits industriels peuvent donc bien être caractérisés par la présence unique d'AGV en surface lorsque des altérations y sont observées, et ce de manière hétérogène.

2.2. Quantification des AGV sur des échantillons défectueux **« sorties filières » : campagne industrielle n°2**

Une seconde étude est réalisée sur des échantillons industriels provenant d'une production industrielle saine ou avec des défauts (campagne de production avec épisode de casse important entraînant un fort taux de rebut). Ces produits industriels ont été élaborés sur le site d'Achenheim, et les échantillons sont identifiés par « ACH ».

2.2.1. Produits analysés et prélèvements d'échantillons en sortie d'extrusion

Pour chaque campagne de production, des prélèvements sont effectués sur la ligne de production en sortie d'extrusion lors du passage du mélange à travers une filière procurant la forme et les dimensions souhaitées aux produits élaborés. Ces prélèvements sont appelés communément « sorties filières ».

Les analyses effectuées au cours de cette première étude sont réalisées sur des échantillons provenant de deux campagnes de production d'un même type de briques, l'une saine et la seconde défectueuse (casse et fissurations importantes des produits).

Plusieurs sorties filières sèches ont été analysées pour chaque production. Les produits analysés sont identifiés respectivement par « ACH.S » pour la production saine et « ACH.Pb » pour la production problématique. Des prélèvements sont réalisés pour six localisations différentes distribuées dans les briques. Trois d'entre eux sont effectués sur les faces des briques tandis que les 3 autres sont effectués au cœur des produits. De la même manière, pour chacune de ces localisations, un prélèvement est effectué au milieu tandis que les deux autres sont effectués sur les emboitements à chaque extrémité des briques. Ces points de prélèvements sont illustrés en Figure IV.15.

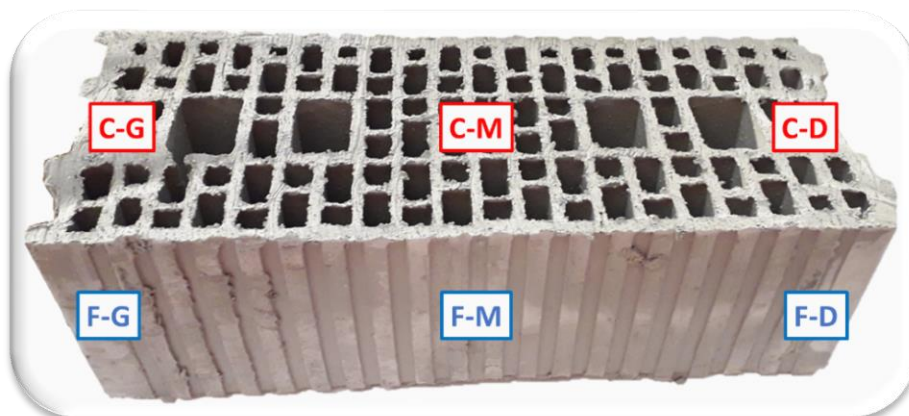


Figure IV.15 : Localisation des prélèvements effectués sur les sorties filières saines (ACH.S) ou défectueux (ACH.Pb), sur les faces ou au cœur des produits, au milieu ou aux extrémités des produits

Les produits sains peuvent être comparés aux produits défectueux pour la même localisation, et il est également possible d'étudier le comportement de chaque produit en fonction de la localisation du prélèvement afin de caractériser l'homogénéité ou l'hétérogénéité du produit.

2.2.2. Analyses des prélèvements

Pour chaque prélèvement effectué sur des produits sains (ACH.S) ou des produits défectueux (ACH.Pb), une partie de l'échantillon est utilisée pour la détermination du taux d'AGV, effectué par dosage colorimétrique des Acides Organiques Totaux (TOA). Une cuisson est ensuite réalisée sur l'autre moitié du prélèvement afin d'observer l'apparition éventuelle d'efflorescences.

La Figure IV.16 présente les taux d'AGV respectifs des 6 prélèvements effectués sur 2 sorties filières de chaque production. Les concentrations d'AGV sont exprimées en mg AGV/g de boues de papier incorporées dans le mélange industriel (10% à 15% en sec).

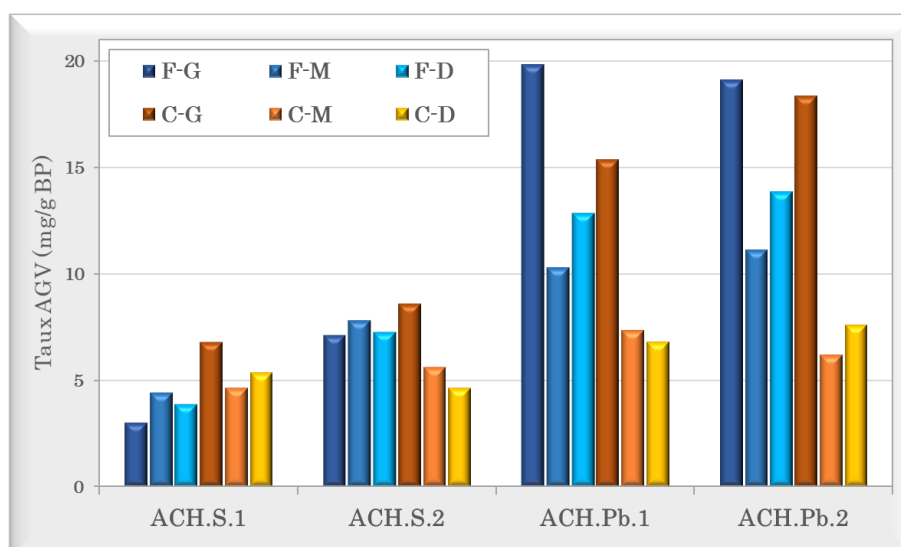


Figure IV.16 : Taux d'AGV de sorties filières saines (ACH.S.1 et ACH.S.2) ou défectueux (ACH.Pb.1 et ACH.Pb.2) en fonction de la localisation du prélèvement

D'un point de vue global, il peut être noté que les sorties filières défectueuses présentent des taux moyens d'AGV supérieurs aux sorties filières saines (respectivement 12,4 mg/g et 5,8 mg/g).

Les différents prélèvements des sorties filières saines ACH.S.1 et ACH.S.2 ont des taux d'AGV faibles et relativement homogènes compris entre 3 et 8,5 mg/g BP. En revanche, les prélèvements des sorties filières problématiques ACH.Pb.1 et ACH.Pb.2 présentent des concentrations en AGV très hétérogènes pouvant varier d'un facteur 3 d'un prélèvement à un autre. On note également que les taux d'AGV les plus élevés sont majoritairement observés pour les prélèvements effectués en surface des produits.

Lorsqu'une cuisson est effectuée sur ces mêmes prélèvements (Fig.IV.17), on peut observer des différences d'aspects de surface, avec apparition d'altérations par blanchiment sur certaines zones, selon l'échantillon analysé (sortie filière saine ou problématique), et selon la localisation du prélèvement.

En effet, sur les échantillons prélevés sur produits sains (Fig.IV.17a), aucune altération de surface témoignant des problématiques industrielles n'est observée. En revanche, les échantillons prélevés sur produits défectueux présentent deux comportements distincts (Fig.IV.17b). Si certains ne présentent pas de modification d'aspect de surface, d'autres présentent un blanchiment plus ou moins marqué et homogène à leur surface, témoignant d'un phénomène d'efflorescence.



Figure IV.17 : Aspects de surface d'échantillons cuits de sorties filières saines (a) et problématiques (b) prélevés en différents points sur les produits

Lorsque l'on couple les mesures de taux d'AGV (Fig.IV.16) et l'observation d'altération de surface pour chacun des échantillons défectueux analysés (Fig.IV.17), il apparaît que les échantillons présentant des efflorescences en surface sont ceux caractérisés par des concentrations élevées en AGV avec des taux globalement supérieurs à 10 mg/g BP.

L'analyse de produits industriels permet donc de mettre plusieurs points en évidence.

D'une part, les sorties filières qui posent problème présentent des valeurs moyennes en AGV supérieures aux sorties filières saines. D'autre part, ces produits présentent des hétérogénéités plus ou moins fortes au niveau de leur concentration en AGV avec une présence qui se concentre en surface des produits.

Enfin, des phénomènes d'efflorescences sont observés après cuisson lorsque les échantillons sont fortement concentrés en AGV avec des taux supérieurs à 10 mg/g BP. Cette observation permet de confirmer la valeur seuil du taux d'AGV définie précédemment (paragraphe 1.4 du Chapitre 1).

2.3. Mise en évidence de l'hétérogénéité des taux d'AGV sur des briques sèches défectueuses : campagne industrielle n°3

Une troisième étude est réalisée sur des briques industrielles provenant de campagnes de production caractérisées par des taux de casse variant de 1,5% à 25%.

Ces produits industriels ont été élaborés sur un autre site de production de Wienerberger France, situé à Pont-de-Vaux (01). Les échantillons pourront être identifiés par « PDV ».

2.3.1. Produits analysés et prélèvements d'échantillons

Les produits étudiés proviennent de campagnes de production d'un même type de briques, élaborées à des dates différentes et caractérisées par des taux de casse variés. Les analyses de 4 briques sèches différentes sont présentées ici.

Pour chaque brique, identifiées par PDV.B1 à PDV.B4, 3 prélèvements sont effectués en différents points. Ces points de prélèvements sont localisés comme présenté sur la Figure IV.18. Dans un premier temps, un prélèvement est effectué au cœur du produit (zone C sur la Figure IV.18) et un deuxième prélèvement est effectué sur les arêtes des briques au niveau de l'emboîtement (extrémité de la brique, zone A sur la Figure IV.18). Enfin, un troisième prélèvement est réalisé à l'extrême surface au niveau de la face de la brique (grattage de la surface afin de caractériser une épaisseur d'environ 1mm de produit sec, zone S sur la Figure IV.18).

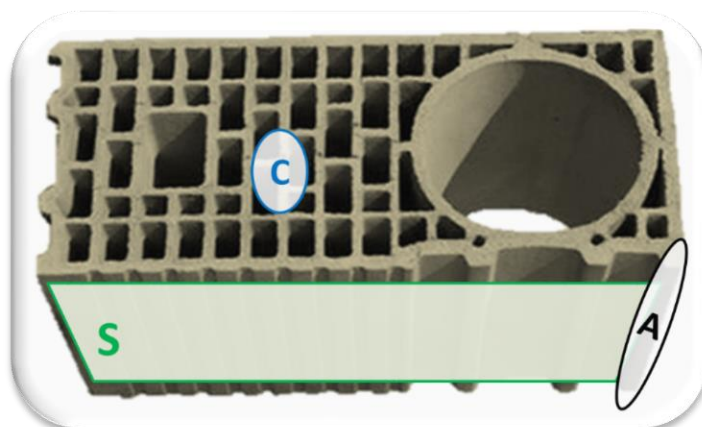


Figure IV.18 : Schématisation des prélèvements effectués sur les briques problématiques (PDV.B1 à PDV.B4), en surface, au cœur ou aux extrémités des produits

2.3.2. Analyses des prélèvements

Chaque prélèvement est caractérisé par la mesure du taux d'AGV effectuée par dosage colorimétrique TOA. La Figure IV.19 présente les taux d'AGV respectifs des 3 prélèvements différents effectués sur les 4 briques sèches étudiées provenant de campagnes de production à taux de casse variables.

Les concentrations d'AGV sont exprimées en mg AGV/g de boues de papier incorporées dans le mélange industriel (10%).

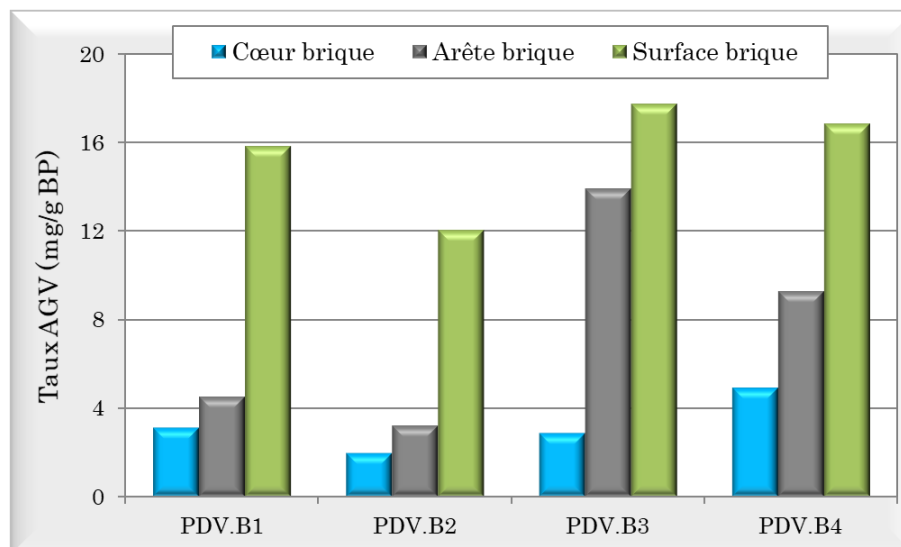


Figure IV.19 : Taux d'AGV de briques problématiques en fonction de la localisation du prélèvement

Pour un même point de prélèvement (cœur, arête ou surface), les quatre briques défectueuses présentent des taux d'AGV proches : seule une différence de concentration est observée au niveau de l'arête des briques. Les taux d'AGV au niveau des arêtes des briques PDV.B1 et PDV.B2 sont similaires à ceux des prélèvements effectués au cœur de ces deux briques. En revanche, les arêtes des briques PDV.B3 et PDV.B4 sont davantage concentrées en AGV que le cœur de ces briques.

De plus, sur les 4 briques, les prélèvements effectués en surface présentent des taux d'AGV élevés avec des valeurs 4 à 5 fois plus fortes qu'au cœur de la brique, mettant ainsi en évidence l'hétérogénéité de la répartition de ces composés. En effet, si le cœur des briques présente des taux faibles en AGV (3,2 mg/g en moyenne), la concentration est très élevée à la surface des produits après séchage (12 à 17,8 mg/g).

Cette hétérogénéité est particulièrement bien observée sur les deux briques PDV.B3 et PDV.B4 avec une concentration faible en AGV au cœur des briques, des valeurs moyennes à hautes au niveau des emboitements (arêtes) et des taux élevés en surface. Ces deux briques sont celles provenant de campagnes de production à fort taux de casse (15% et 25%).

Concernant les aspects de surface, les 4 briques sèches analysées ne présentaient pas ou très peu d'altérations de surface (coloration similaire des produits secs) malgré la présence d'AGV à taux élevés en surface. La cuisson des échantillons n'a pas permis de mettre en évidence une relation entre la formation d'efflorescences et des taux importants d'AGV. Les prélèvements, effectués en grattant l'extrême surface des briques, ont modifié les aspects de surface des échantillons qui n'ont pas pu être caractérisés en post-cuisson comme un échantillon céramique brut non modifié.

2.3.3. Analyses complémentaires par GC-MS

Des analyses complémentaires par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse sont effectuées sur les échantillons prélevés en surface des briques PDV.B1, PDV.B3 et PDV.B4. Les échantillons sont préparés puis extraits dans les mêmes conditions que lors de l'analyse GC-MS d'échantillons de boues de papier (essai de vieillissement accéléré en flacons présenté en Partie III.2.3.).

Les chromatogrammes obtenus pour ces échantillons mettent en évidence la présence des 7 composés AGV déjà identifiés lors du vieillissement accéléré des boues de papeterie. Une quantification de ces composés est effectuée. La Figure IV.20 présente leur répartition dans les 3 échantillons (proportion respective par rapport à la concentration totale des AGV).

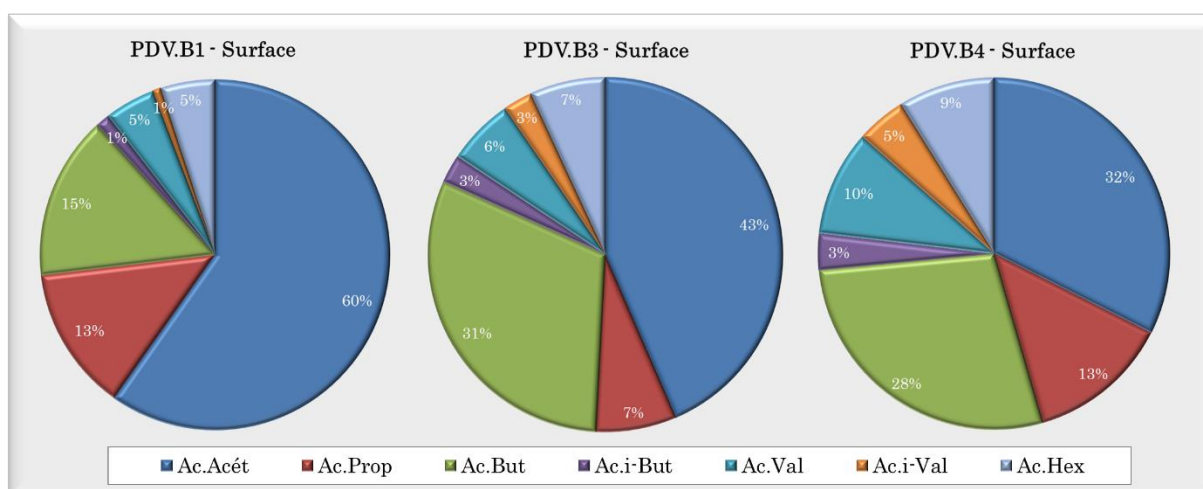


Figure IV.20 : Proportions des différents AGV détectés et quantifiés par GC-MS dans les prélèvements en surface des briques PDV.B1, PDV.B3 et PDV.B4

Les AGV présents majoritairement sont les acides à chaînes carbonées courtes : acide acétique, acide propionique et acide butyrique. Leurs proportions varient d'un échantillon à l'autre. L'acide acétique est le composé majoritaire représentant 32 % à 60 % du total. Le second AGV représenté est ici l'acide butyrique avec une proportion comprise entre 15 % et 30 % selon la brique analysée.

Les produits industriels défectueux sont donc bien caractérisés par la présence de composés AGV à leur surface, présence pouvant conduire à la formation d'efflorescences et de blanchiment sur produits cuits et à la modification des contraintes internes des produits suite à la diminution de la vitesse de séchage des briques.

Les composés majoritaires sont les AGV à courte chaîne carbonée, dont les proportions peuvent varier d'un échantillon à l'autre. Ces observations sont en accord avec les conclusions effectuées lors de l'étude de la dégradation des boues de papier.

2.4. Conclusion

L'analyse de cas industriels provenant de multiples campagnes de production industrielle a permis de caractériser les phénomènes indésirables notamment par rapport à l'apparition des défauts de surface.

La première campagne a montré que les produits industriels défectueux étaient caractérisés par la présence unique de composés AGV en surface lorsque des altérations y sont observées, altérations présentes de manière hétérogène. Les analyses GC-MS effectuées sur les échantillons de la troisième campagne de production ont permis d'identifier les AGV à courtes chaînes comme composés majoritaires présents au niveau des altérations de surface, confirmant les résultats obtenus par le vieillissement des boues de papeterie.

La comparaison d'échantillons sorties filières saines ou défectueuses a également mis plusieurs points en évidence avec des valeurs moyennes en AGV supérieures sur les produits défectueux par rapport aux produits sains. La présence de composés AGV à la surface des produits industriels défectueux conduit à la formation d'efflorescences sur les produits cuits dans le cas d'échantillons fortement concentrés en AGV avec des taux supérieurs à la valeur seuil définie à 10 mg/g BP dans le Chapitre 1. De plus, les briques défectueuses présentent des hétérogénéités plus ou moins marquées au niveau de la concentration en AGV avec une présence préférentielle en surface par rapport aux cœurs des briques qui sont plus faiblement concentrés. Cette hétérogénéité est également mise en évidence lors de l'analyse des briques sèches défectueuses provenant de la troisième campagne industrielle.

Cette hétérogénéité, apparaissant après le séchage des produits céramiques, pourrait être expliquée par un phénomène de migration des composés AGV au sein de la matière argileuse et pourrait conduire à une modification localisée des contraintes internes des produits suite à des diminutions ponctuelles de la vitesse de séchage des briques causées par des taux élevés en AGV. Ces modifications pourront être à l'origine de la casse et de la fissuration des briques.

Chapitre 3. Distribution des AGV en phase argileuse

Les analyses de produits prélevés lors d'incidents de production, ont mis en évidence la présence d'AGV. La présence de ces composés a également été mise en cause dans l'apparition des défauts suite à la formation d'altérations et d'efflorescences en surface lors du séchage et de la cuisson des produits. Les défauts de surface sont notamment observables lorsque les taux d'AGV sont supérieurs à la valeur seuil (définie dans le paragraphe 1.4 du Chapitre 1) fixée à 10 mg AGV/g BP.

Il a également été démontré que les AGV étaient répartis de manière hétérogène dans les briques avec une présence majoritaire à la surface des produits secs. Cette hétérogénéité entraîne des modifications ponctuelles de la vitesse de séchage des produits pouvant conduire à l'apparition de contraintes internes et à la fissuration et la casse des briques.

Industriellement, les briques sont obtenues par extrusion des mélanges porosés plastiques préparés de manière homogène avec une excellente distribution des composés. Les hétérogénéités de taux d'AGV observés sur produits secs ne peuvent donc pas être attribués à cette étape, mais peut-être à la migration de ces composés au sein des produits argileux au cours de leur séchage. Des essais vont donc être réalisés dans le but de mettre en évidence ces phénomènes.

Dans un premier temps, il s'agira de caractériser la migration des AGV au sein d'éprouvettes de laboratoire lors d'un séchage différencié. Nous chercherons lors de cet essai à mettre en évidence une différence de répartition des AGV entre les zones présentant un séchage rapide et celles présentant un séchage lent. Nous regarderons également si cette répartition hétérogène peut conduire à la fissuration des échantillons.

Dans un second temps, un deuxième essai est réalisé sur des échantillons pavés céramiques afin de caractériser la diffusion des AGV du cœur des échantillons vers leur surface au cours d'un séchage rapide, et ce en fonction des caractéristiques fibreuses du mélange.

3.1. Migration des AGV lors d'un séchage différencié d'éprouvettes de laboratoire

3.1.1. Élaboration du mélange recomposé étudié et protocole de séchage

Un mélange recomposé est élaboré en incorporant un échantillon de boues de papier à hauteur de 12% massique dans la phase argileuse DUR-RM utilisée lors des études précédentes. Ces boues de papier proviennent de la papeterie N et sont caractérisées par un taux élevé d'AGV de 12 mg/g BP.

Un séchage différencié est appliqué sur les éprouvettes de laboratoire humides obtenues après extrusion du mélange recomposé dont les dimensions humides sont d'environ $L=190mm * l=30mm * e=13mm$. Pour cela, un film est placé sur une moitié de l'éprouvette humide, afin de ralentir le séchage

de cette zone en bloquant l'évaporation de l'eau du mélange. L'autre partie de l'éprouvette est laissée à l'air libre, le séchage y sera donc favorisé (Fig.IV.21).

Ainsi, un même échantillon présentera une hétérogénéité de séchage avec une partie filmée à séchage lent, et une partie non filmée à séchage rapide.



Figure IV.21 : Photographie d'une éprouvette céramique humide préparée pour un séchage différencié

Une fois les éprouvettes préparées, celles-ci sont placées en étuve à 105°C sous ventilation pendant 10h afin d'appliquer un séchage brutal aux échantillons. Des contrôles visuels effectués au cours du séchage ont permis d'observer que la partie filmée présentait bien un retard de séchage par rapport à la zone non filmée.

3.1.2. Analyses des échantillons

Une caractérisation visuelle de l'aspect de surface des échantillons pourra être réalisée directement après séchage ou après cuisson de ceux-ci (Fig.IV.22).

Le mélange recomposé ayant été réalisé à partir de boues de papier à forte teneur en AGV, supérieure à la valeur seuil (12 mg/g BP), on s'attend à l'apparition de défauts sur les échantillons céramiques, notamment par des altérations de surface et l'observation de blanchiment après cuisson.



Figure IV.22 : Aspects de surface sec (a) et cuit (b) des éprouvettes de laboratoire ayant subi un séchage différencié

Les zones filmées ne présentent pas d'altérations de surface après séchage (Fig.IV.22a) et aucune efflorescence n'est observée sur la surface cuite (Fig.IV.22b). En revanche, la zone non filmée ainsi que l'interface présentent de fortes altérations de surface. Une différence de coloration, plus sombre, est

observée sur les éprouvettes sèches (Fig.IV.22a) et un blanchiment est observé après cuisson (Fig.IV.22b). Le blanchiment est plus intense au niveau de l'interface par rapport à la zone non filmée.

Les analyses de surface par spectroscopie FTIR-ATR, réalisées sur les éprouvettes sèches au niveau de la zone filmée, de l'interface et de la zone non filmée (Fig.IV.23), confirment la présence d'AGV sur la zone non filmée et à l'interface alors que ces composés sont absents sur la partie filmée (présence ou absence des bandes caractéristiques comme déjà montré dans les Chapitres 1 et 2 de cette partie). Les éprouvettes, obtenues à partir d'un mélange homogène, présentaient initialement un taux global d'AGV de 12 mg/g BP. Le séchage différencié appliqué entraîne une modification de cet équilibre.

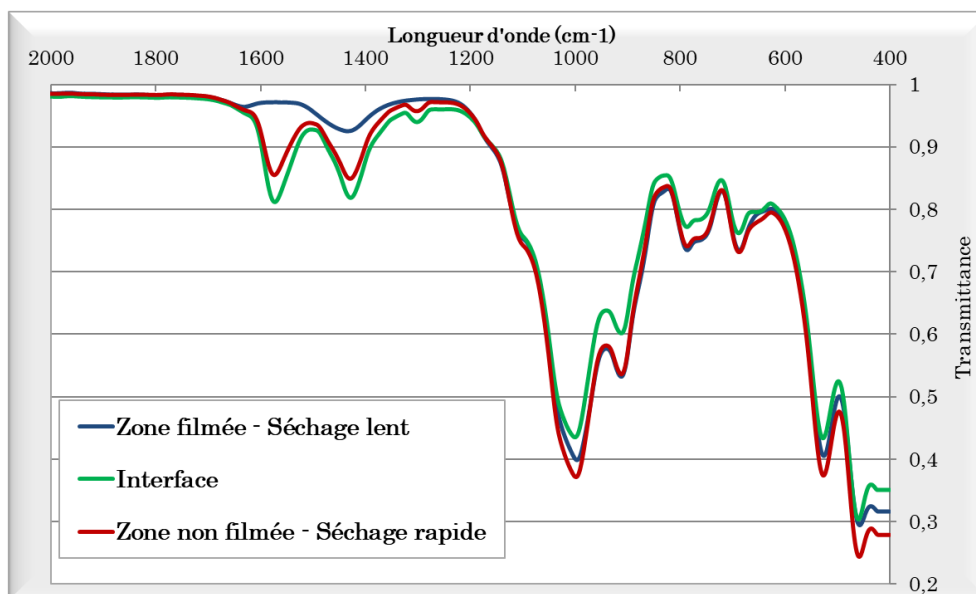


Figure IV.23 : Spectres FTIR-ATR des différentes zones des éprouvettes de laboratoire après séchage différencié

Ces analyses témoignent bien d'une répartition hétérogène des composés AGV au sein d'un même échantillon céramique du fait de leur migration par séchage. Cette hétérogénéité est due à la migration des AGV au sein de la phase argileuse au cours du séchage, ceux-ci se concentrant préférentiellement par migration capillaire [123], [124] sur les zones à séchage plus rapide. Ces différences de séchage au sein d'un même produit peuvent conduire à la création de contraintes internes aboutissant à la fissuration voire à la casse du produit.

Dans notre cas, même si une fissuration était attendue à l'interface des deux zones présentant des séchages différents, aucune casse ni fissure n'a été observée. Cela peut être expliqué par le fait que l'argile utilisée est peu sensible au séchage mais surtout par le fait que la géométrie des éprouvettes céramiques formées n'est pas favorable à la fissuration. En effet, si les produits industriels, qui présentent des parois externes et internes d'épaisseurs et de géométries variables et complexes, constituent un terrain favorable à l'apparition de contraintes internes, ce n'est pas le cas des éprouvettes de laboratoire dont la forme simple les rend peu propices à l'apparition de ces phénomènes.

3.2. Diffusion des AGV dans des échantillons pavés céramiques

3.2.1. Élaboration des mélanges recomposés et protocole de prélèvement et d'analyse des échantillons

Dans le but d'étudier les différences de diffusion des AGV pendant le séchage et selon la teneur en fibres du mélange, trois mélanges recomposés sont élaborés à partir de la phase argileuse DUR-RM. Afin d'accentuer les phénomènes éventuels de diffusion des AGV dans la matière, nous augmentons les teneurs en AGV en les ajoutant de manière artificielle via l'utilisation de sels d'acétate de calcium.

Un premier mélange recomposé est constitué uniquement de la phase argileuse dans laquelle les AGV sont ajoutés par incorporation de sels d'acétate de calcium. Les deux autres mélanges sont constitués de la phase argileuse avec incorporation de deux natures différentes de boues de papier à hauteur de 12% massique, toutes deux caractérisées par de faibles taux d'AGV. Les boues de papier choisies sont les boues K (caractérisées par une forte proportion de fibres courtes) et les boues P (caractérisées par la forte proportion en fibres longues). Un ajout artificiel d'AGV est effectué dans les deux mélanges via l'incorporation de sels d'acétate de calcium. Ainsi les trois mélanges recomposés obtenus sont caractérisés par la présence similaire des composés AGV (acétate de calcium).

Les 3 mélanges recomposés sont donc les suivants :

- M+AGV : Phase argileuse DUR-RM + Acétate de calcium
- M+P+AGV : Phase argileuse DUR-RM + Boues P (12 %) + Acétate de calcium
- M+K+AGV : Phase argileuse DUR-RM + Boues K (12 %) + Acétate de calcium

Afin de caractériser la diffusion des AGV du cœur des échantillons vers leur surface, les mélanges recomposés sont extrudés sous forme de pavés céramiques dont les dimensions humides sont d'environ $L=190mm * l=35mm * e=35mm$.

Ces échantillons sont soumis à un séchage rapide en étuve à 60°C sous ventilation maximale de 100% pendant 6h. Des prélèvements sont effectués toutes les heures (un pavé différent étant caractérisé pour chaque intervalle de temps) en 4 points différents : au cœur du pavé ou en surface, et cela au centre du pavé ou à son extrémité.

Une schématisation des points de prélèvements est présentée en Figure IV.24.

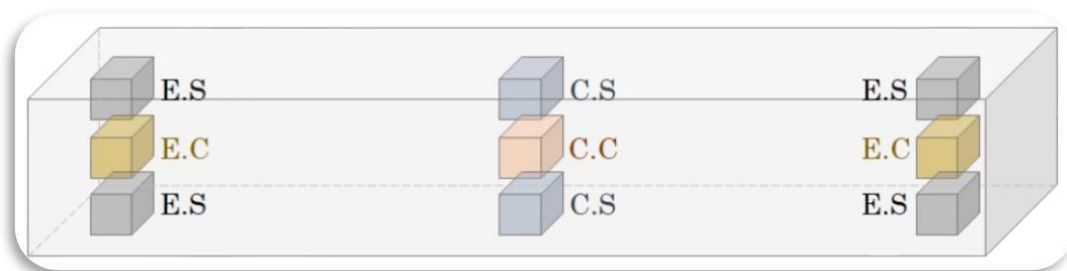


Figure IV.24 : Schématisation des prélèvements effectués sur les pavés céramiques en 4 points : Extrémité-Surface (E.S), Extrémité-Centre (E.C), Cœur-Surface (C.S) et Cœur-Centre (C.C)

Pour chaque prélèvement, un relevé de la masse est effectué au temps t (masse humide) puis après séchage complet de 10h en étuve à 110°C (masse sèche). Le taux d'humidité pourra ainsi être calculé pour chaque point de prélèvement et chaque intervalle de temps avec la formule (IV.1) :

$$\% \text{ Humidité } (t) = \frac{(m_{\text{humide},t} - m_{\text{sèche}})}{m_{\text{sèche}}} * 100 \quad (\text{IV.1})$$

Les prélèvements séchés sont ensuite analysés par dosage colorimétrique TOA afin de déterminer le taux d'AGV en chaque point de prélèvement et pour chaque intervalle de temps.

Ce suivi permettra d'étudier la diffusion des AGV au cours du séchage des échantillons et leur comportement en fonction des caractéristiques du mélange recomposé.

3.2.2. Caractérisation des mélanges recomposés

Des caractérisations physico-chimiques et céramiques sont effectuées sur chacun des trois mélanges recomposés élaborés. Les caractérisations principales des trois mélanges recomposés sont présentées dans le Tableau IV.6.

		M+AGV	M+K+AGV	M+P+AGV	
Boues de papier : Nature, composition et teneur en AGV	Nature des boues et proportions	Aucune	Boues K 12% _m	Boues P 12% _m	
	Composition	-	Forte (46%) Moyenne (38%)	Moyenne (32%) Forte (56%)	
	Part fibreuse Part calcaire Ratio lignine/fibres	-	0,34	0,45	
	Morphologie des fibres		Fibres courtes	Fibres longues	
	Taux AGV (mg/g BP)	-	1,95	0,68	
Mélanges recomposés : Caractérisation physico-chimique et céramique	Taux AGV (mg/g MR)	2,20	2,47	3,20	
	% PAF	400°C	2,06	6,53	5,11
		1050°C	6,97	13,18	12,75
	XRF	% CaCO₃	0,78	5,91	7,13
	Coefficient de diffusivité (10⁻⁹ m²/s)	1,74	1,37	1,48	
	% Retrait	Séchage	6,30	7,04	6,15
		Cuisson	0,13	0,54	0,36
		Total	6,26	7,38	6,37
Densité	Sec	1,89	1,73	1,73	
	Cuit	1,76	1,53	1,52	
Taux de porosité - % Abs. Eau	17,2	23,8	25,1		

Tableau IV.6 : Caractéristiques des boues de papier et des mélanges recomposés pour l'étude de la diffusion des AGV

Des comportements variés, résultant des différences de composition des trois mélanges recomposés, sont mis en évidence par ces caractérisations. Le mélange M+AGV présente les caractéristiques distinctes d'un mélange argileux pur avec présence d'AGV, en accord avec celles observées en Partie

IV.1.2 lors de l'étude de l'incorporation de sels d'AGV dans la phase argileuse. Les mélanges M+P+AGV et M+K+AGV présentent quant à eux les caractéristiques de mélanges porosés, dépendantes de la nature des boues de papier incorporées et de leurs propriétés (en accord avec les observations effectuées lors des études présentées en Partie IV.1.3).

Concernant l'analyse des boues de papier incorporées dans les mélanges, on retrouve les compositions caractéristiques des boues de papier P et K à savoir une forte teneur en calcaire, un taux moyen de fibres avec un fort ratio lignine/fibres pour les boues P et une forte teneur en fibres à plus faible ratio en lignine et un taux moyen de calcaire pour les boues K. Il pourra être rappelé que les boues de papier P sont caractérisées morphologiquement par une forte proportion en fibres longues (60 % de fibres supérieures à 200 μm) tandis que les boues K possèdent une plus forte proportion en fibres courtes (60 % de fibres inférieures à 200 μm) (analyses morphologiques présentées en Partie III.1.3). Concernant leurs teneurs en AGV, les boues de papier P sont fraîches et présentent un taux d'AGV faible (0,68 mg AGV/g BP), tout comme les boues K (1,95 mg/g) bien que celles-ci présentent un temps de stockage conséquent (estimé entre 15 et 20 jours).

Les caractéristiques des mélanges recomposés sont en accord avec leurs compositions respectives. L'incorporation de boues de papier à teneurs variables en fibres et en calcaire augmente les taux de PAF 400°C, PAF 1050°C et de calcaire (déterminé par XRF) ainsi que les taux de porosité et les retraits de séchage des mélanges recomposés. A l'inverse, l'incorporation de boues de papier diminue la densité des éprouvettes céramiques.

La présence d'AGV au sein des mélanges impacte le séchage des échantillons avec des valeurs faibles du coefficient de diffusivité, diminution également influencée par la nature des boues de papier incorporées : $1,48 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ en présence de boues P et $1,37 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ en présence de boues K. Cette faible valeur de diffusivité, couplée à un temps de stockage long des boues K, suggère un état de dégradation plus avancé malgré un faible taux d'AGV et une composition caractéristique d'un état frais (forte teneur en fibres et un taux moyen de calcaire).

Malgré l'ajout d'acétate de calcium dans des proportions définies au préalable pour chacun des trois mélanges recomposés, en prenant en compte les taux d'AGV des boues de papier utilisées, les taux d'AGV mesurés sur les mélanges après extrusion, et exprimés par gramme de mélange recomposé (mg/g MR), montrent des différences. Le mélange M+P+AGV a la valeur globale la plus élevée (3,20 mg/g MR) et le mélange M+AGV a un taux plus faible (2,20 mg/g MR). Ces écarts peuvent être expliqués par des conditions de façonnage différentes pour chaque mélange avec des humidités de façonnage variables pouvant impacter l'homogénéisation des éprouvettes céramiques.

3.2.3. Analyses des prélèvements et évolution du taux d'AGV

➤ *Évolution du taux d'humidité*

Le taux d'humidité de chaque prélèvement est calculé à partir de la masse humide du prélèvement (soumis à un séchage à 60°C) et de sa masse sèche après séchage complet en étuve à 110°C. Pour chaque mélange et chaque point de prélèvement, on peut alors suivre l'évolution du taux d'humidité en fonction de la durée de séchage.

Les Figures IV.25, IV.26 et IV.27 présentent respectivement l'évolution du taux d'humidité pour les mélanges M+AGV, M+K+AGV et M+P+AGV.

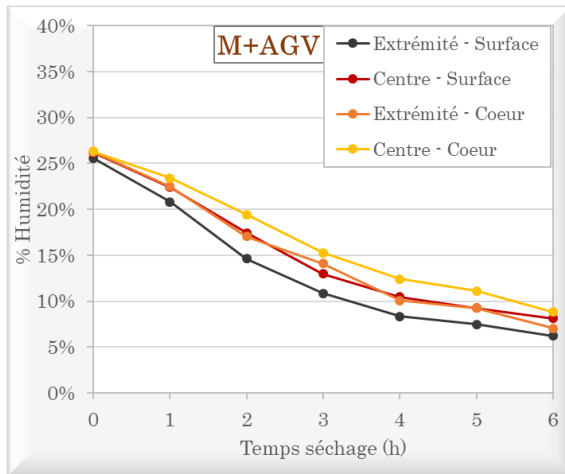


Figure IV.25 : Évolution du taux d'humidité en chaque point de prélèvement pour le mélange M+AGV en fonction du temps de séchage

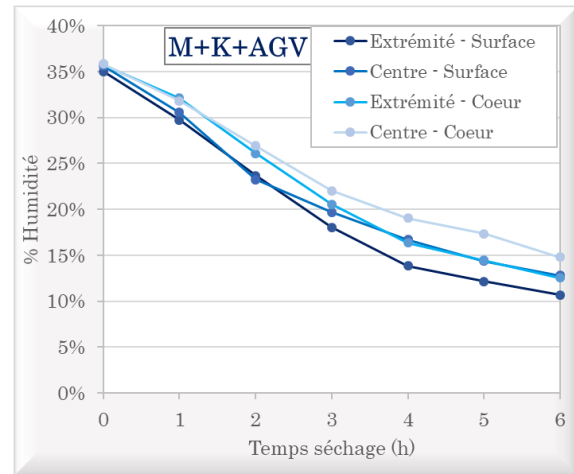


Figure IV.26 : Évolution du taux d'humidité en chaque point de prélèvement pour le mélange M+K+AGV en fonction du temps de séchage

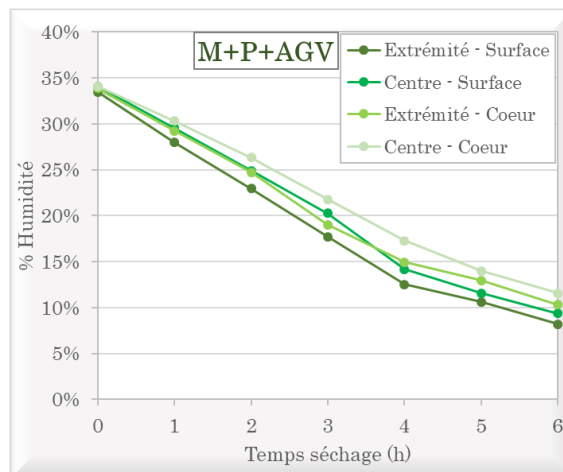


Figure IV.27 : Évolution du taux d'humidité en chaque point de prélèvement pour le mélange M+P+AGV en fonction du temps de séchage

Lorsque l'on compare les mélanges les uns par rapport aux autres, le comportement général de l'évolution du taux d'humidité est similaire. Ceux-ci présentent une baisse relativement constante pendant les 4 premières heures, puis, entre 4h et 6h de séchage, l'humidité diminue ensuite de manière moins rapide.

Les écarts observés au niveau des taux d'humidité initiaux des trois mélanges recomposés sont directement liés à la composition des mélanges. En effet, ces valeurs reflètent l'humidité de façonnage du mélange. La présence de boues de papeterie dans la phase argileuse nécessitant une humidité de façonnage plus importante, l'humidité initiale des mélanges M+K+AGV et M+P+AGV est située autour de 35 % (Fig.IV.26 et IV.27) contre 25% pour le mélange argileux M+AGV (Fig.IV.25).

La présence de fibres permettant de réguler le séchage, les mélanges avec boues de papier présentent également des taux d'humidité plus élevés que le mélange M+AGV en fin de suivi (après 6h de séchage).

Lorsque l'on compare l'évolution du taux d'humidité en fonction du point de prélèvement pour un même mélange, il peut être noté que les extrémités des échantillons sèchent plus rapidement que le centre du pavé, et que le séchage est plus lent au cœur de l'échantillon qu'en surface. Ces tendances sont en accord avec les observations visuelles effectuées au cours du séchage. Il est effectivement attendu que le séchage soit plus rapide en surface et au niveau des extrémités des échantillons puisque l'évaporation de l'eau y sera favorisée.

➤ **Évolution du taux d'AGV**

Chaque prélèvement est ensuite analysé par dosage colorimétrique TOA afin de déterminer les concentrations respectives en AGV en fonction du temps de séchage et en fonction du point de prélèvement sur les trois mélanges recomposés.

Les Figures IV.28, IV.29 et IV.30 présentent respectivement les évolutions du taux d'AGV dans les mélanges M+AGV, M+K+AGV et M+P+AGV.

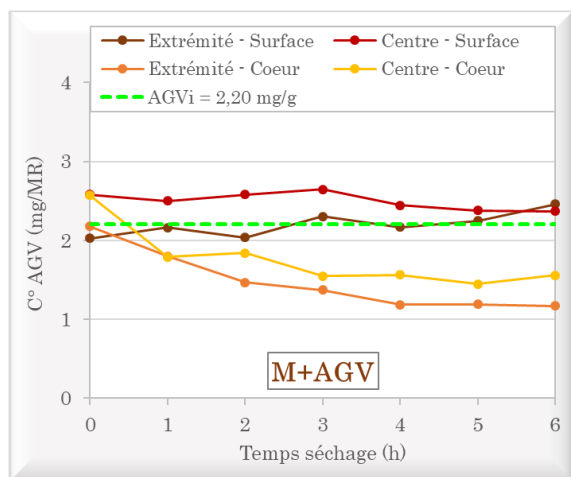


Figure IV.28 : Évolution du taux d'AGV en chaque point de prélèvement pour le mélange M+AGV en fonction du temps de séchage

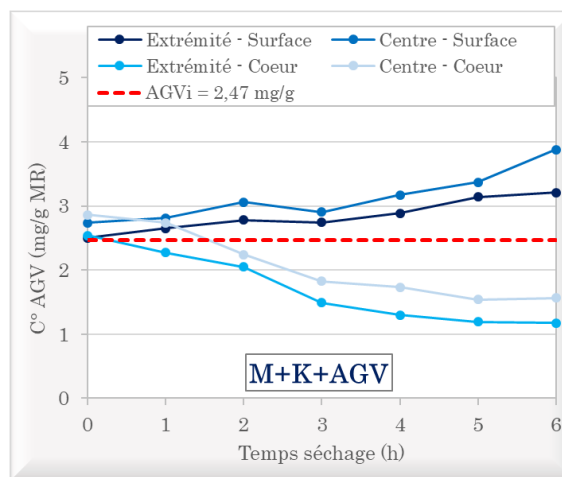


Figure IV.29 : Évolution du taux d'AGV en chaque point de prélèvement pour le mélange M+K+AGV en fonction du temps de séchage

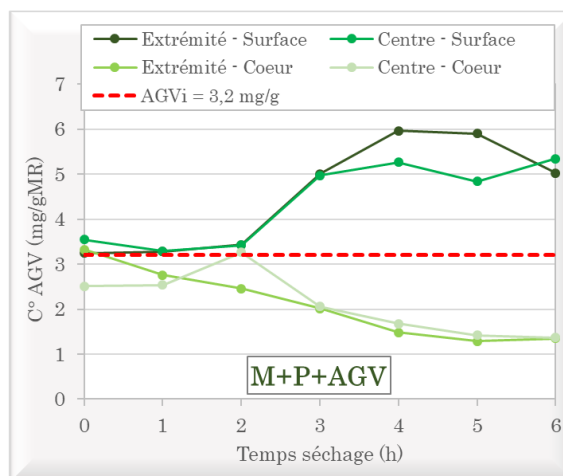


Figure IV.30 : Évolution du taux d'AGV en chaque point de prélèvement pour le mélange M+P+AGV en fonction du temps de séchage

Les valeurs d'AGV des différents prélèvements pourront être comparées à la concentration initiale et globale du mélange, déterminée lors de l'élaboration des pavés céramiques (AGV_i).

Les taux d'AGV sont ici exprimés en mg AGV/g de mélange recomposé afin de pouvoir comparer le mélange argileux M+AGV avec les deux mélanges contenant des boues de papier.

Concernant le mélange M+AGV (Fig.IV.28), une légère diminution de la concentration en AGV est observable au cœur des pavés (aux extrémités et au centre). Cette diminution n'est pas retrouvée au niveau de la surface des échantillons céramiques où la concentration en AGV reste relativement stable malgré l'observation visuelle de la formation d'efflorescences (non montrée ici). Il y a ici peu de phénomène de diffusion des AGV au sein du mélange argileux pur. Le mélange reste relativement homogène au niveau des teneurs en AGV après séchage (extrémités par rapport au centre des pavés).

En présence de boues de papier caractérisées par une forte proportion en fibres courtes (M+K+AGV, Fig.IV.29), les taux d'AGV évoluent de manière opposée en surface ou au cœur de l'échantillon céramique. Les prélèvements effectués en surface (au centre ou aux extrémités des pavés) voient la teneur en AGV augmenter au cours du séchage (+ 1mg/g MR) tandis que les prélèvements effectués au cœur connaissent une diminution de leur teneur en AGV (-1 mg/g MR). Ces analyses témoignent d'un phénomène de diffusion des AGV au sein des échantillons avec une migration préférentielle en surface. Cette diffusion semble s'effectuer de manière régulière au cours du séchage appliqué (augmentation constante en surface et diminution constante au cœur des échantillons).

Le même phénomène est observé sur le mélange caractérisé par la présence de boues de papier à fibres longues (M+P+AGV, Fig.IV.30). En revanche, le comportement est différent et irrégulier, et la diffusion semble accentuée et plus intense dans ces conditions. Si les taux d'AGV des prélèvements sont relativement stables au cours des 2 premières heures de séchage, la diffusion est très marquée à partir de 2h de séchage. Les prélèvements effectués en surface connaissent une forte augmentation de la teneur en AGV tandis que le taux d'AGV diminue fortement sur les prélèvements effectués au cœur des pavés : la différence de concentration observée au cœur des échantillons correspondant à l'augmentation observée en surface (respectivement -1,8 mg/g MR contre +1,9 mg/g MR). Dans ce cas, une forte hétérogénéité est observée au sein d'un même échantillon.

3.3. Conclusions

Il y a donc bien un phénomène de diffusion des AGV au sein de mélanges argileux, favorisé par l'incorporation de boues de papeterie. La diffusion est caractérisée par la migration des composés du cœur de l'échantillon vers la surface où ils vont se concentrer de manière préférentielle. Cette migration a lieu au cours du process de séchage des produits, l'évaporation de l'eau de façonnage des mélanges permettant le transport des AGV à la surface des produits. En effet, les fibres de nature hydrophile, présentes dans les mélanges suite à l'incorporation de boues de papier, retiennent davantage l'humidité mais également les composés AGV qui sont solubilisés dans la phase aqueuse. Ces composés seront ainsi transportés au cours du séchage le long des fibres de boues de papier et ce jusqu'en surface des échantillons.

Le phénomène de diffusion des AGV dans la matière argileuse entraîne une modification localisée des teneurs en AGV avec des valeurs plus élevées au niveau de la surface qu'au cœur des échantillons. Intervenant au cours du process de séchage, cette distribution des concentrations en AGV dans les produits céramiques pourra créer des hétérogénéités de séchage contribuant à l'apparition de contraintes internes qui pourront conduire à l'apparition de fissurations voire jusqu'à la casse des briques.

De plus, la nature des boues de papier influe sur le phénomène de diffusion, qui est intensifié en présence de fibres de longueurs plus importantes. La présence de fibres longues favorise le transport et la diffusion des AGV du cœur jusqu'à la surface des produits, accentuant ainsi l'hétérogénéité du taux d'AGV au sein de l'échantillon. Ce phénomène dépend donc indirectement de l'origine des boues de papeterie.

À l'échelle industrielle, selon les minéraux argileux utilisés et selon le type de produit élaboré, les mélanges présentent des sensibilités au séchage plus ou moins marquées. Sur les produits avec des géométries complexes, le séchage pourra être très inégal, et augmenter encore le risque d'hétérogénéité de composition et donc d'apparition des défauts.

Conclusions de la Partie IV

Cette partie, consacrée à l'étude de la criticité des caractéristiques des boues de papier sur le comportement des produits céramiques, était organisée selon trois axes de recherche.

Dans un premier temps, l'impact des AGV sur les propriétés céramiques d'échantillons céramiques a été étudié de différentes manières via la réalisation de mélanges recomposés. On a ainsi pu montrer que les AGV, de manière globale, étaient responsables de l'apparition d'efflorescences conduisant au blanchiment de la surface des produits. La présence d'AGV modifie également le comportement au séchage des échantillons en diminuant leur vitesse de séchage.

Les phénomènes indésirables sont observables lorsque les boues de papier incorporées en phase argileuse présentent un taux élevé en AGV avec une valeur seuil définie à 10 mg AGV/g BP.

Bien que l'incorporation de boues de papeterie dans les mélanges argileux présente des bénéfices au niveau de la production industrielle, la présence de fibres joue également un rôle dans l'apparition des phénomènes indésirables. En effet, l'impact des AGV sur le comportement au séchage des produits est accentué en présence de fibres, les mélanges étant caractérisés dans ce cas par des vitesses de séchage encore plus diminuées que dans le cas de mélanges non porosés.

Dans un second temps, les AGV ont également été mis en cause lors de l'étude de cas industriels avec défauts. Ces analyses ont montré que les efflorescences observées en surface étaient liées à la présence d'AGV à taux élevé et que ceux-ci étaient distribués de manière hétérogène dans les briques avec une présence majoritaire en surface.

Enfin, l'existence d'un phénomène de diffusion des AGV dans les mélanges argileux au cours du séchage des produits explique les hétérogénéités de concentration en AGV avec une présence préférentielle en surface. Cette diffusion est influencée par la nature des boues de papier présentes dans les mélanges industriels. Les essais ont montré que la présence de boues de papier caractérisées par de fortes proportions en fibres longues accentuait la diffusion des AGV et leur migration en surface. La diffusion des AGV dans la phase argileuse, à l'origine de l'hétérogénéité observée quant à leur concentration, crée ainsi des hétérogénéités de séchage au sein d'un même produit céramique. Ce phénomène peut alors conduire à l'apparition, ou à l'accentuation, de contraintes internes au sein des briques expliquant les épisodes de fissures et de casse observables industriellement, notamment dans le cas de produits sensibles au séchage et/ou présentant des géométries complexes à séchage inégal.

Partie V. Recherche des
moyens de contrôle de la
dégradation : modification
des conditions de stockage

Chapitre 1. Moyens de contrôle de la dégradation

Afin de maîtriser la problématique industrielle et les phénomènes d'efflorescences et de fissurations des produits, il semble essentiel de limiter la présence des composés AGV dans les mélanges industriels et donc dans les boues de papier utilisées pour leur fabrication.

Le moyen le plus évident consiste en l'inhibition de la dégradation anaérobie des boues de papier, bloquant ainsi la formation des AGV au cours du stockage. La digestion anaérobie s'effectue par action bactérienne en différentes étapes successives, chacune étant définie par des conditions de dégradation optimales (milieu réactionnel, oxygénation, gamme de température ou de pH...). La modification d'une ou de plusieurs conditions de dégradation pourra donc influencer l'activité bactérienne et bloquer le processus de méthanisation.

Au niveau industriel, les conditions de stockage usuelles des boues de papier sur site de production sont très favorables à l'activité bactérienne du processus de méthanisation (Fig.V.1). En effet, les stocks de boues représentent un milieu humide avec une oxygénation limitée, favorisant l'anaérobie. De plus, il a pu être observé que les épisodes problématiques pouvaient être plus importants en période estivale, lorsque la température ambiante est proche de la température optimale pour l'activité bactérienne de méthanisation (gamme de température mésophile). Nous avons vu également que les boues de papier présentaient des compositions variables notamment au niveau des fibres et de leur charge minérale, avec la présence de composés supplémentaires au sein des échantillons. Ces différences pourront entraîner des modifications de pH du milieu réactionnel (au niveau des stocks des boues de papier ou stocks des mélanges recomposés argile + boues).

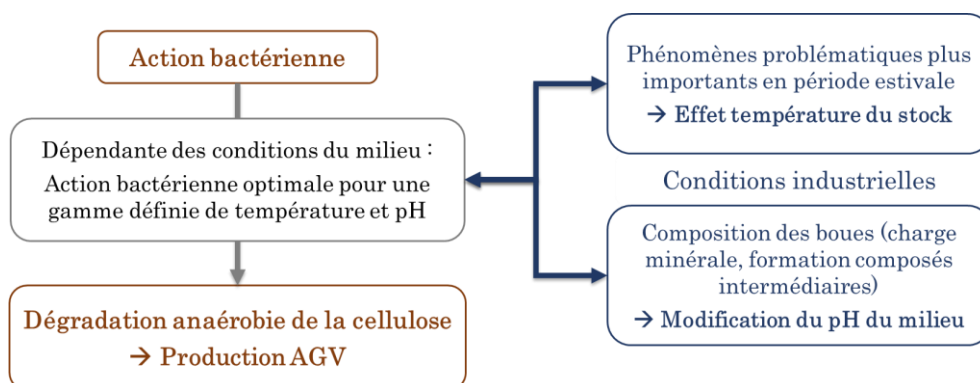


Figure V.1 : Paramètres industriels d'utilisation des boues de papeterie jouant sur la dégradation anaérobie de la cellulose

Nous chercherons donc à modifier certaines conditions de stockage des boues afin d'inhiber l'action bactérienne et ainsi bloquer le vieillissement et la formation des AGV dans les boues.

Pour cela, nous étudierons :

- Dans le Chapitre 2 : la modification et l'impact du pH du milieu sur la dégradabilité des boues,
- Dans le Chapitre 3 : l'effet de la température de stockage sur le vieillissement de boues de papier et sur l'apparition des défauts.

Chapitre 2. Impact de la modification du pH du milieu sur la dégradation des boues de papier

Le premier paramètre étudié dans l'optique d'une inhibition de la dégradation des boues de papier concerne le pH du milieu réactionnel. Les différentes populations bactériennes mises en jeu lors des phases successives de la digestion anaérobie sont sensibles aux valeurs de pH. Chaque population bactérienne a une croissance favorisée par une gamme de pH donnée. On peut donc envisager que la modification du pH du milieu permettra d'inhiber l'activité bactérienne et donc de limiter la dégradation des boues de papier.

2.1. Protocole et échantillons étudiés

Nous cherchons ici à mettre en évidence l'impact du pH sur l'activité bactérienne. Pour cela, des essais de vieillissement accéléré sont effectués sur les 3 natures de boues de papier (K, N et P) dans les conditions optimales de dégradation anaérobie utilisées lors de l'étude présentée précédemment en Partie III.2.3.2.

Ainsi, des suspensions aqueuses de boues sont préparées à une concentration de 100 g/L (masse équivalente sèche). Un vieillissement de ces boues en suspension est effectué en flacons individuels en conditions anaérobies à une température régulée de 38°C en étuve.

Les valeurs initiales de pH des différentes suspensions sont comprises entre 6,5 (boues K) et 7,5 (boues P), les boues N ayant une valeur intermédiaire d'environ 7,2. Les valeurs de pH des suspensions sont augmentées jusqu'à une valeur maximale de 9 par ajout de bicarbonate de sodium (solution à 1 mol/L) ou diminuées jusqu'à une valeur de 5,5 par ajout d'acide sulfurique (1 mol/L). 7 valeurs initiales de pH sont étudiées pour chaque nature de boues de papier (Tableau V.1).

Modification du pH	Boues K	Boues N	Boues P
Diminution (ajout H₂SO₄)	5,5 – 6,0	5,5 – 6,0 – 6,5	5,5 – 6,0 – 6,5
Valeur initiale	6,5	7,2	7,5
Augmentation (ajout Na₂CO₃)	7,2 – 8,0 – 8,5 – 9,0	8,0 – 8,5 – 9,0	8,0 – 8,5 – 9,0

Tableau V.1 : Modification des valeurs de pH des suspensions aqueuses des boues de papier K, N et P

2.2. Suivi des paramètres au cours du temps

Les suspensions de boues de papier sont modifiées initialement afin de fixer la valeur de pH. Les différents flacons sont ensuite placés en étuve à 38°C pour un vieillissement pendant une durée d'un mois au cours duquel des mesures du taux d'AGV sont effectuées de manière hebdomadaire. Un contrôle de la valeur de pH est également effectué. Les Figures V.2, V.3 et V.4 présentent respectivement les suivis de pH et du taux d'AGV des suspensions de boues de papier K, N et P.

Immédiatement, la modification des valeurs de pH des suspensions a présenté des difficultés. Suite à des difficultés de stabilisation, des volumes importants ont été ajoutés dans les suspensions afin d'ajuster le pH à la valeur souhaitée. Sur certains échantillons, des volumes allant jusqu'à 10 mL d'acide sulfurique 1M ou de bicarbonate de sodium 1M ont pu être nécessaires pour ajuster le pH d'un échantillon (40 à 50 mL) de suspension de boues de papier préparées à 100 g/L.

La composition caractéristique des boues, notamment la présence d'une importante phase minérale calcaire libérant des hydrogénocarbonates dans le milieu, induit un effet tampon sur les suspensions lorsque l'on cherche à modifier les valeurs de pH.

Ces difficultés sont observables sur les suivis de contrôle des valeurs de pH des différentes suspensions de boues (Fig.V.2a, V.3a et V.4a). Malgré le réglage du pH à une valeur initiale définie, on observe rapidement un retour vers la valeur initiale et une stabilisation de chaque milieu autour d'une valeur identique quel que soit le pH initial. Ainsi, après 7 à 14 jours de vieillissement, les 7 suspensions de boues K présentent une valeur de pH d'environ 5,5-6 tandis que les valeurs sont stabilisées autour de 6-6,5 pour les boues N et P.

De nouveaux ajouts d'acide sulfurique ou de bicarbonate de soude sont réalisés en J+7 afin de réajuster les valeurs de pH des différentes suspensions. Malgré ce nouvel ajustement, les mesures effectuées à J+14 sur les 7 suspensions présentent à nouveau une valeur stabilisée, comprise entre 5,5 et 6,5 selon la nature des boues.

Le comportement est ensuite variable entre J+14 et J+28 pour toutes les suspensions des 3 boues de papier, et ne présente pas de tendance particulière. Le pH peut réaugmenter légèrement pour les boues K, ou rester stable pour les boues N et P (excepté les suspensions initiales de 8 et 8,5).

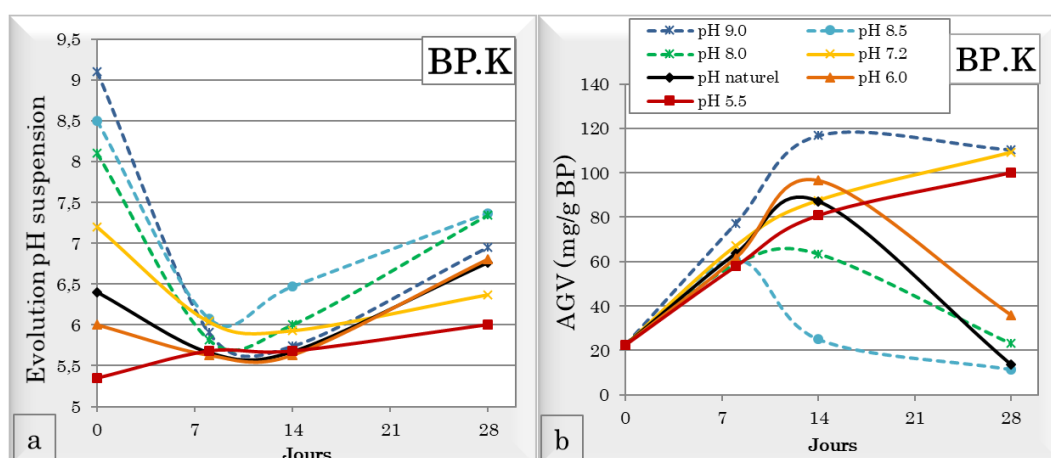


Figure V.2 : Suivi du pH (a) et du taux d'AGV (b) des suspensions de boues de papier K lors d'un vieillissement en flacons individuels après modification initiale du pH

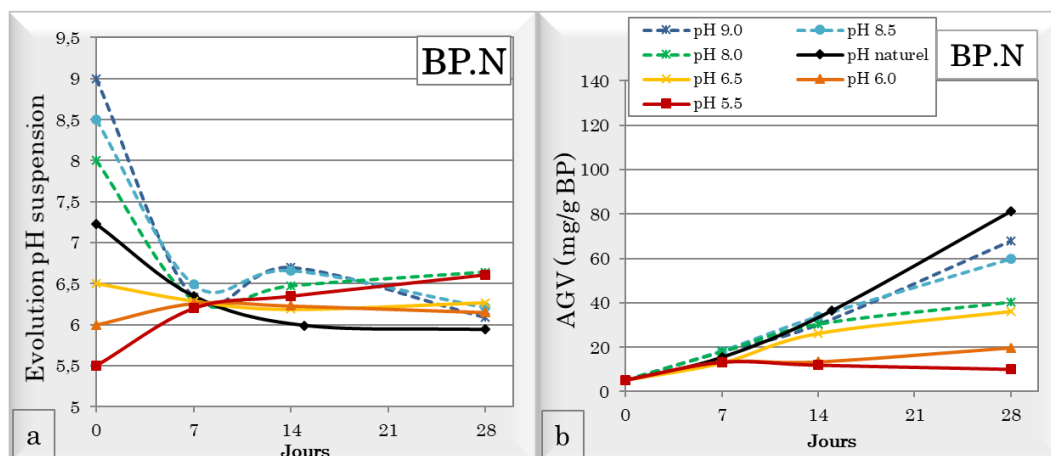


Figure V.3 : Suivi du pH (a) et du taux d'AGV (b) des suspensions de boues de papier N lors d'un vieillissement en flacons individuels après modification initiale du pH

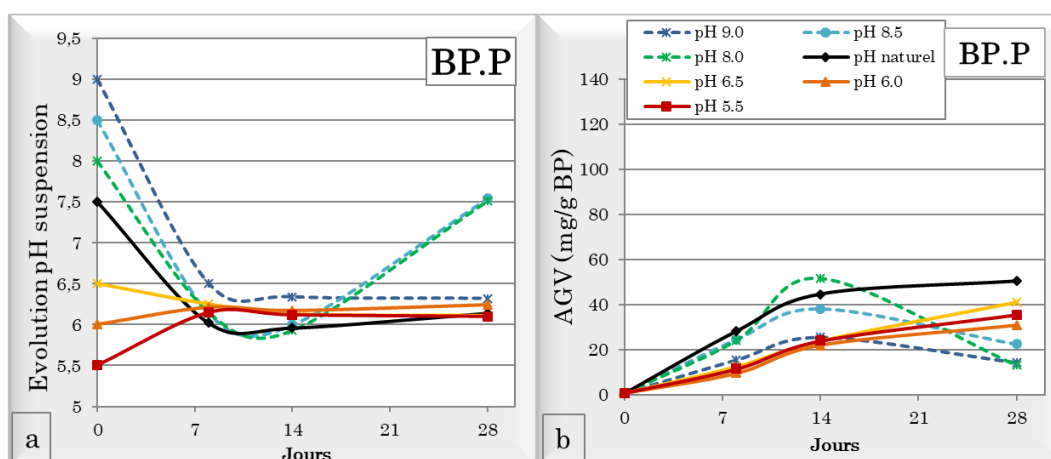


Figure V.4 : Suivi du pH (a) et du taux d'AGV (b) des suspensions de boues de papier P lors d'un vieillissement en flacons individuels après modification initiale du pH

Dans le même temps, les taux d'AGV sont déterminés par dosage colorimétrique TOA sur chacune des suspensions. Il est difficile de comparer les évolutions des concentrations en AGV et d'effectuer des conclusions sur ce paramètre, étant donné que les pH modifiés de chaque suspension sont instables et présentent des valeurs proches les unes des autres.

On pourra néanmoins noter que les boues K présentent une augmentation de la teneur en AGV au cours du vieillissement avec des valeurs très élevées (jusqu'à 100 mg AGV/g BP, Fig.V.2b) lorsque l'on augmente le pH initial. Le taux d'AGV augmente également pour les boues N lorsque le pH est augmenté initialement bien que plus lentement. Il reste stable lorsque le pH a été diminué (Fig.V.3b), tandis que les taux d'AGV des boues P évoluent peu et de manière similaire pour toutes les valeurs de pH (Fig.V.4b).

2.3. Conclusion

Aux vues des difficultés de stabilisation du pH aux valeurs cibles, il est possible de mettre en cause la charge minérale calcaire tamponnant le milieu réactionnel. Le pH n'est donc pas un paramètre modifiable et ne représente pas un moyen d'action pour l'inhibition de la dégradation des boues de papier car cela nécessiterait des quantités de réactifs considérables.

En revanche, cet essai apporte des informations supplémentaires. La mise en évidence de l'effet du calcaire, présent systématiquement à des teneurs élevées dans les boues de papier, témoigne de l'importance du pH et du pouvoir tampon du milieu dans le maintien de la stabilité du système.

La digestion anaérobie étant dépendante du pH du milieu, pour chacune des quatre étapes de la méthanisation, la partie minérale des boues joue un rôle dans le contrôle du mécanisme réactionnel de dégradation. Ainsi, le pouvoir tampon de la part minérale des boues assure le maintien du pH à des valeurs proches de la neutralité, c'est-à-dire un pH optimum pour le fonctionnement du processus complet de digestion anaérobie [56]. Cela permet le maintien de la phase d'hydrolyse tout en limitant l'acidogenèse qui pourrait conduire à une trop grande formation de composés acides, entraînant une forte chute du pH dans le milieu et inhibant la décomposition de ces composés par méthanogenèse.

La phase minérale calcaire est donc essentielle pour réguler la dégradation des fibres de cellulose des boues de papier et permet de limiter la formation des composés AGV. Cette propriété pourrait alors expliquer également la plus grande sensibilité des boues de papier K face à la dégradation et la formation d'AGV en plus grande quantité par rapport aux boues N et P qui sont, elles, caractérisées par une proportion plus importante en calcaire.

Chapitre 3. Impact de la température de stockage sur la dégradation des boues de papier

Afin d'étudier l'effet de la température de stockage sur la dégradation des boues de papier, un même échantillon de boues de papier est conservé pendant 1 mois à 2 températures différentes : à basse température (5°C) ou à haute température (30°C, proche des températures mésophiles optimales pour la dégradation des boues de papier).

3.1. Protocole, échantillons et mélanges étudiés

Les boues étudiées proviennent de la papeterie N et présentent initialement un état frais. Deux échantillons sont préparés à partir de ce stock dans les mêmes conditions : une quantité d'environ 2,5 kg de boues humides sont compactées et placées dans un sac fermé hermétiquement.

Le premier échantillon est conservé à basse température (5°C, stockage au réfrigérateur, échantillon identifié par BP.N.T5) tandis que le second est conservé à une température d'environ 30°C (échantillon identifié par BP.N.T30).

Après 30 jours de stockage, deux mélanges recomposés sont élaborés par incorporation des deux échantillons de boues de papier dans la phase argileuse DUR-RM à hauteur de 12 % massique (sec) :

- M+N.T5 : Phase argileuse DUR-RM + Boues N stockées 30 jours à 5°C (BP.N.T5)
- M+N.T30 : Phase argileuse DUR-RM + Boues N stockées 30 jours à 30°C (BP.N.T30)

3.2. Caractérisation des boues de papier et des mélanges recomposés

Les échantillons de boues de papier sont caractérisés en état frais (BP.N.i) et après 30 jours de stockage à basse ou haute température (respectivement BP.N.T5 et BP.N.T30) (Tableau V.2).

Initialement, l'échantillon de boues de papier utilisé pour cette étude présente une composition caractéristique de cette nature de boues (provenance de la papeterie N) en accord avec les caractérisations effectuées lors de la Partie III.1.2. L'échantillon BP.N.i est composé de 28,5% de fibres, avec un ratio de cellulose de 0,66 par rapport aux fibres totales, pour une teneur en calcaire de 59,9%. Cet échantillon a un taux d'AGV initial faible, de 5,2 mg/g BP.

La modification de la température de stockage des boues de papier n'affecte pas le taux d'humidité des échantillons. Après 30 jours de stockage à basse ou à haute température, les échantillons présentent un taux d'humidité proche de la valeur initiale des boues fraîches. Les échantillons ont donc

été stockés de manière hermétique et n'ont pas séchés au cours du stockage (notamment pour les boues stockées à haute température).

Boues de papier		BP.N.i	BP.N.T5	BP.N.T30
Vieillessement : durée et température		0 j	30 j à 5°C	30 j à 30°C
Composition (PAF ou DSC/ATG)	% Humidité	124,1%	126,8%	122,1%
	% Fibres	28,5%	28,7%	27,9%
	dont ratio cellulose	0,66	0,64	0,60
	% CaCO₃	59,9%	61,2%	65,4%
Taux AGV (mg/g BP)		5,2	3,3	13,6

Tableau V.2 : Caractéristiques des boues de papier N avant (BP.N.i) et après stockage à basse (BP.N.T5) ou haute température (BP.N.T30)

Au niveau de la composition, les échantillons présentent une évolution distincte selon leur température de stockage. Ainsi, les boues stockées à basse température (BP.N.T5) ont peu évolué au cours du temps, leur composition étant similaire à celle de l'échantillon initial. En revanche, les boues stockées à plus haute température (BP.N.T30) semblent avoir été dégradées au cours du temps : la teneur en fibres totales a légèrement diminué entraînant une proportion en calcaire plus importante (65,4% contre 60%). De plus, le ratio cellulose/fibres totales plus faible (0,60 contre 0,66 initialement) suggère une altération des fibres de cellulose au cours du stockage à 30°C.

Cette hypothèse de dégradation est confirmée par les valeurs de taux d'AGV des différents échantillons. Après stockage à 30°C pendant 1 mois, les fibres cellulosiques des boues de papier ont été dégradées et présentent un taux d'AGV deux fois plus élevé que la valeur initiale (13,6 mg/g BP contre 5,2 mg/g BP). A l'inverse, le stockage à basse température bloque la dégradation des boues de papier puisque celles-ci ont sensiblement la même composition et présentent un taux d'AGV plus faible après 30 jours de stockage à 5°C (3,3 mg/g BP contre 5,2 mg/g BP).

Les deux échantillons de boues de papier sont ensuite incorporés en phase argileuse (12 % massique) pour l'élaboration de mélanges recomposés. Ceux-ci sont analysés, et leurs caractéristiques physico-chimiques et céramiques sont déterminées (Tableau V.3) via l'analyse des éprouvettes de laboratoire correspondantes.

Les deux mélanges recomposés présentent des caractéristiques physico-chimiques similaires. Seules leurs teneurs en AGV diffèrent. Les boues BP.N.T30 étant 4 fois plus concentrées en AGV que les boues BP.N.T5, les mélanges respectifs sont également caractérisés par des taux différents (exprimés par gramme de mélange recomposé) avec 0,44 mg AGV/g MR pour le mélange M+N.T5 contre 1,74 mg AGV/g MR pour M+N.T30.

		M+N.T5	M+N.T30	
Caractérisation physico-chimique	Taux AGV	Boues : mg AGV/g BP Mélanges : mg AGV/g MR	3,3 0,44	13,6 1,74
	% PAF	400°C	4,42	4,42
		1050°C	11,80	11,94
	XRF	% CaCO3	7,86	8,51
	Reprise d'humidité - % MA		3,46	3,41
Caractérisation céramique	Coefficient de diffusivité ($10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$)		2,10	1,89
	% Retrait	Séchage	6,80	7,05
		Cuisson	0,18	0,17
		Total	6,76	7,05
	Densité	Sec	1,77	1,76
		Cuit	1,57	1,56
	Module d'élasticité	Sec (GPa)	9,31	9,36
Cuit (GPa)		10,65	10,44	
Taux de porosité - % Abs. Eau		22,02	22,90	
Résistance mécanique - Flexion (kN)		0,63	0,55	

Tableau V.3 : Caractéristiques physico-chimiques et céramiques des mélanges recomposés à partir de boues de papier N stockées à basse ou haute température

Les taux variés en AGV impactent également les caractéristiques céramiques des mélanges recomposés notamment leurs propriétés de séchage. Le mélange fortement concentré en AGV (M+N.T30) présente un séchage plus lent (Fig.V.5) et un coefficient de diffusivité plus faible ($1,89 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ contre $2,10 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, Tableau.V.3) ainsi qu'un retrait de séchage plus fort que le mélange peu concentré en AGV. La résistance mécanique à la flexion des éprouvettes de laboratoire est également plus faible.

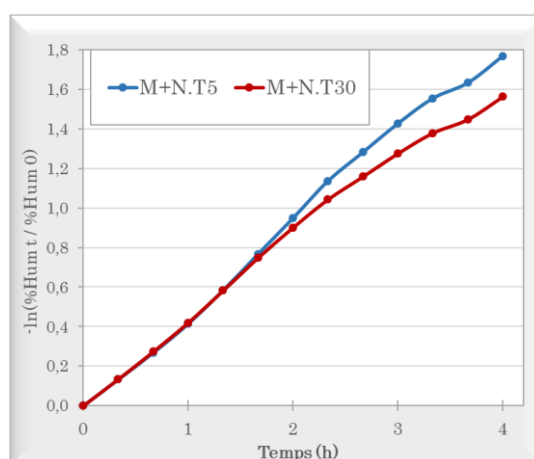


Figure V.5 : Courbes de diffusivité des différents mélanges recomposés avec boues de papier stockées à basse ou haute température

Ces observations sont en accord avec celles effectuées lors des études de l'impact des AGV sur les caractéristiques des produits (Partie IV, Chapitre 1). L'incorporation de boues de papier stockées à haute température et caractérisées par un fort taux d'AGV entraîne une modification des propriétés de séchage des mélanges. À l'inverse, le stockage des boues de papier à basse température permet de limiter la formation des AGV et ne modifie pas le comportement au séchage des mélanges recomposés.

3.3. Aspects et analyses de surface des mélanges recomposés

Afin d'étudier l'impact de la température de stockage sur l'apparition du phénomène d'efflorescences de surface, les éprouvettes de laboratoire sont caractérisées par une analyse visuelle de leurs aspects de surface et par analyse FTIR-ATR de la surface des échantillons secs.

Les aspects de surface des éprouvettes de laboratoire après séchage et après cuisson sont présentés en Figure V.6. Aucune altération de surface n'est observée pour le mélange contenant les boues stockées à basse température. En revanche, le stockage des boues de papier à une température de 30°C est à l'origine de l'apparition d'un phénomène d'efflorescence observable notamment par le blanchiment des éprouvettes de laboratoire après cuisson (M+N.T30, Fig.V.6b).



Figure V.6 : Aspects de surface des éprouvettes de laboratoire des mélanges recomposés avec boues de papier stockées à basse ou haute température après séchage (a) et après cuisson (b)

Ces altérations de surface sont en accord avec les taux d'AGV mesurés sur les boues et sur les mélanges recomposés, puisque les boues stockées à haute température ont une teneur en AGV (13,6 mg/g BP) supérieure à la valeur seuil de 10 mg/g BP (définie précédemment dans la Partie IV, Chapitre 1).

Les analyses spectroscopiques par FTIR-ATR réalisées sur les surfaces des mélanges recomposés secs (Fig.V.7) confirment également la présence des composés AGV en surface (présence des deux bandes caractéristiques autour de 1430 cm^{-1} et de 1570 cm^{-1}), à l'origine des efflorescences observées pour le mélange M+N.T30.

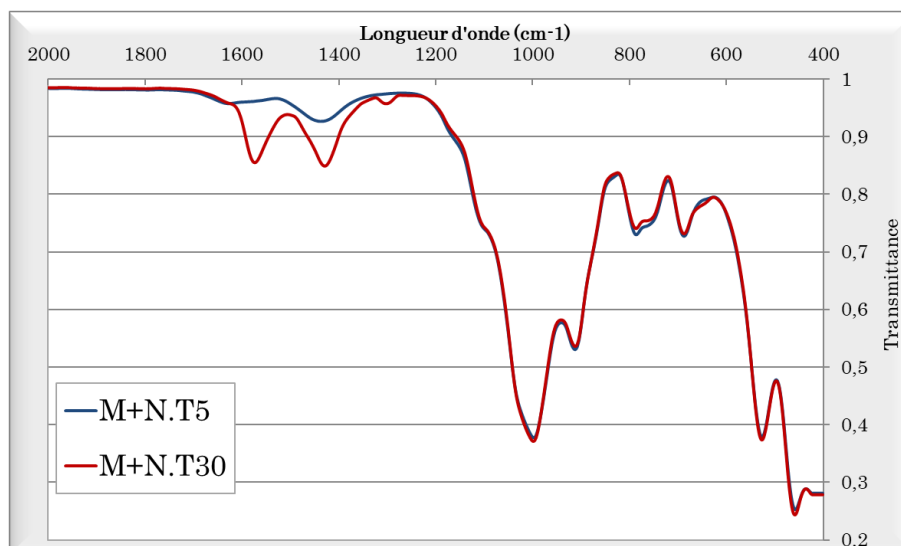


Figure V.7 : Spectres FTIR-ATR des mélanges recomposés avec boues de papier stockées à basse ou haute température, obtenus par analyse de surface des éprouvettes sèches

3.4. Conclusions

La diminution de la température de stockage des boues de papier permet bien d'inhiber leur dégradation. En effet, l'analyse des boues stockées à 2 températures distinctes et des mélanges recomposés correspondants met en évidence l'impact de la température de stockage sur l'évolution des boues de papier.

Dans le cas d'un stockage à haute température, c'est-à-dire dans la gamme de température mésophile optimale pour l'activité bactérienne de la digestion anaérobie des fibres de cellulose, il a été montré que l'échantillon de boues de papier se dégradait avec une modification de sa composition (proportions des différents teneurs en fibres et minéraux), et plus particulièrement avec l'augmentation du taux d'AGV, composés caractéristiques formés lors de la dégradation anaérobie des boues de papier.

Or, c'est bien la formation d'AGV à taux élevés qui conduit à l'apparition des défauts sur les échantillons céramiques avec une modification des propriétés de séchage et l'apparition d'efflorescences de surface, défauts observés sur le mélange M+N.T30 qui présente un taux d'AGV supérieur à la valeur seuil (10 mg AGV/g BP).

En revanche, lorsque l'on diminue la température de stockage des échantillons (5°C), l'activité bactérienne semble fortement inhibée. Malgré un temps de stockage de 30 jours, l'échantillon de boues de papier conservé à basse température n'est pas altéré. Il présente une composition similaire à l'échantillon frais initial, avec même une teneur plus faible en AGV. Les boues peuvent alors être incorporées en phase argileuse pour l'élaboration de produits céramiques sans engendrer de défauts. Leur incorporation n'a pas d'impact sur le séchage des produits et aucune altération de surface n'est observée.

La diminution de la température de stockage semble donc être un moyen d'action permettant de limiter la dégradation des boues de papier et ainsi de maîtriser le risque d'apparition des phénomènes problématiques industriels.

Néanmoins, si cette modification est facilement réalisable en laboratoire sur une faible quantité de matière, son application industrielle pourra être plus difficile à mettre en œuvre. Cela nécessiterait des investissements et des équipements importants à déployer sur les sites industriels pour permettre de réguler la température de stockage sur des volumes très importants de boues de papier. Cependant, les informations recueillies permettent d'envisager une gestion saisonnière des stocks de boues de papier.

Chapitre 4. Paramètres supplémentaires pouvant conduire à l'inhibition de la dégradation des boues de papier

La modification d'autres paramètres peut être envisagée en vue de limiter ou inhiber la dégradation anaérobie des fibres de cellulose des boues de papier, comme l'utilisation d'additifs antibactériens. Mais encore une fois, l'utilisation de ce type d'ajout à l'échelle industrielle pourrait nécessiter l'utilisation de quantités importantes et pourrait entraîner des problématiques de pollution et de rejet sur les sites de production.

La production des AGV dans les boues de papier étant liée à la dégradation de celles-ci sous conditions anaérobie, il est également envisageable d'augmenter l'oxygénation des stocks de boues de papier afin de casser les conditions anaérobies favorables à la méthanisation des fibres de cellulose. Néanmoins, la matière lignocellulosique, et plus généralement la biomasse, est également dégradable en conditions aérobies et il n'est pas exclu que ce mode de dégradation produise des composés également problématiques au niveau de la production de briques de terre cuite.

Enfin, il serait possible de diminuer les conditions d'humidité des boues de papier. En effet, en asséchant les matières, la dégradation pourrait être diminuée et permettrait de retarder voire de limiter l'évolution des boues de papier et donc la formation des composés problématiques AGV. Mais comme il est nécessaire d'augmenter l'humidité des matières lors de l'élaboration des produits industriels, un séchage préalable des boues de papier pourrait donc entraîner des difficultés lors de la réhydratation des matières pour le façonnage des mélanges recomposés.

Ces différentes pistes ont été rapidement abandonnées et n'ont pas fait l'objet d'essais.

Bilan et perspectives

Connaissances acquises

Les études réalisées dans les Parties III et IV ont mis en évidence que les épisodes industriels avec apparition d'efflorescences, de fissurations ou de casse des produits étaient dus à la présence de composés AGV dans les mélanges industriels porosés.

Absents des différentes phases argileuses utilisées en production, ces composés AGV sont présents dans les boues de papeterie incorporées pour l'élaboration de briques de terre cuite.

Les essais réalisés dans le Chapitre 2 de la Partie III ont démontré que les boues de papeterie pouvaient évoluer en se dégradant au cours du temps lors de leur stockage (Fig.VI.1). Cette évolution concerne les fibres de cellulose contenues dans la phase organique des boues de papier et est à l'origine de la production de composés intermédiaires, formés suite à la digestion anaérobie de la cellulose, et identifiés comme des AGV grâce aux analyses GC-MS. Cette dégradation est fortement dépendante des caractéristiques fibreuses des boues de papier, notamment vis-à-vis de la longueur des fibres et de leur composition (teneur en cellulose et en lignine).

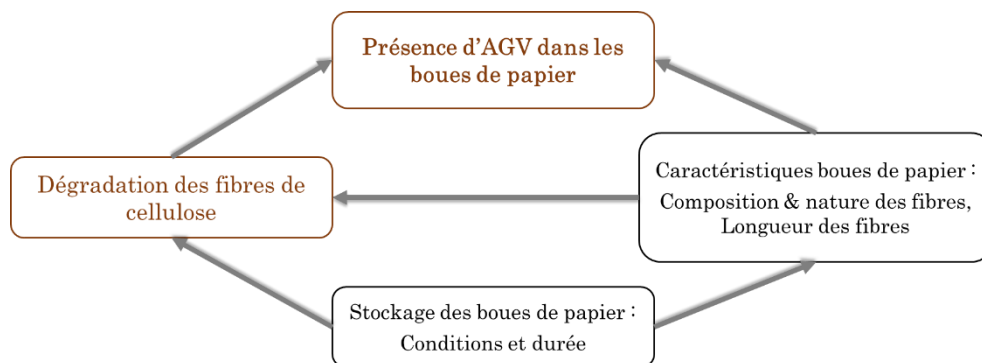


Figure VI.1 : Connaissances acquises sur la dégradation des boues de papeterie

Les études réalisées dans la Partie IV ont mis en évidence plusieurs points clés dans l'apparition des phénomènes indésirables (Fig.VI.2). Il a ainsi été montré que les problématiques d'efflorescences et de blanchiment des produits apparaissent en cas de taux élevés d'AGV dans les boues de papeterie incorporées, une valeur seuil de 10 mg AGV/g BP ayant été déterminée en Partie IV.1.4.

Nous avons vu également que la présence d'AGV dans les mélanges impacte les propriétés de séchage de ceux-ci (modification des caractéristiques, vitesses et aptitudes au séchage) et qu'ils sont présents de manière hétérogène dans les produits (concentration préférentielle au niveau de la surface). Cette hétérogénéité fait suite à un phénomène de migration et de diffusion des AGV au sein de la phase argileuse provoquant des modifications ponctuelles de séchage selon la localisation dans les briques industrielles, phénomène également dépendant de la longueur des fibres des boues de papier.

Ces modifications irrégulières couplées à des taux plus ou moins élevés en AGV peuvent entraîner l'apparition ou l'accentuation de contraintes internes et de différences de séchage dans les produits façonnés conduisant à la fissuration ou à la casse de ceux-ci.

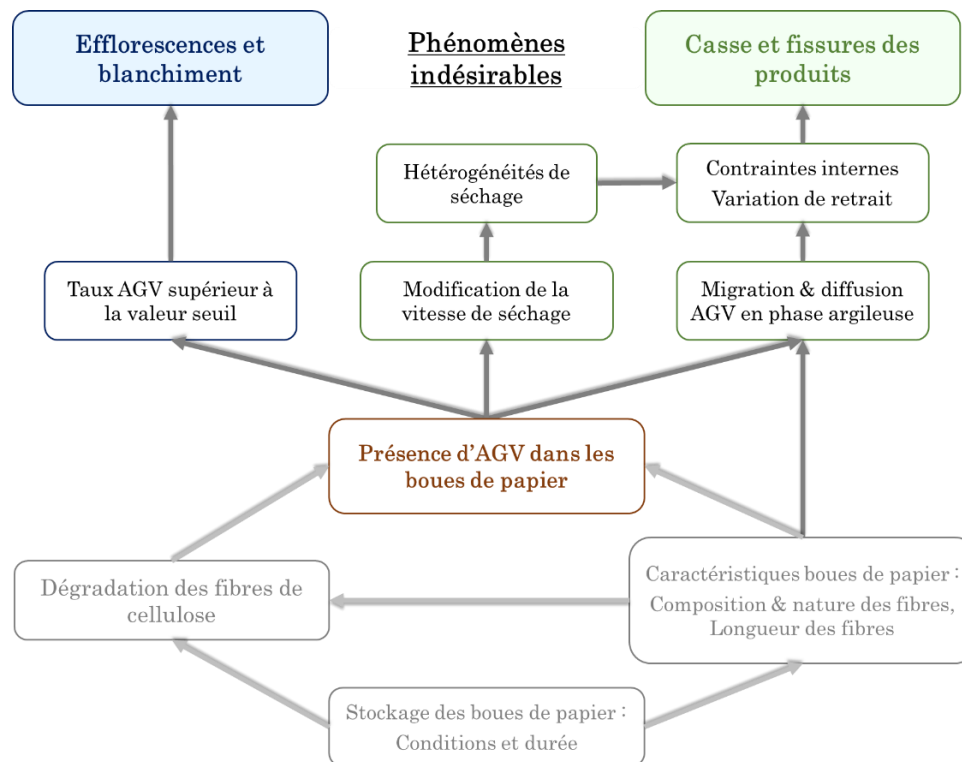


Figure VI.2 : Connaissances acquises sur l'apparition des phénomènes indésirables

Gestion des stocks de boues de papier en usine

Il faut savoir que les usines peuvent difficilement refuser les boues de papeterie lors de leur arrivage sur site. La production de matériaux de construction de terre cuite représente une solution de traitements de déchets et une filière de recyclage pour l'industrie papetière grâce à l'utilisation de leurs boues pour la fabrication de briques de structure. Les papeteries financent les briqueteries pour que celles-ci utilisent leurs déchets, il est donc difficile pour les briquetiers de demander un cahier des charges précis aux industries papetières vis-à-vis des boues.

De même, aux vues des volumes importants de boues livrées quotidiennement en briqueterie (jusqu'à 6 à 7 camions quotidiens), il n'est pas possible actuellement d'analyser rapidement les caractéristiques des boues lors de l'arrivage des camions sur site. Ainsi, si la livraison de boues de papier présente un état dégradé avec de très forts taux d'AGV dès sa réception, il sera difficile pour les briqueteries d'évacuer ce type de déchets *a posteriori*. Les boues de papier arrivées sur site doivent donc être utilisées en production.

La Partie V a mis en évidence le fait qu'il n'était pas facile d'agir directement sur les conditions de stockage des boues pour inhiber et bloquer leur dégradation afin de limiter la formation des AGV, et le risque d'apparition des phénomènes industriels problématiques qui en découlent.

Deux autres possibilités peuvent alors être envisagées : agir sur la gestion des stocks de boues sur site de production ou sélectionner une palette de fournisseurs pour réaliser un « assemblage saisonnier » de boues. Pour ce dernier point, il est nécessaire de revenir sur les paramètres essentiels attendus des agents porosants.

➤ État des lieux sur site industriel

Les études et essais réalisés au cours de la thèse ont mis en évidence le rôle des AGV sur les problématiques industrielles. Ces composés sont présents à des teneurs différentes dans les boues de papier dès leur arrivage en usine et se forment au cours du stockage des boues suite à un phénomène de dégradation des fibres de cellulose.

Les AGV peuvent être quantifiés par mesure colorimétrique. Cette méthode de mesure, développée et utilisée tout au long des travaux de recherche, est une méthode simple et rapide permettant une quantification fiable de la totalité des composés AGV présents dans les échantillons analysés, comme l'a démontré la comparaison avec le cumul des AGV dosés individuellement par GC-MS.

Facilement applicable en usine, des suivis de contrôle et d'analyse des AGV dans les boues de papier ont été mis en place sur certains sites de production de briques au cours de la thèse, l'objectif étant que tous les sites français Wienerberger effectuent ces contrôles dans les mois à venir.

Au niveau industriel, la mise en place des analyses des boues de papier lors de leur livraison en usine et/ou lors de leur utilisation en production a permis de montrer une forte irrégularité de leur taux d'AGV selon leur provenance et selon leur arrivage pour un même type de boues de papier.

La Figure VI.3 présente le suivi industriel des taux d'AGV des boues de papier (toutes origines confondues) mesurés lors de leur livraison en briqueterie. Il est observé que les taux d'AGV sont très fluctuants d'un arrivage à l'autre, même pour une même provenance de boues.

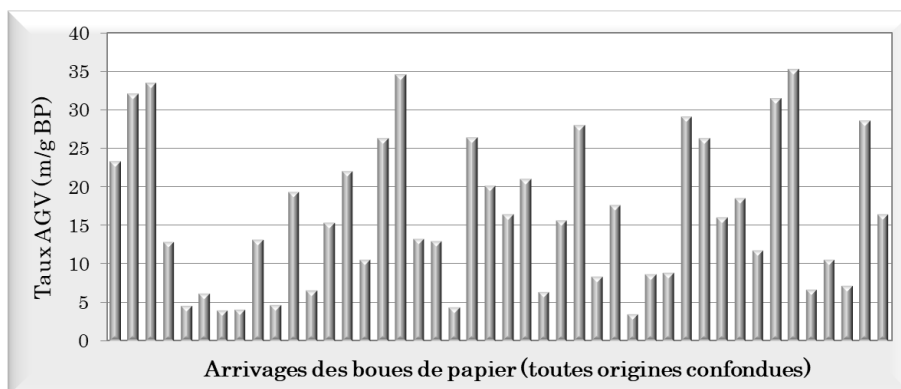


Figure VI.3 : Taux d'AGV mesurés sur les boues de papeterie lors de leur livraison sur site de production (toutes origines confondues)

Si l'on envisage l'utilisation de ces boues pour la fabrication des matériaux de construction, de manière unitaire (sans mélange de boues de diverses natures), au fur à mesure des arrivages en usine, et sans une vision globale du procédé, la production sera très fluctuante d'un jour à l'autre avec des taux d'AGV très variés sur les mélanges industriels.

C'est pourquoi il semble nécessaire de mettre en place une gestion des stocks de boues de papeterie prenant en compte les caractéristiques et les natures des boues de papier disponibles (composition des boues, nature fibreuse, tailles des fibres) ainsi que leurs concentrations initiales en AGV. L'objectif sera de gérer et d'utiliser les différents stocks de boues de papier à bon escient afin de limiter et de maîtriser l'apparition de défauts en production.

Différentes actions pourront être mises en place pour une gestion et une utilisation optimale des boues de papier en production industrielle.

➤ Caractérisations initiales des différents arrivages de boues de papier, définition des conditions et des délais d'utilisation des stocks disponibles sur site industriel

Dans un premier temps, il est essentiel de connaître les origines et les compositions des boues de papier livrées en usine (Action A sur la Figure VI.4). Il a été montré que la composition influait sur la dégradabilité des boues, notamment par rapport aux teneurs en cellulose et en lignine et selon la morphologie des fibres des boues de papier. Un fort ratio en lignine semble avoir un effet protecteur sur les fibres de cellulose face à la dégradation et l'attaque bactérienne (cas des boues P possédant un ratio lignine/fibres de 0,4) tandis que les fibres les plus courtes seront dégradées préférentiellement (cas des boues K dont 63% des fibres sont de courte longueur). La partie calcaire pourra également jouer un rôle dans la dégradabilité des boues, comme montré au Chapitre 2 de la Partie V, grâce à l'effet tampon des charges minérales.

La prise en compte de ces caractéristiques devrait permettre de prévoir si les boues de papier présentent par exemple une aptitude plus ou moins grande à la dégradabilité.

Il est également nécessaire de mesurer et de contrôler les taux d'AGV systématiquement, et le plus rapidement possible, sur les différents stocks de boues de papier lors de leur arrivage sur site de production (Action B sur la Figure VI.4). Ces mesures permettront de caractériser l'état initial des boues de papier et d'estimer le délai de stockage et d'utilisation des boues de papier. On s'appuiera ici sur les comparaisons entre les valeurs d'AGV initiales, mesurées sur les boues de papier à réception, et la valeur seuil fixée à 10 mg/g BP en Partie IV (Action C sur la Figure VI.4).

Cette consigne sera cependant à tempérer par la prise en compte de la nature et des caractéristiques fibreuses des boues de papier (composition fibreuse, teneur en cellulose et en lignine, taille des fibres (Fig.VI.4, action A)), puisqu'il a été montré que certaines boues se dégradaient plus rapidement que d'autres. En effet, dans le cas d'un taux d'AGV moyen ou proche de la valeur seuil, un stock de boues de papier caractérisées par une faible dégradabilité et présentant peu de risques, comme les boues N et P, pourra être stocké durant une durée courte à moyenne (jusqu'à 7 à 10 jours). En revanche, si les boues de papier sont caractérisées par une forte dégradabilité, comme les boues K, il faudra envisager une utilisation rapide du stock (2 à 3 jours de stockage), même en cas de faibles taux, pour garantir une production industrielle saine avant la formation d'AGV à des taux trop élevés.

De plus, on peut noter que les boues de papier sont rarement utilisées « pures » en industrie. Les mélanges industriels sont généralement élaborés par incorporation d'un mix de différentes boues de papeterie dont les proportions varient. Cela permet d'avoir des mélanges de boues de papier les plus réguliers possibles au cours du temps afin de garantir un taux de fibres stable d'une production à l'autre permettant de maîtriser l'auto-combustion dans les fours industriels (bénéfice énergétique de l'incorporation des boues de papier). Ainsi, si un échantillon de boues présentant un taux élevé d'AGV (supérieur à la valeur seuil) est mélangé avec d'autres échantillons peu concentrés en AGV, la valeur globale du mix incorporé en phase argileuse pourra être inférieure à la valeur seuil.

Cette stratégie reste cependant à évaluer, car comme montré lors du Chapitre 3.2 de la Partie IV, la diffusion des AGV peut être accentuée en présence de boues de papier à forte proportion en fibres longues, créant ainsi de plus fortes hétérogénéités au sein des produits. On pourra alors penser que l'obtention d'un mélange de boues de papier à partir d'un échantillon fortement concentré en AGV et

d'un second échantillon peu concentré en AGV mais caractérisé par la présence de fibres longues pourra accentuer la diffusion des composés dans la phase argileuse, créant des hétérogénéités de séchage propices aux fissures.

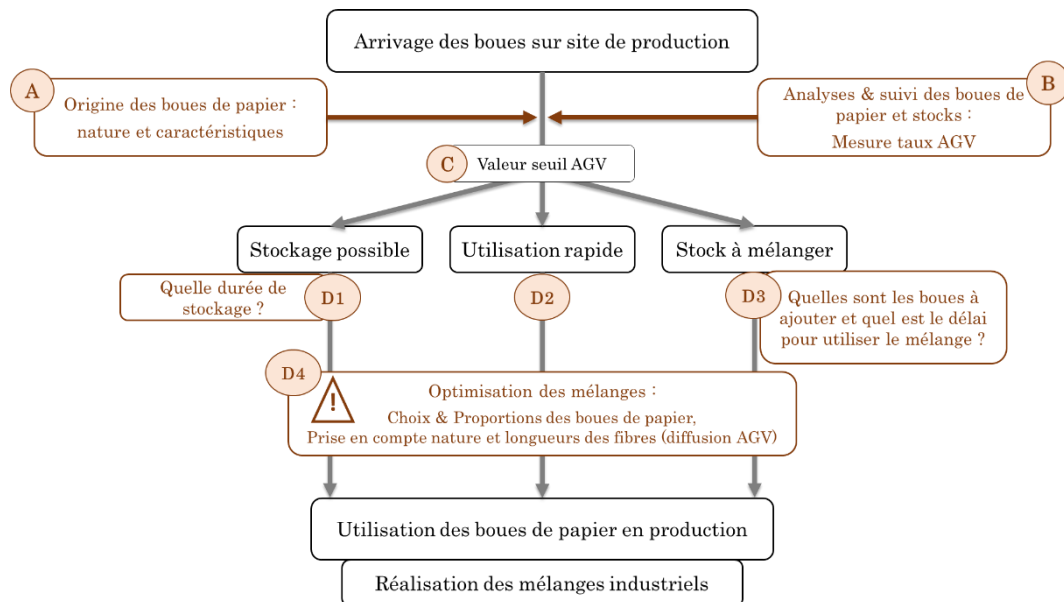


Figure VI.4 : Connaissance des caractéristiques et analyses des différents stocks de boues de papier sur site de production

Ainsi, en fonction des caractéristiques de chaque stock de boues de papier, avec prise en compte de leur composition, notamment vis-à-vis de la longueur des fibres, de leur sensibilité à la dégradation et de leur taux initial d'AGV, 3 cas pourront être envisagés :

- Dans un premier temps, dans le cas de taux d'AGV inférieurs à la valeur seuil de 10 mg AGV/g de BP, les boues de papier pourront être stockées quelques jours puis utilisées avec peu de risques. Dans ce cas, il faudra estimer la durée de stockage de ces boues (par retour d'expérience et par contrôle et suivi de la valeur du taux d'AGV au cours du temps de stockage) (action D1 sur la Figure VI.4).
- Dans le cas de valeurs proches de la valeur seuil, une utilisation rapide des boues devra être envisagée en prenant en compte le risque éventuel d'apparition de défauts selon la tolérance des produits fabriqués (action D2 sur la Figure VI.4). Il faudra alors définir dans quel délai et sous quelles conditions de production devront être utilisées ces boues (sachant que l'incorporation des boues de papier se fait en proportions diverses selon les produits élaborés en prenant compte des sensibilités différentes de chaque type de produits élaborés face aux problématiques industrielles, notamment de séchage).

Dans le cas de valeurs moyennes en AGV, il faudra également envisager le fait que ce taux d'AGV puisse résulter, non pas de l'étape d'acidogenèse de la dégradation anaérobie au cours de laquelle les AGV se forment, mais d'un état de dégradation très avancé des boues de papier avec un stade d'évolution se situant dans la phase de décomposition des AGV préalablement formés suite à l'altération des fibres de cellulose (2^{ème} phase du vieillissement des boues de papier, observée en Partie III au Chapitre 2.3 lors des essais de vieillissement accéléré en laboratoire). Dans ce cas, il sera alors intéressant d'effectuer une analyse de la composition en fibres et en calcaire des boues de papier (par mesures de Perte Au Feu par exemple). Ainsi,

pour une origine définie, si le taux de fibres est plus faible et le taux de calcaire plus élevé que les caractéristiques générales habituelles de cette origine de boues, ces boues pourront être considérées comme ayant un état de dégradation très avancé avec une forte décomposition des fibres de cellulose.

- Enfin, dans le cas de concentrations en AGV supérieures à la valeur seuil, l'utilisation des boues de papier présentera un fort risque d'apparition de problématiques industrielles. Le stock devra être mélangé à d'autres boues de papeterie afin de limiter ce risque, en considérant à nouveau les caractéristiques fibreuses des boues (action D4). On cherchera alors à optimiser les mélanges de boues de papeterie provenant de différents stocks : quelles sont les boues que l'on peut mixer et dans quelles proportions ? Le mélange obtenu peut-il être stocké et si oui pendant combien de temps et quel sera le délai pour son utilisation en production ? Il n'est pas possible pour l'instant de donner une composition critique (taux d'AGV / proportion de fibres longues) qui permettrait de déterminer les conditions de mélanges (action D3). Cette détermination pourrait faire l'objet de recherches futures en étudiant l'effet combiné de la présence de fibres longues et de taux d'AGV élevés dans les boues de papier sur l'apparition de défauts industriels.

Dans le but d'assurer une bonne gestion des stocks de boues de papier, des mesures d'AGV devront également être réalisées sur les stocks au cours du temps afin de suivre l'évolution des boues depuis leur livraison jusqu'à leur incorporation dans les mélanges industriels.

Paramètres à prendre en compte pour la sélection de nouveaux fournisseurs de boues de papier

Les travaux de recherche ont abouti à l'acquisition de nombreuses connaissances vis-à-vis de l'utilisation de boues de papeterie pour la fabrication de briques de structure en terre cuite. Il est maintenant possible d'esquisser un cahier des charges basé sur les observations et conclusions des différents travaux de recherche entrepris au cours de la thèse en vue de la sélection d'éventuels nouveaux fournisseurs de boues de papier.

Ce cahier des charges peut s'organiser selon 3 axes majeurs (Fig.VI.5) :

- 1) Selon l'origine papetière et selon le mode d'obtention, les boues de papeterie présentent des compositions et caractéristiques différentes, ce qui a une influence sur la « qualité » fibreuse des boues (longueur des fibres, taux de lignine et de cellulose...). Il faudra impérativement s'intéresser au parcours et la provenance des boues de papier dont :
 - a. Le procédé papetier employé : utilisation de pâte à papier vierge ou de fibres recyclées (dans ce dernier cas, les boues seront constituées de fibres de plus courte longueur et seront donc plus problématiques),
 - b. Le type de produits papetiers élaborés, avec des paramètres influençant la dégradabilité des boues (degré de délignification de la pâte impactant la teneur en lignine des boues, ajout de charges minérales lors de la fabrication des produits augmentant la partie minérale des boues),

- c. La gestion des effluents et les traitements réalisés par les papeteries sur leurs chaînes de production et sur leurs déchets : influence sur la composition (longueur des fibres, présence de boues biologiques) et le comportement des boues de papier (dégradabilité et présence bactérienne) lors de leur utilisation en briqueterie.

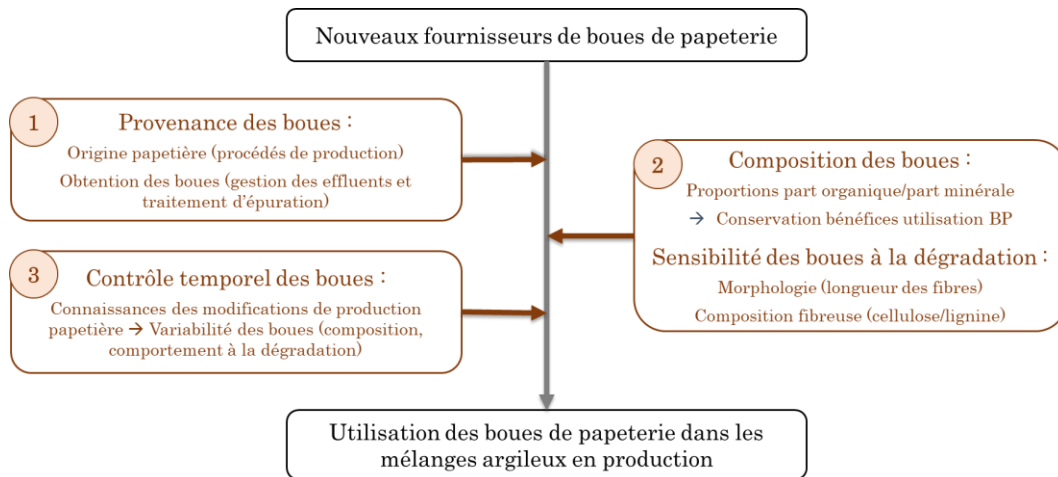


Figure VI.5 : Paramètres à prendre en compte pour la sélection de nouveaux fournisseurs de boues de papeterie

- 2) Pour une papeterie donnée, des analyses sont à prévoir au cours du processus de sélection :
- Détermination de la composition des boues de papier : part organique fibreuse et part minérale. Ces analyses peuvent être faites en interne (laboratoire Wienerberger) avec des procédés déjà mis au point (analyses DSC/ATG par exemple). On veillera particulièrement à ce que les boues présentent des proportions intéressantes en fibres et en calcaire afin de conserver les bénéfices de leur incorporation comme agent porosant dans les mélanges argileux.
 - Sensibilité des boues de papier face à la dégradation avec une analyse détaillée de la part fibreuse des boues : nature des fibres et proportions respectives (influence de la présence de lignine sur la dégradabilité des fibres de cellulose), caractérisation morphologique (dégradation préférentielle des fibres courtes de cellulose). Ces analyses pourront également être effectuées en interne (indice Kappa, analyse granulométrique par tamisage humide) ou avec un prestataire extérieur (CTP, analyseur MorFi).
- 3) Enfin, une surveillance des boues de papier à leur réception en usine devra être mise en place avec un archivage centralisé des données recueillies au niveau du groupe Wienerberger. Cela permettra de connaître les modifications éventuelles réalisées par les papetiers dans leur mode de production (origine des matières premières, traitement de leurs déchets) pour mieux appréhender les variations de composition et de dégradabilité. Par exemple, un taux de papier recyclé plus élevé ou une incorporation plus importante de boues biologiques peuvent entraîner des dégradations.

Conclusion générale

Ces travaux de thèse ont permis une meilleure compréhension du phénomène de vieillissement des boues et de son impact sur les produits argileux. Cette expertise, acquise grâce à l'étude du comportement des boues face à la dégradation, nous a conduit à formuler aujourd'hui des premiers éléments de prescription pour la conduite de leur utilisation à l'échelle industrielle.

Ainsi, l'altération des fibres de cellulose des boues de papier et la formation d'Acides Gras Volatils ont été identifiées comme l'origine et la cause de l'apparition des phénomènes indésirables. Si certaines conditions favorisant le procédé d'évolution des boues de papier et expliquant les différences de comportement selon l'origine des boues utilisées (composition organique et minérale, nature et longueur des fibres, paramètres de stockage) ont été mises en évidence, il reste en revanche difficile d'évaluer précisément le délai d'utilisation des boues de papier sur site industriel. La cinétique d'évolution est dépendante de nombreux paramètres dont certains ne pourront pas être contrôlés en production (état initial des boues de papier lors de leur livraison, paramètres de stockage liés aux conditions météorologiques comme la température).

L'analyse de matériaux céramiques (échantillons de laboratoire et produits industriels) a démontré l'existence d'une valeur seuil du taux d'AGV, conduisant à l'apparition des phénomènes d'efflorescences. Lors de ces analyses, des phénomènes de migration et de diffusion des AGV dans les phases argileuses ont également été mis en évidence. Ces phénomènes, dépendants des caractéristiques fibreuses des boues, conduisent à la création d'hétérogénéités dans les produits, qui seront propices à l'apparition d'épisodes de casses et de fissures en production.

Les études entreprises au cours de la thèse ont donc permis d'apporter des premiers éléments de réponse aux problématiques industrielles de Wienerberger, mais plusieurs points restent à éclaircir et s'offrent en perspectives à ce travail.

Il sera utile de compléter les essais relatifs à la détermination de la valeur seuil du taux d'AGV en modifiant les quantités de boues de papier introduites en phase argileuse. Définie pour une incorporation de boues à hauteur de 12% massique, il conviendra alors d'étudier si cette valeur seuil est fixe ou variable selon le taux d'agents porosants incorporés dans les mélanges industriels.

Les interactions entre les boues, les AGV et la phase argileuse pourront également être étudiées plus en détails. La relation entre la longueur des fibres et le taux d'AGV des boues de papier est apparue dans ce travail comme un paramètre important à prendre en compte. Ces investigations pourront être suivies d'études sur le comportement, à l'échelle microscopique, des AGV et des fibres lignocellulosiques dans les phases argileuses.

Les phénomènes de fissuration et de casse des produits pourront également être étudiés de manière plus complète, en partant d'une autre nature argileuse, présentant une sensibilité au séchage plus marquée et plus sensible à la casse ou à la fissuration que celle utilisée lors de ces travaux de thèse. Il sera aussi possible de développer des éprouvettes de laboratoire aux formes plus complexes, et donc plus représentatives des briques industrielles dans le but d'accentuer les contraintes internes et de mettre en évidence l'impact des AGV sur la sensibilité au séchage, conduisant aux défauts.

Annexes

Annexe A : Informations complémentaires sur l'industrie papetière

A.1. Structure et composition des fibres de bois

La structure générale d'un arbre dépend de son origine et de son mode de développement. Différents tissus concentriques se superposent pour former le tronc de l'arbre (Fig.0.1).

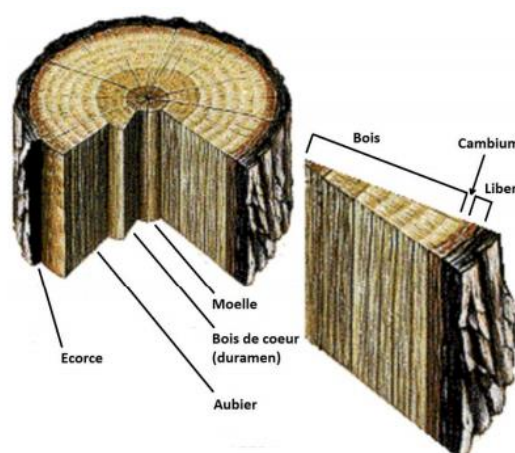


Figure 0.1 : Vue en coupe d'un tronc d'arbre [125]

La moelle constitue la partie la plus centrale du tronc, c'est un tissu mou formé à la croissance de l'arbre et non modifié. Se trouvent ensuite successivement le duramen, ou bois de cœur, puis l'aubier. Le duramen est composé de cellules mortes qui n'évoluent plus tandis que l'aubier est constitué de plus en plus de cellules vivantes lorsque l'on s'éloigne du bois de cœur. Vient ensuite le cambium, cette couche microscopique composée de cellules vivantes responsable de la croissance en épaisseur du tronc. Le cambium relie l'aubier au liber qui est la partie interne de l'écorce, composée principalement de cellules mortes. Enfin, la couche externe de l'arbre, l'écorce, est constituée de cellules mortes. Elle protège les couches internes du tronc et permet aux cellules du cambium et de l'aubier de respirer.

Différents types de cellules composent ces tissus concentriques. Leur structure est dépendante de l'espèce végétale. Néanmoins, les fibres lignocellulosiques représentent le composé principal du bois.

Ces fibres présentent toutes la même structure de base (Fig.0.2). Elles sont composées de deux parois : une paroi primaire au sein de laquelle se trouve la paroi dite secondaire :

- La paroi primaire est une couche mince formée de micro-fibrilles de cellulose dans une matrice d'hémicelluloses et de lignines.
- La paroi secondaire, plus complexe et résistante, est constituée de 3 couches successives nommées S1, S2 et S3. Cette paroi entoure le lumen qui, lors de la fin de vie des cellules végétales, se vide et forme ainsi une cavité permettant la circulation de la sève.

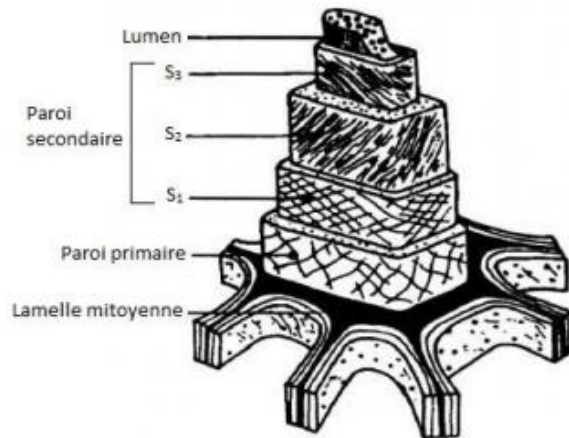


Figure 0.2 : Paroi d'une fibre cellulosique [126]

A.2. Les différents procédés de fabrication de l'industrie papetière

➤ L'obtention de pâte à papier

La pâte à papier peut être obtenue directement à partir de matières végétales (bois) ou à partir de matières recyclées (recyclage des papiers et cartons usagés).

Dans le premier cas, la pâte à papier est fabriquée à partir des fibres végétales du bois (utilisation de bois feuillus ou résineux) (Fig.0.3). Pour cela, le bois est écorcé puis déchiqueté sous forme de copeaux qui sont ensuite mis en suspension. Une cuisson puis un lessivage sont alors effectués sur cette suspension. Ces étapes permettent la séparation des fibres de cellulose de la lignine. En effet, on cherche à obtenir une pâte à papier contenant une majorité de fibres de cellulose. La pâte obtenue peut ensuite subir une étape de blanchiment en fonction de son utilisation future souhaitée.

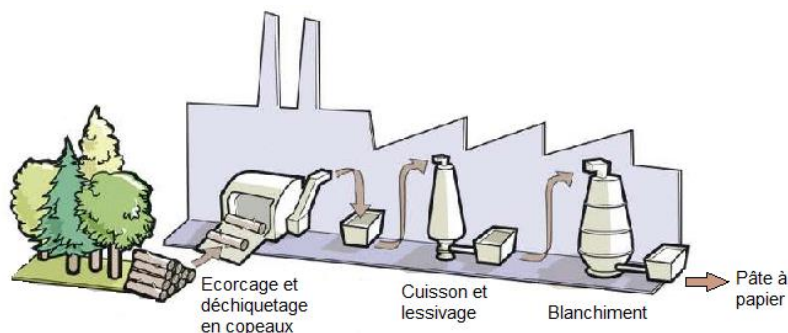


Figure 0.3 : Obtention de pâte à papier à partir de matières végétales (d'après [127])

Dans le procédé de fabrication de pâte à papier recyclée, la pâte à papier est obtenue à partir de papiers et cartons usagés et recyclés (Fig.0.4). Dans ce cas, les matières recyclées sont mises en suspension dans de l'eau puis brassées dans un pulpeur. La pâte subit ensuite des opérations d'épuration et de désencrage afin de la purifier en ôtant les colles, plastiques, agrafes et encres présents dans et sur les produits recyclés. Un blanchiment peut être effectué par la suite sur la pâte obtenue.

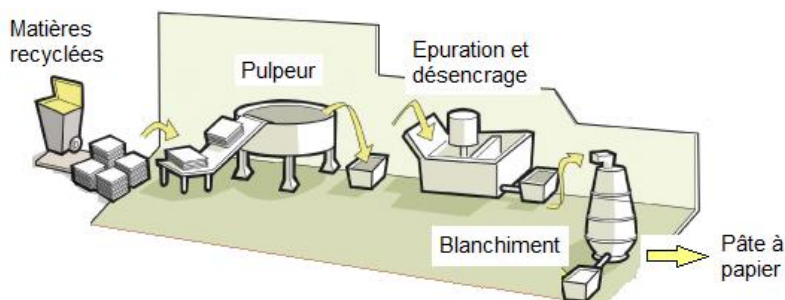


Figure 0.4 : Obtention de pâte à papier à partir de matières recyclées (d'après [127])

La fabrication de la pâte à papier consiste à travailler, à désunir le bois afin d'obtenir une suspension de fibres. Pour cela, deux grands procédés existent :

- Voie mécanique : défibrage effectué uniquement par action mécanique appliquée sur le bois,
- Voie chimique : défibrage obtenu par action de solutions chimiques sur le bois.

Dans chacun de ces cas, la pâte à papier peut être obtenue en utilisant différentes méthodes :

- Pâte mécanique → Procédés mécanique, thermomécanique ou chimico-thermomécanique,
- Pâte chimique → Procédés alcalin au sulfate ou procédé acide au bisulfite.

➤ Pâte à papier mécanique

Dans ce type de procédé, les fibres de bois sont séparées par l'application d'énergie mécanique sur la matrice végétale provoquant ainsi une rupture progressive entre fibres et fragments de fibres.

L'objectif de ce procédé est de conserver un mélange de fibres de cellulose et de fibres de lignines.

Le procédé de pâte mécanique présente un rendement élevé et confère de bonnes propriétés de résistance au papier. En revanche, du fait de la présence non négligeable de lignines, ce type de pâte a une faible résistance au vieillissement et un degré de blanc moyen résultant en une tendance à la décoloration du papier produit.

Trois techniques de fabrication existent pour la pâte à papier mécanique :

- Procédé mécanique : défibrage à la meule ou sous pression
- Procédé thermomécanique (TMP)
- Procédé chimico-thermomécanique (CTMP).

La voie mécanique présente un très bon rendement par rapport au bois : de 90% à 97% selon le procédé (CTMP, TMP et mécanique).

➤ **Procédé mécanique**

Ce type de procédé consiste en un défibrage de la matière végétale réalisé à la meule ou sous pression. Dans le premier cas, les grumes de bois sont pressées et râpées contre une meule en rotation avec addition d'eau. Ces meules présentent des particules abrasives à leurs surfaces et jouent le rôle de défibreux en séparant les fibres. La pâte ainsi obtenue est constituée d'un mélange de fibres et de fragments de fibres avec une proportion élevée en fibres fines et fibres endommagées. Cela confère au papier de bonnes propriétés optiques de surface. Le défibrage peut également être réalisé sous pression. Dans ce cas on obtient une pâte contenant une plus grande proportion de fibres longues.

➤ **Procédé thermomécanique (TMP)**

Dans ce mode de fabrication, les grumes sont écorcées puis mises en copeaux. Les copeaux obtenus sont lavés et épurés avant d'être soumis à un traitement thermique à la vapeur. Ils subissent ensuite un raffinage effectué dans un premier temps sous pression puis à pression atmosphérique. Le processus de défibrage est réalisé ici en utilisant des raffineurs à disques. Ces disques, en acier et munis de lames, permettent le broyage des copeaux préalablement ramollis suite au traitement thermique appliqué.

Contrairement à la pâte mécanique par meule, le procédé thermomécanique forme une pâte contenant une plus grande proportion en fibres longues intactes, ce qui lui confère de bonnes propriétés de résistance.

➤ **Procédé chimico-thermomécanique (CTMP)**

Ce dernier procédé dérive du procédé thermomécanique. Dans ce cas, les copeaux lavés et épurés sont soumis à un traitement chimique avant traitement thermique et raffinage. La nature et la quantité des produits chimiques utilisés pour le traitement varient selon la nature du bois transformé. On utilise principalement des solutions chimiques alcalines pour imprégner les copeaux. Le traitement chimique puis thermique des copeaux permet d'améliorer l'amollissement du bois, et notamment des lignines, avant l'étape de raffinage dont le résultat est l'assouplissement des lignines et la libération des fibres. Cette méthode de fabrication de pâte à papier permet d'obtenir une pâte présentant à la fois une bonne résistance et de bonnes propriétés optiques.

➤ **Pâte à papier chimique**

La fabrication de pâte à papier par voie chimique est basée sur l'utilisation de solutions chimiques pour déstructurer les copeaux de bois et dissocier les différentes fibres végétales. Le bois, qui arrive le plus souvent sous forme de grumes, est préalablement écorcé et débité en copeaux avant de subir une cuisson et un lessivage dans une solution chimique afin d'isoler les fibres et de séparer les lignines. En effet, ce type de procédé permet d'éliminer au maximum les lignines présentes dans le bois pour ne conserver que les fibres de cellulose. Du fait de l'élimination des fibres de lignines, la fabrication de pâte à papier par procédé chimique possède un rendement par rapport au bois bien inférieur au procédé mécanique, de l'ordre de 45% à 55%.

Deux types de procédés chimiques sont principalement employés dans l'industrie papetière :

- Procédé alcalin au sulfate (procédé Kraft) ou à la soude,
- Procédé acide au bisulfite.

➤ **Procédé alcalin au sulfate ou procédé Kraft**

Dans ce premier procédé, la séparation des fibres des copeaux de bois est effectuée dans une solution chimique de cuisson contenant de l'hydroxyde de sodium et du sulfure de sodium. Cette solution est appelée « liqueur blanche ». La cuisson peut être exécutée dans des lessiveurs continus ou discontinus (lessiveurs par lot). Dans le premier cas, les copeaux sont préchauffés à la vapeur avant leur introduction dans le lessiveur où ils sont imprégnés de liqueur blanche de cuisson sous une température de l'ordre de 150°C à 170°C pendant 1 à 2h. Dans le second cas, les copeaux de bois sont introduits dans le lessiveur avec la liqueur blanche où ils sont cuits à température et pression élevées.

La cuisson permet la dégradation et la dissolution de la lignine (et des hémicelluloses en plus faible quantité). Environ la moitié du bois introduit est dissous au cours de la cuisson.

En sortie du lessiveur, la pâte est constituée de fibres et d'une liqueur résiduaire de cuisson appelée « liqueur noire ». Cette liqueur, contenant les produits chimiques ainsi que des fragments de lignines et d'hémicelluloses, est éliminée lors du lavage de la pâte et est généralement réutilisée par l'usine. Le lavage de la pâte permet de séparer les fibres cellulosiques des substances organiques dissoutes et peut être réalisé en employant différents types de matériel (tambours laveurs, presses de lavage, diffuseurs...).

La pâte à papier obtenue peut ensuite être épurée puis délignifiée par blanchiment. Le blanchiment de la pâte est obtenu par l'emploi de produits chimiques dont les plus courants sont le bioxyde de chlore, l'oxygène, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène.

➤ ***Procédé acide au bisulfite***

Dans ce procédé, la lignine est extraite des copeaux de bois suite à l'action d'une liqueur de cuisson acide concentrée en sulfite et bisulfite de magnésium. La cuisson est réalisée dans des lessiveurs discontinus sous température et pression élevées. Comme dans le procédé Kraft, les copeaux sont cuits et imbibés par la liqueur de cuisson qui vient dégrader le bois en dissolvant les fibres de lignines afin d'isoler et de conserver les fibres de celluloses.

A la sortie des lessiveurs, la pâte est lavée et épurée afin de séparer les fibres cellulosiques de la liqueur de cuisson contenant les substances organiques dissoutes. Une délignification et un blanchiment peuvent ensuite être réalisés sur la pâte obtenue. Les produits chimiques principalement utilisés pour le blanchiment de la pâte sont l'oxygène et le peroxyde d'hydrogène.

Les pâtes à papier chimiques confèrent au papier une bonne résistance mécanique et une bonne résistance au vieillissement (par rapport aux pâtes à papier mécaniques car absence de lignines par voie chimique). En revanche, l'opacité du papier est plus faible et le blanchiment de la pâte est plus difficile que dans le cas des procédés mécaniques.

➤ **Pâte à papier recyclée**

Outre l'origine végétale, la pâte à papier peut également être obtenue à partir de papiers et cartons recyclés. L'ensemble de ces produits sont composés de fibres de cellulose, matière première qui reste réutilisable pour la fabrication de nouveaux produits papetiers. Ces fibres de cellulose peuvent être remises en suspension puis isolées et purifiées formant ainsi une nouvelle pâte à papier.

En France, l'industrie papetière est la première industrie de recyclage. 68 % de la matière première utilisée par l'industrie papetière française provient des papiers et cartons à recycler [21]. Ce taux est en constante évolution.

Les produits recyclés sont issus de trois grands circuits :

- Circuit industriel (déchets des entreprises transformatrices telles que les imprimeries),
- Circuit commercial (déchets de la grande distribution et commerces),
- Circuit ménager (déchets des collectivités).

La méthode de traitement des papiers à recycler varie en fonction de la nature du papier que l'on souhaite fabriquer (papier journal, emballage, usage sanitaire...). Malgré cela, les différentes méthodes reposent sur des processus présentant des étapes similaires (Fig.0.5). Le but de ces traitements est de séparer efficacement les matières fibreuses des impuretés et autres polluants.

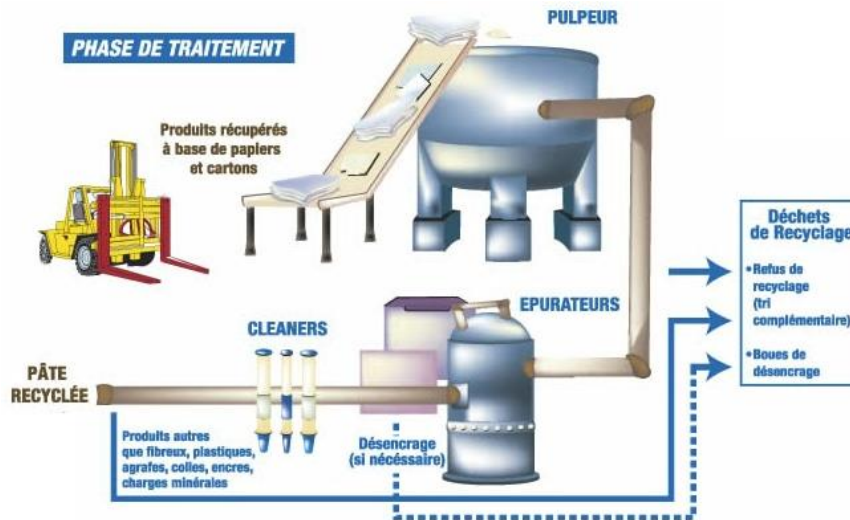


Figure 0.5: Phases d'obtention de pâte à papier recyclée, (d'après [128])

Le procédé de recyclage des papiers et cartons est séparé en trois phases principales de préparation :

- Pulpage : mise en pâte des matières recyclées,
- Épuration : élimination des impuretés,
- Désencrage.

Cependant, cette dernière phase n'est pas obligatoire. En effet, selon le type de papier, on peut distinguer deux catégories de procédés de recyclage :

- Les procédés sans désencrage nécessaire, dans ce cas l'épuration est purement mécanique, utilisés pour les papiers ondulés, le papier-carton et carton non-couché,
- Les procédés avec désencrage utilisés pour les papiers journaux, presse et magazines, les papiers d'impression, les papiers-cartons et cartons couchés.

Dans un premier temps, les produits à recycler sont mis en suspension et brassés dans un pulpeur avec de l'eau à haute température. Ce brassage permet de rompre les liaisons entre les différents composants des papiers et cartons usagés, principalement entre les fibres cellulosiques et les impuretés et produits résiduels.

La pâte obtenue est ensuite placée dans des épurateurs afin de séparer les éléments. L'étape d'épuration isole les fibres des autres éléments présents tels que colles, vernis, agrafes... La dernière phase du procédé est une étape de désencrage. Ce processus consiste à éliminer les encres et est nécessaire si l'on souhaite fabriquer de la pâte à papier blanche. Il est utilisé principalement lors du recyclage de papier journaux et magazines. Le but est d'améliorer le degré de blancheur du produit et réduire les impuretés. Le désencrage est effectué par flottation et permet d'ôter les encres, particules, charges, fibres fines et fragmentées de cellulose et autres additifs de la matière recyclée. Pour cela,

des produits chimiques de désencrage (tels qu'hydroxyde de sodium, silicate de sodium, peroxyde d'hydrogène, savons ou acides gras et agents chélatants) sont ajoutés à la pâte en suspension.

Toutes les impuretés se retrouvent alors en suspension et viennent former une mousse à la surface du réacteur de désencrage qui peut être écumée (elle constitue ce que l'on appelle les boues de désencrage). Un désencrage par lavage peut également être réalisé en supplément du désencrage par flottation afin d'éliminer les plus petites particules d'encre.

Cette dernière phase du processus de recyclage permet d'obtenir une pâte désencrée composée presque exclusivement de fibres de cellulose. Cette pâte, très diluée, passe ensuite par des épurateurs avant d'être introduite en machine à papier pour la transformation en nouvelles feuilles de papier.

➤ La transformation de la pâte à papier en papier

Les feuilles de papier sont obtenues par le passage de la pâte dans une machine à papier (Fig.0.6). La transformation de la pâte en feuilles de papier est effectuée en plusieurs étapes.

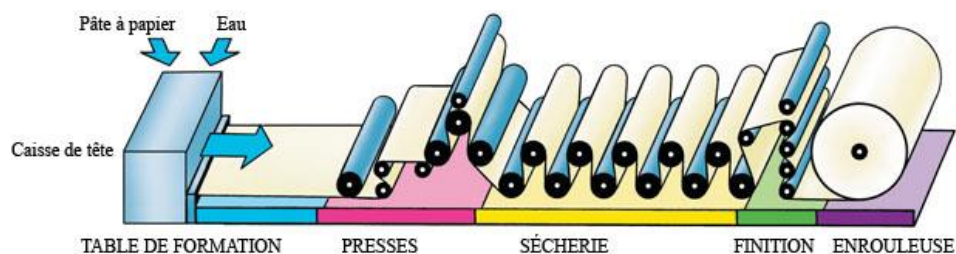


Figure 0.6 : Les différentes composantes d'une machine à papier [128]

Dans un premier temps, la pâte à papier, ayant une teneur en eau très importante de plus de 95%, est introduite dans la caisse de tête puis déposée sur la table de formation de la machine.

Cette table de formation est constituée d'une toile en mouvement qui permet l'égouttage et l'étalement de la pâte formant ainsi un « matelas » de fibres. La teneur en eau de la pâte chute de 95% à 20-25% environ. La pâte est ensuite pressée et essorée lors de son passage dans des cylindres de compression. Ce passage en presses fait chuter de moitié la teneur en eau de la pâte. Ces deux étapes d'égouttage et de pressage conduisent à la formation d'une feuille de papier dense et relativement lisse.

La bande de papier est ensuite séchée à travers de nombreux et larges cylindres en rotation chauffés à plus de 100°C. Au cours de cette étape, le papier peut perdre jusqu'à 93% de son eau par rapport à sa teneur en eau à la sortie des presses.

La feuille séchée entre alors dans une étape de finition au cours de laquelle elle peut subir différentes opérations telles que lissage, calandrage (modification de l'état de surface du papier) ou couchage (dépôts de pigments ou de colorants à la surface de la feuille) en fonction du type de papier fabriqué. Enfin, la dernière partie de la machine à papier est constituée d'une enrouleuse. Le papier est enroulé sous forme de grosses bobines qui seront ensuite débitées à différents formats selon le souhait du client ou selon l'utilisation future du papier fabriqué.

Annexe B : Analyses spectroscopiques par FTIR-ATR

B.1. Analyse des matières premières

Les différents composés purs ou matières premières utilisées lors des différentes études sont analysés en spectroscopie FTIR-ATR sur de la matière sèche et broyée. Sont ainsi analysés les composés suivants :

- Phase argileuse utilisée tout au long de l'étude céramique identifiée par DUR-RM
- Kaolin pur
- Calcite CaCO_3
- Cellulose microcristalline.

Les spectres obtenus sont présentés en Figure 0.7.

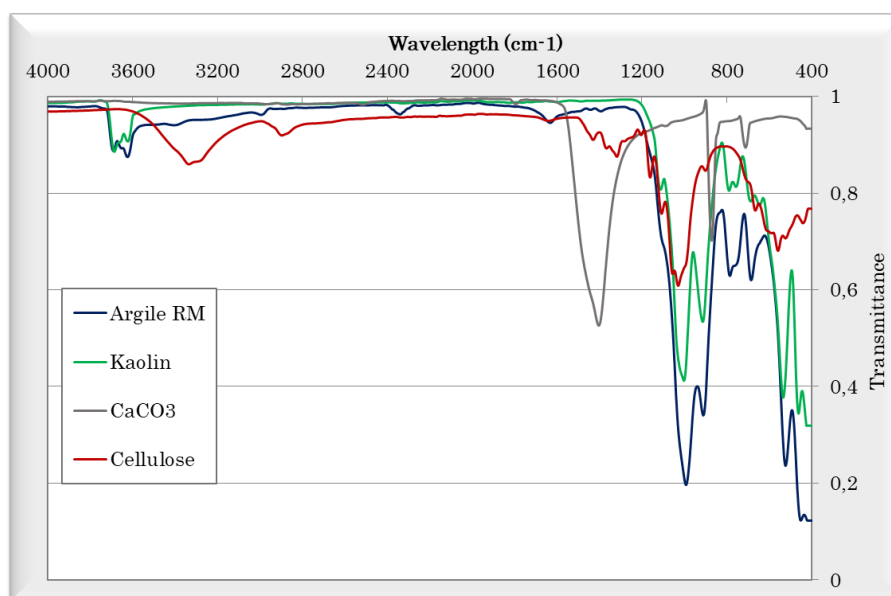


Figure 0.7 : Spectres FTIR-ATR des composés purs et matières premières

Kaolinite et matière argileuse (DUR-RM)

La phase argileuse utilisée, DUR-RM, est une argile de type kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$). Son analyse FTIR-ATR (Fig.0.7) présente donc les différentes bandes caractéristiques de cette argile également observées lors de l'analyse du kaolin pur :

- 470 cm^{-1} : bande caractéristique de la déformation de la liaison Si-O-Si
- 525 cm^{-1} : bande caractéristique de la déformation de la liaison Si-O-Al^{VI}
- 680 cm^{-1} : bande caractéristique de l'élongation de la liaison Si-O-Si
- 785 cm^{-1} : bande caractéristique de la vibration de la liaison Si-O-Al^{IV}
- 915 cm^{-1} : bande caractéristique de la vibration de la liaison Si-O-Ca
- 1000 cm^{-1} : bande caractéristique de la vibration de la liaison Si-O-Si ou Si-O-Al
- $3600\text{-}3700 \text{ cm}^{-1}$: bandes caractéristiques de l'élongation des groupements hydroxyles OH.

Calcaire

Le spectre FTIR-ATR de la calcite CaCO_3 présente 3 bandes d'absorption caractéristiques des ions carbonates (Fig.0.7) :

- 710 cm^{-1} : bande caractéristique de la vibration de la liaison O-C-O
- 870 cm^{-1} : bande caractéristique de la déformation de la liaison C=O
- 1400 cm^{-1} : bande caractéristique de l'élongation de la liaison C=O

Fibres de cellulose

De la cellulose pure est analysée sous forme microcristalline par spectroscopie FTIR-ATR. Les bandes observées suite à cette analyse sont les suivantes (Fig.0.7) :

- 550 cm^{-1} : bande caractéristique de l'élongation de la liaison C-C
- $1000 \text{ à } 1100 \text{ cm}^{-1}$: bandes caractéristiques de l'élongation et de la déformation des liaisons C-O et C-C
- 1315 cm^{-1} : bandes caractéristiques de la déformation des groupements O-H
- 2900 cm^{-1} : bande caractéristique de l'élongation et de la déformation des liaisons C-H
- 3300 cm^{-1} : bande caractéristique de l'élongation des groupements hydroxyles O-H

B.2. Analyses des boues de papeterie

Les trois boues de papier de nature différentes sont analysées par spectroscopie FTIR-ATR. Les boues de papeterie contiennent une part fibreuse (cellulose et autres) et une part minérale (calcaire, kaolin, talc).



Figure 0.8 : Spectres FTIR-ATR des boues de papier

Les spectres FTIR-ATR des boues de papier présentent donc des bandes caractéristiques de ces différents éléments (Fig.0.8) :

- 470 et 540 cm^{-1} : bandes caractéristiques de déformation des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al^{IV} (part kaolin et talc)
- 700 cm^{-1} : bande caractéristique de déformation des liaisons de l'ion carbonate (part calcaire)
- 875 cm^{-1} : bande caractéristique de déformation des liaisons C=O du carbonate (part calcaire)
- 920 cm^{-1} : bande caractéristique de la vibration de la liaison Si-O-Ca (part kaolin)
- 1025-1030 cm^{-1} : bande caractéristique d'élongation des liaisons C-O et C-C de la cellulose (part fibreuse)
- 1410-1420 cm^{-1} : bande caractéristique d'élongation de la liaison C=O du carbonate (part calcaire).

B.3. Analyses de composés supplémentaires

Les trois sels d'AGV utilisés pour certaines analyses céramiques ont également été analysés par spectroscopie FTIR-ATR. Les spectres correspondants sont présentés en Figure 0.9.

Les principales bandes caractéristiques communes à ces trois composés et permettant de détecter leur présence sont les suivantes :

- 1400 cm^{-1} : bande caractéristique de l'élongation de la liaison C=O (ion carboxylate)
- 1540 cm^{-1} : bande caractéristique de l'élongation de la liaison C=O (ion carboxylate).

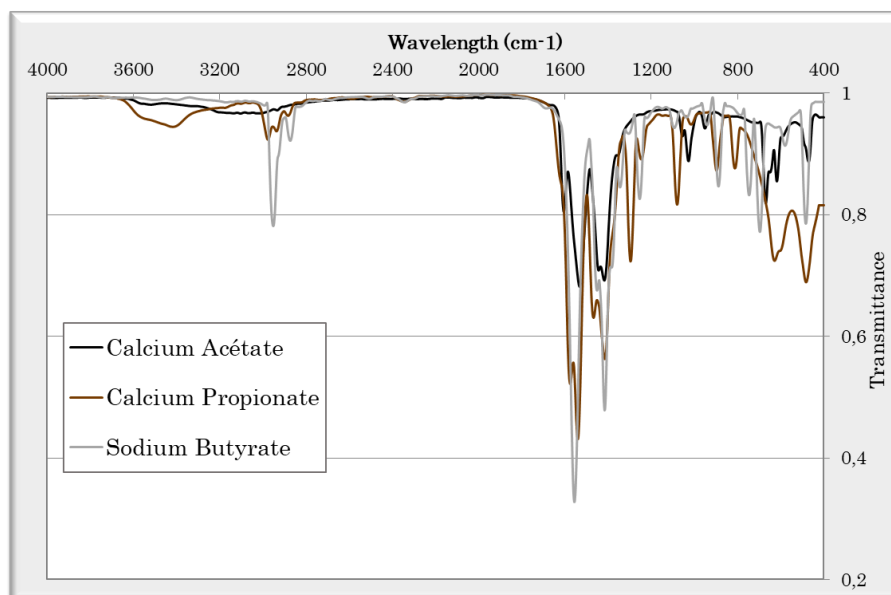


Figure 0.9 : Spectres FTIR-ATR des sels d'AGV

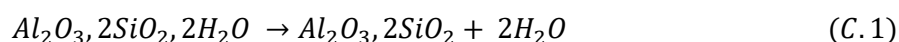
Annexe C : Analyses thermiques par DSC/ATG

Les analyses thermiques réalisées par DSC/ATG permettent de déterminer l'évolution et le comportement thermique de mélanges et/ou composés lors de leur cuisson.

C.1. Analyse thermique de la phase argileuse

L'analyse thermique par DSC de la phase argileuse utilisée tout au long de l'étude (DUR-RM) présente différents pics exothermiques et endothermiques (Fig.0.10) :

- Pic n°1 : Un premier pic endothermique est observé aux températures comprises entre 100°C et 200°C. Pic de déshydratation, il correspond à la perte de l'eau adsorbée et de l'eau interfoliaire de l'argile. Une perte de masse est associée à ce pic.
- Pic n°2 : Observé entre 350°C et 400°C, ce léger pic exothermique témoigne de la décomposition de matière organique faiblement présente dans la phase argileuse.
- Pic n°3 : Un second pic endothermique, associé à une perte de masse, est présent aux températures plus élevées de 450°C à 550°C. Il témoigne du départ de l'eau de constitution des argiles via l'élimination des groupes hydroxyles des minéraux (réaction de déshydroxylation) [129]. La phase argileuse composée de kaolinite est transformée en métakaolinite selon la réaction suivante (C.1) :



- Pic n°4 : A 573°C, un troisième pic endothermique est visible, il s'agit du point quartz. Il correspond au changement de phase de la silice : Quartz $\alpha \rightarrow$ Quartz β [7], [129], [130].
- Pic n°5 : Observé entre 950°C et 1000°C et non associé à une perte de masse, ce pic exothermique correspond à un changement de phase de la métakaolinite conduisant à la formation de mullite.

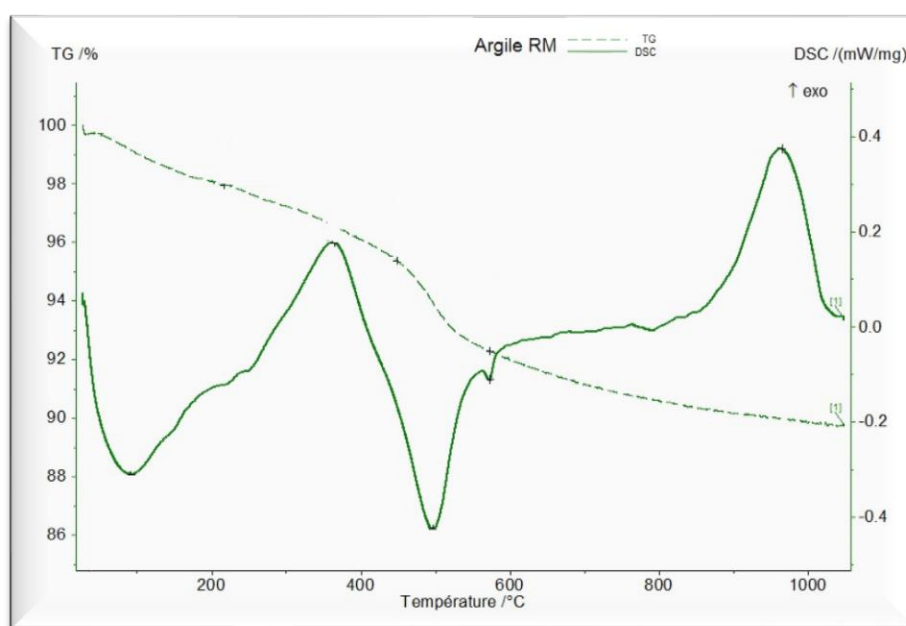


Figure 0.10 : Analyse thermique DSC/ATG de la phase argileuse

Les phases argileuses de nature calcaire présentent également un pic endothermique autour de 700°C à 850°C, associé à une perte de masse, correspondante à la décarbonatation du mélange suite à la décomposition du calcaire selon la réaction (C.2) :



L'argile DUR-RM n'étant pas calcaire, son analyse thermique ne présente pas de tel pic.

C.2. Analyse thermique des boues de papeterie

De par leur composition fibreuse et minérale, les boues de papeterie présentent un profil de décomposition thermique en deux temps lors de la montée en température effectuée au cours de leur analyse thermique par DSC/ATG (Fig.0.11).

Dans un premier temps, plusieurs pics exothermiques (plus ou moins prononcés selon les proportions fibreuses) sont observés entre 200°C et 600°C. Ces pics correspondent à la combustion des fibres lignocellulosiques des boues de papier :

- A 330°C : pic de décomposition des fibres cellulosiques
- A 400°C : pic de décomposition des fibres de nature lignine
- A 500°C : pic de décomposition secondaire des fibres de cellulose (décomposition d'un résidu charbonné se formant lors de la décomposition de la cellulose autour de 330°C).

Dans un second temps, un pic endothermique est observé entre 750°C et 800°C. il s'agit de la décarbonatation de la phase calcaire des boues de papier selon la réaction (C.2) :

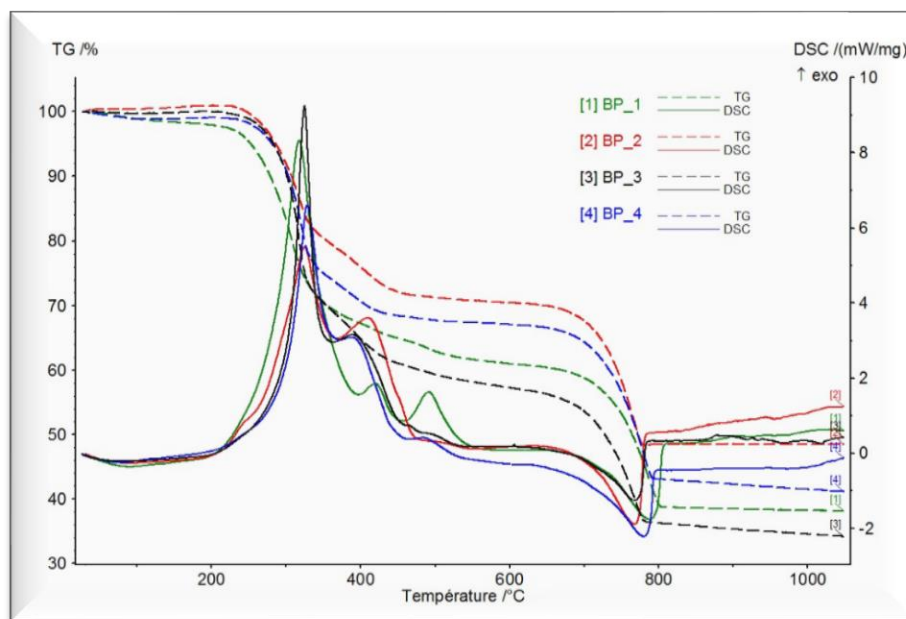


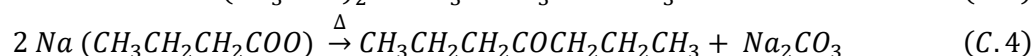
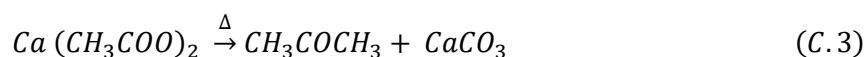
Figure 0.11 : Analyses thermiques DSC/ATG de diverses boues de papeterie

C.3. Analyse thermique des sels d'AGV

Une analyse thermique par DSC/ATG a été effectuée sur chacun des trois sels d'AGV utilisés au cours des études céramiques (Fig.0.12).

Les deux sels calciques (acétate de calcium et propionate de calcium) et le sel sodique (butyrate de sodium) présentent une décomposition thermique en deux temps [131], [132] :

- De 350°C à 450°C : décomposition exothermique associée à une perte de masse (double pic pour les sels calciques et simple pic pour le sel sodique) correspondant à la décarboxylation des composés [133] selon une réaction (C.3) dans le cas de l'acétate de calcium et (C.4) dans le cas du butyrate de sodium :



- De 700°C à 750°C : pic de décomposition endothermique des sels calciques, associée à une perte de masse correspondant à la décomposition du carbonate de calcium formé précédemment selon la réaction (C.2) déjà présentée :



- De 800°C à 850°C : pic de décomposition endothermique du sel sodique, associée à une perte de masse et correspondant à la décomposition du carbonate de sodium selon les réactions (C.5) et (C.6) :

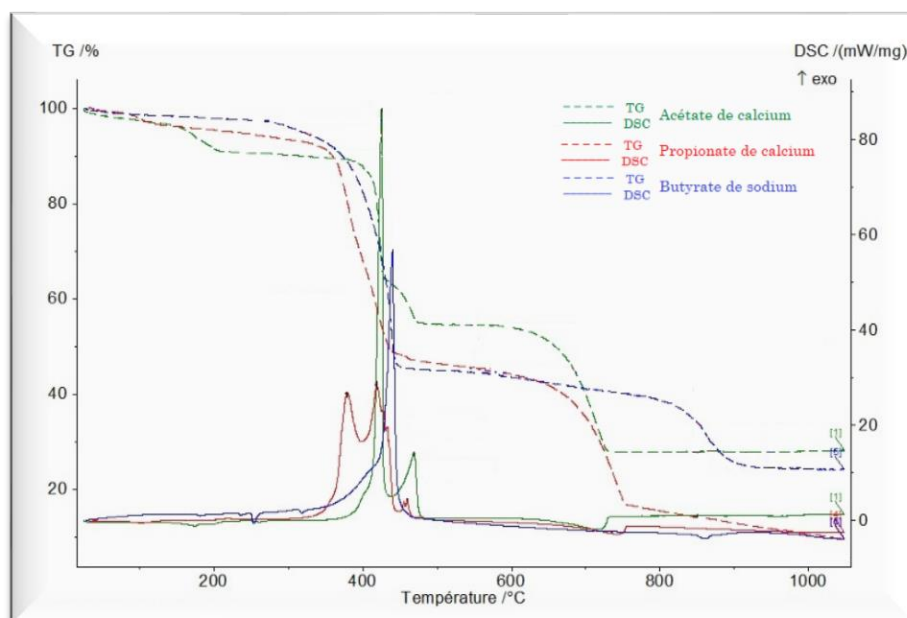


Figure 0.12 : Analyses thermiques DSC/ATG des sels d'AGV acétate de calcium, propionate de calcium et butyrate de sodium

Annexe D : Étude de l'incorporation en phase argileuse d'échantillons de boues de papeterie prélevés sur site industriel

Élaboration des mélanges recomposés

Les boues de papier incorporées sont choisies parmi différents prélèvements réalisés sur site industriel et étudiés dans la Partie III.2.2. 4 échantillons de boues de papier sont retenus pour la réalisation de mélanges recomposés et sont incorporés à hauteur de 12 % massique (en sec) dans la phase argileuse DUR-RM. 5 mélanges recomposés sont réalisés :

- Mélange M-0 : Phase argileuse DUR-RM pure (mélange témoin)
- Mélange M+P.1 : Phase argileuse DUR-RM + boues P.1
- Mélange M+K.0 : Phase argileuse DUR-RM + boues K.0
- Mélange M+N.V0 : Phase argileuse DUR-RM + boues N.V0
- Mélange M+N.V1 : Phase argileuse DUR-RM + boues N.V1

Caractérisation physico-chimique et céramique des mélanges recomposés

Les cinq mélanges recomposés sont analysés au niveau de leurs caractéristiques physico-chimiques et céramiques (Tableau 0.1) via l'analyse des éprouvettes de laboratoire correspondantes.

Concernant les paramètres physico-chimiques, la présence de boues de papeterie en phase argileuse impacte les caractéristiques granulométriques des mélanges au niveau de leur taux de refus > à 63 μm . Le taux de refus est augmenté de 2% à 6% selon le mélange recomposé. Il a été démontré lors de l'analyse des boues de papeterie présentée en Partie III.1.3 que celles-ci présentaient des proportions granulométriques moyennes et hautes (> 0,315 mm) variant entre 16% et 40% selon la nature des boues.

De plus, la présence de fibres et de phase calcaire dans les boues augmente les valeurs de PAF des mélanges porosés (+ 3,4% de PAF 400°C et + 5,4% de PAF 1050°C) ainsi que le taux de calcaire déterminé par analyse XRF (selon le taux d'oxyde CaO). Ces écarts sont en accord avec les caractéristiques des différentes boues (teneurs plus ou moins fortes en fibres et en calcaire). L'ajout de boues de papier impacte peu la capacité de reprise d'humidité des mélanges (% MA).

Au niveau des caractéristiques céramiques des différents mélanges, l'ajout de boues de papeterie entraîne une diminution des retraits de séchage tandis que les retraits de cuisson augmentent. La présence de composés fibreux dans les mélanges recomposés permet de réguler le séchage des produits expliquant un retrait de séchage moins important. En revanche, suite à la décomposition des boues lors de la cuisson (combustion de la part fibreuse et décarbonatation de la phase calcaire), les échantillons cuits présentent un plus fort retrait de cuisson.

Les boues étant moins denses que la phase argileuse, les éprouvettes de laboratoire des mélanges recomposés porosés présentent des densités et modules d'élasticité en sec plus faibles que le mélange

témoin. Après cuisson et décomposition des boues incorporées, les mélanges sont caractérisés par des densités plus faibles et des taux de porosité plus élevés. Les éprouvettes présentent donc une résistance mécanique à la flexion plus faible et un module d'élasticité plus ou moins diminué.

		M-0	M+P.1	M+K.0	M+N.V0	M+N.V1	
Caractérisation physico-chimique	Taux AGV (mg/g BP)		4,6	25,7	4,5	12,8	
	% Refus > 63µm	6,8	12,5	11,1	8,6	9,6	
	Granulométrie	20 - 63 µm (%)	12,8	8,1	9,6	11,2	7,6
		2 - 20 µm (%)	31,3	32,7	32,2	32,7	36,2
		< 2 µm (%)	49,1	46,7	47,1	47,5	46,6
	% PAF	400°C	1,66	5,19	5,90	4,39	4,64
		1050°C	6,77	12,39	12,02	12,14	12,29
XRF	% CaCO3	0,62	6,96	4,14	8,24	7,92	
Reprise d'humidité - % MA		3,7	3,3	3,5	3,3	3,3	
Caractérisation céramique	Coefficient diffusivité ($10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$)		2,03	2,03	1,76	2,06	1,83
	% Retrait	Séchage	7,11	6,44	6,27	6,83	6,77
		Cuisson	0,21	0,59	0,65	0,55	0,60
		Total	7,07	6,74	6,62	7,11	7,09
	Densité	Sec	1,92	1,76	1,80	1,81	1,79
		Cuit	1,79	1,58	1,62	1,62	1,60
	Module d'élasticité	Sec (GPa)	10,9	9,5	10,7	9,9	10,0
		Cuit (GPa)	14,0	12,0	12,7	13,6	13,5
Taux de porosité - % Abs. Eau		15,9	23,4	21,3	20,8	21,2	
Résistance mécanique-Flexion (kN)		0,68	0,49	0,48	0,50	0,48	

Tableau 0.1 : Caractéristiques physico-chimiques et céramiques des mélanges recomposés porosés de la campagne de production n°1

Si l'on s'intéresse aux paramètres impactés par la présence d'AGV (définis lors de l'étude précédente au paragraphe 1.1.2.), on remarquera que les variations de ceux-ci sont dépendantes des boues de papier incorporées dans les mélanges, liées aux taux d'AGV caractéristiques des boues utilisées.

Outre une baisse des retraits de séchage, l'ajout de boues impacte de manière différente la vitesse de séchage des produits, selon leur concentration en AGV, comme observé sur la Figure 0.13 présentant les courbes de diffusivité des 5 mélanges recomposés (évolution du taux d'humidité relative au cours du séchage rapide des éprouvettes). On remarquera que les mélanges M+K.0 et M+N.V1 ont un comportement différent des 3 autres mélanges, les mélanges M+P.1 et M+N.V0 présentant la même allure que le mélange témoin M-0. Les boues K.0 et N.V1 sont celles présentant un taux élevé en AGV (25,7 mg/g et 12,8 mg/g).

De plus, le coefficient de diffusivité (Tableau 0.1), défini à partir des courbes de diffusivité, diminue fortement lors de la présence de boues à fort taux d'AGV (diminutions de $0,2 \cdot 10^{-9}$ à $0,25 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ pour M+K.0 et M+N.V1) tandis qu'il n'est pas modifié lorsque les boues de papier ont une concentration faible en AGV (M+P.1 et M+N.V0).

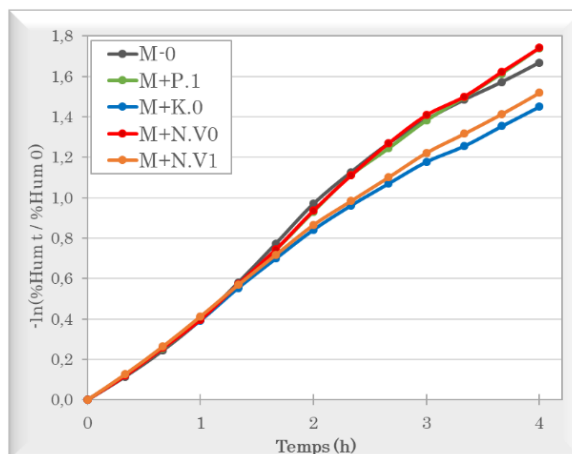


Figure 0.13 : Courbes de diffusivité des mélanges recomposés poreux de la campagne de production n°1

L'analyse de mélanges argileux recomposés à partir de boues de papeterie à taux d'AGV variés met en évidence et confirme bien l'impact de la présence d'AGV sur le séchage des éprouvettes comme observé précédemment lors de l'étude de mélanges recomposés avec sels d'AGV. L'impact est plus ou moins marqué en fonction du taux d'AGV des boues incorporées en phase argileuse. Cette modification de séchage pourra conduire à l'apparition de contraintes internes aux produits pouvant être responsables de phénomènes de fissuration et de casse.

Bibliographie

- [1] J.-H. Ferrasse, I. Seyssiecq, et N. Roche, « Thermal Gasification: A Feasible Solution for Sewage Sludge Valorisation? », *Chem. Eng. Technol.*, vol. 26, n° 9, p. 941-945, sept. 2003, doi: 10.1002/ceat.200301813.
- [2] A. B. Hernandez, J.-H. Ferrasse, et N. Roche, « Limiting the pollutant content in the sewage sludge producer gas through staged gasification », p. 13.
- [3] J. A. Cusidó, L. V. Cremades, C. Soriano, et M. Devant, « Incorporation of paper sludge in clay brick formulation: Ten years of industrial experience », *Appl. Clay Sci.*, vol. 108, p. 191-198, mai 2015, doi: 10.1016/j.clay.2015.02.027.
- [4] C. Martínez, T. Cotes, et F. A. Corpas, « Recovering wastes from the paper industry: Development of ceramic materials », *Fuel Process. Technol.*, vol. 103, p. 117-124, nov. 2012, doi: 10.1016/j.fuproc.2011.10.017.
- [5] E. Furlani *et al.*, « Sintering and characterisation of ceramics containing paper sludge, glass cullet and different types of clayey materials », *Ceram. Int.*, vol. 37, n° 4, p. 1293-1299, mai 2011, doi: 10.1016/j.ceramint.2010.12.005.
- [6] « Fabrication des briques terre cuite », *Briques.org*.
<https://www.briques.org/produits/fabrication-terre-cuite/> (consulté le mai 20, 2020).
- [7] M. Kornmann, *Matériaux de construction en terre cuite : Fabrication et propriétés*. Paris: Septima, 2005.
- [8] A. Foucault et J.-F. Raoult, *Dictionnaire de géologie*, 6e édition. Paris: Dunod, 2005.
- [9] L. Caner, « Phyllosilicates des sols : de l'identification à la quantification », Université de Poitiers, 2011.
- [10] M. Sutcu et S. Akkurt, « The use of recycled paper processing residues in making porous brick with reduced thermal conductivity », *Ceram. Int.*, vol. 35, n° 7, p. 2625-2631, sept. 2009, doi: 10.1016/j.ceramint.2009.02.027.
- [11] M. Sutcu, J. J. del Coz Díaz, F. P. Álvarez Rabanal, O. Gencel, et S. Akkurt, « Thermal performance optimization of hollow clay bricks made up of paper waste », *Energy Build.*, vol. 75, p. 96-108, juin 2014, doi: 10.1016/j.enbuild.2014.02.006.
- [12] C. Bories, L. Aouba, E. Vedrenne, et G. Vilarem, « Fired clay bricks using agricultural biomass wastes: Study and characterization », *Constr. Build. Mater.*, vol. 91, p. 158-163, août 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.05.006.
- [13] C. Bories, M.-E. Borredon, E. Vedrenne, et G. Vilarem, « Development of eco-friendly porous fired clay bricks using pore-forming agents: A review », *J. Environ. Manage.*, vol. 143, p. 186-196, oct. 2014, doi: 10.1016/j.jenvman.2014.05.006.
- [14] N. Cobîrzan, G. Thalmaier, A.-A. Balog, H. Constantinescu, I. Timiș, et M. Streza, « Thermophysical properties of fired clay bricks with waste ceramics and paper pulp as pore-forming agent », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 134, n° 1, p. 843-851, oct. 2018, doi: 10.1007/s10973-018-7092-3.
- [15] D. Eliche-Quesada, S. Martínez-Martínez, L. Pérez-Villarejo, F. J. Iglesias-Godino, C. Martínez-García, et F. A. Corpas-Iglesias, « Valorization of biodiesel production residues in making porous clay brick », *Fuel Process. Technol.*, vol. 103, p. 166-173, nov. 2012, doi: 10.1016/j.fuproc.2011.11.013.
- [16] O. Kizinievič, V. Kizinievič, et J. Malaiškienė, « Analysis of the effect of paper sludge on the properties, microstructure and frost resistance of clay bricks », *Constr. Build. Mater.*, vol. 169, p. 689-696, avr. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.03.024.

- [17] G. Goel et A. S. Kalamdhad, « An investigation on use of paper mill sludge in brick manufacturing », *Constr. Build. Mater.*, vol. 148, p. 334-343, sept. 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.05.087.
- [18] I. Demir, M. Serhat Baspınar, et M. Orhan, « Utilization of kraft pulp production residues in clay brick production », *Build. Environ.*, vol. 40, n° 11, p. 1533-1537, nov. 2005, doi: 10.1016/j.buildenv.2004.11.021.
- [19] M. Maier, « Calcium acetate efflorescence », présenté à Wienerberger Schlagmann Poroton, juill. 2016.
- [20] M. Maier, « Calciumacetat Ausblühungen », Wienerberger Schlagmann Poroton, Rapport interne, nov. 2016.
- [21] U. F. des I. des C. COPACEL Papiers et Celluloses, « Rapport statistique de l'industrie papetière française ». 2018.
- [22] Confederation European Paper Industry, « European Pulp & Paper industry - CEPI Key statistics 2019 », 2019.
- [23] ADEME, *Industrie papetière française, Gestion et traitement des déchets*. ADEME Editions, 2001.
- [24] T. J. Gutiérrez et V. A. Alvarez, « Cellulosic materials as natural fillers in starch-containing matrix-based films: a review », *Polym. Bull.*, vol. 74, n° 6, p. 2401-2430, juin 2017, doi: 10.1007/s00289-016-1814-0.
- [25] I. Alkorta, C. Garbisu, M. J. Llama, et J. L. Serra, « Industrial applications of pectic enzymes: a review », *Process Biochem.*, vol. 33, n° 1, p. 21-28, janv. 1998, doi: 10.1016/S0032-9592(97)00046-0.
- [26] R. Prat, M. Mosiniak, et J. C. Roland, « La paroi de la cellule végétale », *SNV Jussieu*. <http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/paroi/index.htm> (consulté le mars 19, 2020).
- [27] A. Thygesen, J. Oddershede, H. Lilholt, A. B. Thomsen, et K. Ståhl, « On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres », *Cellulose*, vol. 12, n° 6, p. 563, août 2005, doi: 10.1007/s10570-005-9001-8.
- [28] L. Saulnier, « Diversité et caractérisation des fibres alimentaires ». INRA Nantes, 2018.
- [29] M. Zviely, « Converting Lignocellulosic Biomass to Low-Cost Fermentable Sugars », in *Pretreatment Techniques for Biofuels and Biorefineries*, Z. Fang, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013, p. 133-150.
- [30] A. S. Singha et V. K. Thakur, « Physical, Chemical and Mechanical Properties of Hibiscus sabdariffa Fiber/Polymer Composite », *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, vol. 58, n° 4, p. 217-228, févr. 2009, doi: 10.1080/00914030802639999.
- [31] H. M. Akil, M. F. Omar, A. A. M. Mazuki, S. Safiee, Z. A. M. Ishak, et A. Abu Bakar, « Kenaf fiber reinforced composites: A review », *Mater. Des.*, vol. 32, n° 8-9, p. 4107-4121, sept. 2011, doi: 10.1016/j.matdes.2011.04.008.
- [32] C. Vance, T. K. Kirk, et R. T. Sherwood, « Lignification as a Mechanism of Disease Resistance », *Annu. Rev. Phytopathol.*, vol. 18, p. 259-288, nov. 2003, doi: 10.1146/annurev.py.18.090180.001355.
- [33] B. M. Moerschbacher, U. Noll, L. Gorrichon, et H.-J. Reisener, « Specific Inhibition of Lignification Breaks Hypersensitive Resistance of Wheat to Stem Rust », *Plant Physiol.*, vol. 93, n° 2, p. 465-470, juin 1990, doi: 10.1104/pp.93.2.465.
- [34] O. Condassamy, « Valorisation d'une lignine alcaline industrielle : vers le développement de nouveaux synthons et oligomères bio-sourcés issus de la lignine », PhD Thesis, Université de Bordeaux, 2015.
- [35] V. K. Thakur et M. K. Thakur, « Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites », *Carbohydr. Polym.*, vol. 109, p. 102-117, août 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2014.03.039.
- [36] W. Thielemans et R. Wool, « Kraft lignin as fiber treatment for natural fiber-reinforced composites », *Polym. Compos.*, vol. 26, p. 695-705, oct. 2005, doi: 10.1002/pc.20141.

- [37] Thy P, Jenkins BM, Grundvig S, Shiraki R, et Leshner CE, « High temperature elemental losses and mineralogical changes in common biomass ashes », *Fuel*, vol. 85, n° 5-6, p. 783-795, 2006, doi: 10.1016/j.fuel.2005.08.020.
- [38] A. Khelifa, « Etude des étapes primaires de la dégradation thermique de la biomasse lignocellulosique », PhD Thesis, Université Paul Verlaine de Metz, 2009.
- [39] A. Ridout, S. Boshoff, K. Haigh, M. Carrier, E. Van, et J. Görgens, « Valorisation of paper sludge via fermentation and pyrolysis », *Cellul. Chem. Technol.*, vol. 50, n° 3-4, p. 439-442, 2016.
- [40] W. S. Adney, C. J. Rivard, M. Shiang, et M. E. Himmel, « Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass and wastes: Cellulases and related enzymes », *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 30, n° 2, p. 165-183, août 1991, doi: 10.1007/BF02921684.
- [41] L. G. Ljungdahl et K.-E. Eriksson, « Ecology of Microbial Cellulose Degradation », in *Advances in Microbial Ecology: Volume 8*, K. C. Marshall, Éd. Boston, MA: Springer US, 1985, p. 237-299.
- [42] G. D. Zupančič et M. Roš, « Aerobic and two-stage anaerobic-aerobic sludge digestion with pure oxygen and air aeration », *Bioresour. Technol.*, vol. 99, n° 1, p. 100-109, janv. 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2006.11.054.
- [43] M. Doble et A. Kumar, « CHAPTER 3 - Aerobic and Anaerobic Bioreactors », in *Biotreatment of Industrial Effluents*, M. Doble et A. Kumar, Éd. Burlington: Butterworth-Heinemann, 2005, p. 19-38.
- [44] G. Tchobanoglous, S. A. Vigil, et H. Theisen, « Integrated solid waste management : engineering principles and management issues ». New York : McGraw-Hill, 1993, Consulté le: mai 19, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://trove.nla.gov.au/version/26922872>.
- [45] A. Tahiri, J. Destain, P. Druart, et P. Thonart, « Propriétés physico-chimiques et biologiques des substances humiques en relation avec le développement végétal (synthèse bibliographique) », *Biotechnol Agron Soc Env.*, p. 10, 2014.
- [46] J. Hogan, « Approche microbiologique de l'étude de l'efficacité d'un couvert ligneux dans la restauration du parc de résidus East Sullivan », Université du Québec, Département des Sciences Biologiques, 1998.
- [47] C. Dumas, S. Perez, E. Paul, et X. Lefebvre, « Combined thermophilic aerobic process and conventional anaerobic digestion: Effect on sludge biodegradation and methane production », *Bioresour. Technol.*, vol. 101, n° 8, p. 2629-2636, avr. 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2009.10.065.
- [48] N. Kumar, « Sequential Anaerobic-Aerobic Digestion: A new process technology for biosolids product quality improvement », Faculty of Virginia Polytechnic Institute, State of Virginia, 2006.
- [49] N. Kumar, J. T. Novak, et S. Murthy, « EFFECT OF SECONDARY AEROBIC DIGESTION ON PROPERTIES OF ANAEROBIC DIGESTED BIOSOLIDS », *Water Environ. Fed.*, vol. 5, p. 24, 2006.
- [50] M. C. Tomei, S. Rita, et G. Mininni, « Performance of sequential anaerobic/aerobic digestion applied to municipal sewage sludge », *J. Environ. Manage.*, vol. 92, n° 7, p. 1867-1873, juill. 2011, doi: 10.1016/j.jenvman.2011.03.016.
- [51] M. C. Tomei, D. Mosca Angelucci, et C. Levantesi, « Two-stage anaerobic and post-aerobic mesophilic digestion of sewage sludge: Analysis of process performance and hygienization potential », *Sci. Total Environ.*, vol. 545-546, p. 453-464, mars 2016, doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.12.053.
- [52] J. Jokela, J. Rintala, A. Oikari, O. Reinikainen, K. Mutka, et T. Nyrönen, « Aerobic composting and anaerobic digestion of pulp and paper mill sludges », *Water Sci. Technol.*, vol. 36, n° 11, p. 181-188, 1997.
- [53] D. J. Batstone *et al.*, « The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1) », *Water Sci. Technol.*, vol. 45, n° 10, p. 65-73, mai 2002, doi: 10.2166/wst.2002.0292.
- [54] A. C. Palmisano et M. A. Barlaz, *Microbiology of Solid Waste*. CRC Press, 1996.
- [55] J. Mata-Alvarez, S. Macé, et P. Llabrés, « Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives », *Bioresour. Technol.*, vol. 74, n° 1, p. 3-16, août 2000, doi: 10.1016/S0960-8524(00)00023-7.

- [56] R. Moletta, « La méthanisation de la matière organique ». 2002.
- [57] R. Bayard et R. Gourdon, « Traitement biologique des déchets », *Techniques de l'ingénieur Gestion des déchets*, vol. base documentaire : TIB437DUO., n° ref. article : g2060. Editions T.I., 2010, [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/environnement-securite-th5/gestion-des-dechets-42437210/traitement-biologique-des-dechets-g2060/>.
- [58] S. G. Pavlostathis et E. Giraldo-Gomez, « Kinetics of anaerobic treatment: A critical review », *Crit. Rev. Environ. Control*, vol. 21, n° 5-6, p. 411-490, janv. 1991, doi: 10.1080/10643389109388424.
- [59] J. Choi et S. Y. Lee, « Process analysis and economic evaluation for Poly(3-hydroxybutyrate) production by fermentation », *Bioprocess Eng.*, vol. 17, n° 6, p. 335-342, nov. 1997, doi: 10.1007/s004490050394.
- [60] Y. Jiang, M. Hebly, R. Kleerebezem, G. Muyzer, et M. C. M. van Loosdrecht, « Metabolic modeling of mixed substrate uptake for polyhydroxyalkanoate (PHA) production », *Water Res.*, vol. 45, n° 3, p. 1309-1321, janv. 2011, doi: 10.1016/j.watres.2010.10.009.
- [61] L. Cavaille, « Production de Polyhydroxybutyrate à partir d'acides gras volatils en culture ouverte: influence du degré de limitation en phosphore sur les réponses cinétiques et les sélections microbiennes. », p. 237.
- [62] G. Strazzer, F. Battista, N. H. Garcia, N. Frison, et D. Bolzonella, « Volatile fatty acids production from food wastes for biorefinery platforms: A review », *J. Environ. Manage.*, vol. 226, p. 278-288, nov. 2018, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.08.039.
- [63] J.-Y. Nam, H.-W. Kim, K.-H. Lim, et H.-S. Shin, « Effects of organic loading rates on the continuous electricity generation from fermented wastewater using a single-chamber microbial fuel cell », *Suppl. Issue Recent Dev. Biomass Convers. Technol.*, vol. 101, n° 1, Supplement, p. S33-S37, janv. 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2009.03.062.
- [64] W. Zong, R. Yu, P. Zhang, M. Fan, et Z. Zhou, « Efficient hydrogen gas production from cassava and food waste by a two-step process of dark fermentation and photo-fermentation », *Biomass Bioenergy*, vol. 33, n° 10, p. 1458-1463, oct. 2009, doi: 10.1016/j.biombioe.2009.06.008.
- [65] G. Mohanakrishna, S. Venkata Mohan, et P. N. Sarma, « Utilizing acid-rich effluents of fermentative hydrogen production process as substrate for harnessing bioelectricity: An integrative approach », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, n° 8, p. 3440-3449, avr. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.01.084.
- [66] P. Zhang, Y. Chen, et Q. Zhou, « Waste activated sludge hydrolysis and short-chain fatty acids accumulation under mesophilic and thermophilic conditions: Effect of pH », *Water Res.*, vol. 43, n° 15, p. 3735-3742, août 2009, doi: 10.1016/j.watres.2009.05.036.
- [67] I. Maharaj et P. Elefsiniotis, « The role of HRT and low temperature on the acid-phase anaerobic digestion of municipal and industrial wastewaters », *Bioresour. Technol.*, vol. 76, n° 3, p. 191-197, févr. 2001, doi: 10.1016/S0960-8524(00)00128-0.
- [68] Q. Yuan, R. Sparling, et J. A. Oleszkiewicz, « VFA generation from waste activated sludge: Effect of temperature and mixing », *Chemosphere*, vol. 82, n° 4, p. 603-607, janv. 2011, doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.10.084.
- [69] A. Bouzas, C. Gabaldón, P. Marzal, J. M. Peña-roja, et A. Seco, « Fermentation of Municipal Primary Sludge: Effect of Srt and Solids Concentration on Volatile Fatty Acid Production », *Environ. Technol.*, vol. 23, n° 8, p. 863-875, août 2002, doi: 10.1080/09593332308618359.
- [70] G. Zhuo, Y. Yan, X. Tan, X. Dai, et Q. Zhou, « Ultrasonic-pretreated waste activated sludge hydrolysis and volatile fatty acid accumulation under alkaline conditions: Effect of temperature », *J. Biotechnol.*, vol. 159, n° 1, p. 27-31, mai 2012, doi: 10.1016/j.jbiotec.2012.01.005.
- [71] M. Cai, J. Liu, et Y. Wei, « Enhanced Biohydrogen Production from Sewage Sludge with Alkaline Pretreatment », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, n° 11, p. 3195-3202, juin 2004, doi: 10.1021/es0349204.

- [72] J. Lu et B. K. Ahring, « Effects of temperature and hydraulic retention time on thermophilic anaerobic pre-treatment of sewage sludge », *Proc. 4th Int. Symp. Anaerob. Dig. Solid Waste Cph.*, vol. 1, p. 159-164, 2005.
- [73] S. I. Gadow, Y.-Y. Li, et Y. Liu, « Effect of temperature on continuous hydrogen production of cellulose », *2011 Asian Bio-Hydrog. Biorefinery Symp. 2011ABBS*, vol. 37, n° 20, p. 15465-15472, oct. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.04.128.
- [74] he Liu, J. Wang, X. Liu, B. Fu, J. Chen, et H.-Q. Yu, « Acidogenic fermentation of proteinaceous sewage sludge: Effect of pH », *Water Res.*, vol. 46, p. 799-807, nov. 2011, doi: 10.1016/j.watres.2011.11.047.
- [75] H. Q. Yu et H. H. P. Fang, « Acidogenesis of gelatin-rich wastewater in an upflow anaerobic reactor: influence of pH and temperature », *Water Res.*, vol. 37, n° 1, p. 55-66, janv. 2003, doi: 10.1016/S0043-1354(02)00256-7.
- [76] J.-I. Horiuchi, T. Shimizu, K. Tada, T. Kanno, et M. Kobayashi, « Selective production of organic acids in anaerobic acid reactor by pH control », *Bioresour. Technol.*, vol. 82, n° 3, p. 209-213, mai 2002, doi: 10.1016/S0960-8524(01)00195-X.
- [77] D. M. Johnson, P. R. Hooper, et R. M. Conrey, « XRF Analysis of Rocks and Minerals for Major and Trace Elements on a Single Low Dilution Li-tetraborate Fused Bead », vol. 2, p. 25, 1999.
- [78] ISO, « ISO 302:2015 - Pulps - Determination of Kappa number ». AFNOR, 2015.
- [79] L. Alviset, « Point des connaissances actuelles sur la théorie du séchage des pâtes argileuses », *Bull. Groupe Fr. Argiles*, vol. 23, n° 1, p. 19-37, 1971, doi: 10.3406/argil.1971.1139.
- [80] A. Bigot, « Retrait au séchage des kaolins et argiles », in *Report of Academy of Sciences*, Paris, 1921.
- [81] H. A. C. Montgomery, J. F. Dymock, et N. S. Thom, « The rapid colorimetric determination of organic acids and their salts in sewage-sludge liquor », *Analyst*, vol. 87, n° 1041, p. 949-955, 1962, doi: 10.1039/AN9628700949.
- [82] J. Lee, J. Kim, J.-I. Oh, S.-R. Lee, et E. E. Kwon, « Quantification and speciation of volatile fatty acids in the aqueous phase », *Environ. Pollut.*, vol. 230, p. 81-86, nov. 2017, doi: 10.1016/j.envpol.2017.06.042.
- [83] E. Morin-Couallier, J. Bleton, M. L. Lameloise, et A. Tchaplal, « Quantification of deformed peaks in capillary gas chromatography (CGC): Application to simultaneous analysis of free fatty acids and less polar compounds in aqueous distillery effluent », *Anal. Chim. Acta*, vol. 583, n° 2, p. 259-265, févr. 2007, doi: 10.1016/j.aca.2006.10.024.
- [84] N. T. Mkhize, T. A. M. Msagati, B. B. Mamba, et M. Momba, « Determination of volatile fatty acids in wastewater by solvent extraction and gas chromatography », *Phys. Chem. Earth Parts ABC*, vol. 67-69, p. 86-92, 2014, doi: 10.1016/j.pce.2013.10.008.
- [85] S. Soares, G. Camino, et S. Levchik, « Comparative study of the thermal decomposition of pure cellulose and pulp paper », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 49, n° 2, p. 275-283, janv. 1995, doi: 10.1016/0141-3910(95)87009-1.
- [86] P. Ghetti, L. Ricca, et L. Angelini, « Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products », *Fuel*, vol. 75, n° 5, p. 565-573, 1996.
- [87] D. K. Shen, S. Gu, et A. V. Bridgwater, « The thermal performance of the polysaccharides extracted from hardwood: Cellulose and hemicellulose », *Carbohydr. Polym.*, vol. 82, n° 1, p. 39-45, août 2010, doi: 10.1016/j.carbpol.2010.04.018.
- [88] M. Carrier *et al.*, « Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass », *Biomass Bioenergy*, vol. 35, n° 1, p. 298-307, janv. 2011, doi: 10.1016/j.biombioe.2010.08.067.
- [89] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. Lee, et C. Zheng, « Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis », *Fuel*, vol. 86, p. 1781-1788, 2007.
- [90] Y. Haiping, R. Yan, H. Chen, C. Zheng, D. Lee, et D. Liang, « In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin », *Energy Fuels - ENERG FUEL*, vol. 20, nov. 2005, doi: 10.1021/ef0580117.

- [91] M. Brebu et C. Vasile, « Thermal degradation of lignin : a review », *Cellul. Chem. Technol.*, vol. 44, n° 9, p. 353-363, 2010.
- [92] M. V. Ramiah, « Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 14, n° 5, p. 1323-1337, mai 1970, doi: 10.1002/app.1970.070140518.
- [93] A. Méndez, J. M. Fidalgo, F. Guerrero, et G. Gascó, « Characterization and pyrolysis behaviour of different paper mill waste materials », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 86, n° 1, p. 66-73, sept. 2009, doi: 10.1016/j.jaap.2009.04.004.
- [94] K. Liu, X. Q. Ma, et H. M. Xiao, « Experimental and kinetic modeling of oxygen-enriched air combustion of paper mill sludge », *Waste Manag.*, vol. 30, n° 7, p. 1206-1211, juill. 2010, doi: 10.1016/j.wasman.2010.03.019.
- [95] S. Hu, X. Ma, Y. Lin, Z. Yu, et S. Fang, « Thermogravimetric analysis of the co-combustion of paper mill sludge and municipal solid waste », *Energy Convers. Manag.*, vol. 99, p. 112-118, juill. 2015, doi: 10.1016/j.enconman.2015.04.026.
- [96] W. E. Mabee, « Study of woody fibre in papermill sludge », p. 202.
- [97] J. A. Rintala et J. A. Puhakka, « Anaerobic treatment in pulp- and paper-mill waste management: A review », *Bioresour. Technol.*, vol. 47, n° 1, p. 1-18, janv. 1994, doi: 10.1016/0960-8524(94)90022-1.
- [98] Y. Lin, D. Wang, Q. Li, et L. Huang, « Kinetic study of mesophilic anaerobic digestion of pulp & paper sludge », *Biomass Bioenergy*, vol. 35, n° 12, p. 4862-4867, déc. 2011, doi: 10.1016/j.biombioe.2011.10.001.
- [99] E. Ratnieks et C. C. Gaylarde, « Anaerobic degradation of paper mill sludge », *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 39, n° 4, p. 287-293, janv. 1997, doi: 10.1016/S0964-8305(97)00022-X.
- [100] J. F. Béteau, V. Otton, J. Y. Hihn, F. Delpech, et A. Chéruy, « Modelling of anaerobic digestion in a fluidised bed with a view to control », *Biochem. Eng. J.*, vol. 24, n° 3, p. 255-267, juill. 2005, doi: 10.1016/j.bej.2004.06.010.
- [101] A. Ghosh et B. C. Bhattacharyya, « Biomethanation of white rotted and brown rotted rice straw », *Bioprocess Eng.*, p. 6, 1999.
- [102] H. Wu, D. Yang, Q. Zhou, et Z. Song, « The effect of pH on anaerobic fermentation of primary sludge at room temperature », *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, n° 1, p. 196-201, déc. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.146.
- [103] W. Li et al., « Methane production through anaerobic digestion: Participation and digestion characteristics of cellulose, hemicellulose and lignin », *Appl. Energy*, vol. 226, p. 1219-1228, sept. 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.05.055.
- [104] O. Volfová, O. Suchardová, et V. Krumphanzl, « Anaerobic degradation of cellulose and formation of methane », *Folia Microbiol. (Praha)*, vol. 27, n° 5, p. 354-362, sept. 1982, doi: 10.1007/BF02883139.
- [105] L. Yu, Z.-X. Chen, X. Tong, K. Li, et W.-W. Li, « Anaerobic degradation of microcrystalline cellulose: Kinetics and micro-scale structure evolution », *Chemosphere*, vol. 86, n° 4, p. 348-353, janv. 2012, doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.09.049.
- [106] J. M. Scharer et M. Moo-young, « Methane generation by anaerobic digestion of cellulose-containing wastes », in *Advances in Biochemical Engineering, Volume 11*, vol. 11, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1979, p. 85-101.
- [107] T. Noike, G. Endo, J.-E. Chang, J.-I. Yaguchi, et J.-I. Matsumoto, « Characteristics of carbohydrate degradation and the rate-limiting step in anaerobic digestion », *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 27, n° 10, p. 1482-1489, oct. 1985, doi: 10.1002/bit.260271013.
- [108] X. Dai, Y. Chen, D. Zhang, et J. Yi, « High-solid Anaerobic Co-digestion of Sewage Sludge and Cattle Manure: The Effects of Volatile Solid Ratio and pH », *Sci. Rep.*, vol. 6, n° 1, p. 35194, déc. 2016, doi: 10.1038/srep35194.
- [109] N. Imbeault, *Production d'acides gras par biodégradation anaérobie du perméat de lactosérum dans un bioréacteur en continu /*. Chicoutimi: Université du Québec à Chicoutimi, 1997.

- [110] S. Sakaki, « Étude de la production des acides gras volatils à partir de la fermentation acidogène des boues d'épuration des effluents issus d'une usine de pâtes et papiers », PhD Thesis, Université du Québec, 2014.
- [111] J. A. Eastman et J. F. Ferguson, « Solubilization of Particulate Organic Carbon during the Acid Phase of Anaerobic Digestion », *J. Water Pollut. Control Fed.*, vol. 53, n° 3, p. 352-366, 1981.
- [112] C. Vanderghem, N. Jacquet, S. Danthine, C. Blecker, et M. Paquot, « Effect of Physicochemical Characteristics of Cellulosic Substrates on Enzymatic Hydrolysis by Means of a Multi-Stage Process for Cellobiose Production », *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 166, n° 6, p. 1423-1432, mars 2012, doi: 10.1007/s12010-011-9535-1.
- [113] V. Arantes et J. N. Saddler, « Access to cellulose limits the efficiency of enzymatic hydrolysis: the role of amorphogenesis », *Biotechnol. Biofuels*, vol. 3, n° 1, p. 4, 2010, doi: 10.1186/1754-6834-3-4.
- [114] C. Howell, A. Hastrup, et J. Jellison, « The use of X-ray diffraction for analyzing biomodification of crystalline cellulose by wood decay fungi », présenté à The International Research Group on Wood Preservation, Wyoming, USA, mai 2007.
- [115] X. Ju, M. Bowden, E. E. Brown, et X. Zhang, « An improved X-ray diffraction method for cellulose crystallinity measurement », *Carbohydr. Polym.*, vol. 123, p. 476-481, juin 2015, doi: 10.1016/j.carbpol.2014.12.071.
- [116] S. Park, J. O. Baker, M. E. Himmel, P. A. Parilla, et D. K. Johnson, « Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance », *Biotechnol. Biofuels*, vol. 3, p. 10-10, mai 2010, doi: 10.1186/1754-6834-3-10.
- [117] C. Trilokesh et K. B. Uppuluri, « Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from jackfruit peel », *Sci. Rep.*, vol. 9, n° 1, p. 16709, nov. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-53412-x.
- [118] S. Bano et Y. S. Negi, « Studies on cellulose nanocrystals isolated from groundnut shells. », *Carbohydr. Polym.*, vol. 157, p. 1041-1049, févr. 2017, doi: 10.1016/j.carbpol.2016.10.069.
- [119] M. Čater, M. Zorec, et R. Marinšek Logar, « Methods for Improving Anaerobic Lignocellulosic Substrates Degradation for Enhanced Biogas Production », *Springer Sci. Rev.*, vol. 2, n° 1-2, p. 51-61, déc. 2014, doi: 10.1007/s40362-014-0019-x.
- [120] E. P. Feofilova et I. S. Mysyakina, « Lignin: Chemical structure, biodegradation, and practical application », *Prikl. Biokhim. Mikrobiol.*, vol. 52, n° 6, p. 559-569, déc. 2016.
- [121] V. N. Gunaseelan, « Regression models of ultimate methane yields of fruits and vegetable solid wastes, sorghum and napiergrass on chemical composition », *Bioresour. Technol.*, vol. 98, n° 6, p. 1270-1277, avr. 2007, doi: 10.1016/j.biortech.2006.05.014.
- [122] M. Schroyen, H. Vervaeren, K. Raes, et S. W. H. Van Hulle, « Modelling and simulation of anaerobic digestion of various lignocellulosic substrates in batch reactors: Influence of lignin content and phenolic compounds II », *Biochem. Eng. J.*, vol. 134, p. 80-87, juin 2018, doi: 10.1016/j.bej.2018.03.017.
- [123] H. M. Kitsos, R. S. Roberts, W. J. Jones, et T. G. Tornabene, « An experimental study of mass diffusion and reaction rate in an anaerobic biofilm », *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 39, n° 11, p. 1141-1146, 1992, doi: <https://doi.org/10.1002/bit.260391110>.
- [124] K. Nitta, M. Natsuisaka, et A. Tanioka, « Measurements of self-diffusion coefficients of water in porous membranes by PFG-NMR », *Desalination*, vol. 123, n° 1, p. 9-14, août 1999, doi: 10.1016/S0011-9164(99)00054-5.
- [125] C. J. Biermann, *Handbook of Pulping and Papermaking*. Elsevier, 1996.
- [126] P.-A. Faugeras, « Valorisation des fibres lignocellulosiques de la pâte à papier », PhD Thesis, Université de Limoges ; Université de Québec, 2012.
- [127] K. Mayo, « Fabriquer des livres, quels impacts sur l'environnement ? » Terre vivante, 2011.
- [128] « Papier, bois et forêt ». <http://www.lepapier.fr/fabrication.htm> (consulté le mai 19, 2020).
- [129] V. M. Loginov, T. L. Neklyudova, et N. S. Yugai, « A Thermal Study of Polymineral Clays of the Gzhel' Deposit », *Glass Ceram.*, vol. 57, n° 7, p. 236-240, juill. 2000, doi: 10.1023/A:1007194129743.

- [130] S. J. G. Sousa et J. N. F. Holanda, « Thermal transformations of red wall tile pastes », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 87, n° 2, p. 423-428, janv. 2007, doi: 10.1007/s10973-006-7030-7.
- [131] M. D. Judd, B. A. Plunkett, et M. I. Pope, « The thermal decomposition of calcium, sodium, silver and copper(II) acetates », *J. Therm. Anal.*, vol. 6, n° 5, p. 555-563, sept. 1974, doi: 10.1007/BF01911560.
- [132] M. Bilton, A. Brown, et S. Milne, « Investigating the optimum conditions for the formation of calcium oxide, used for CO₂ sequestration, by thermal decomposition of calcium acetate », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 371, juill. 2012, doi: 10.1088/1742-6596/371/1/012075.
- [133] D. Asmi et I. M. Low, « 6 - Manufacture of graded ceramic matrix composites using infiltration techniques », in *Advances in Ceramic Matrix Composites*, I. M. Low, Éd. Woodhead Publishing, 2014, p. 109-140.

Titre : Étude du vieillissement de boues de papeterie utilisées pour la fabrication de briques de terre cuite – Influence des produits de dégradation sur les caractéristiques céramiques des matériaux

Mots clés : Brique de terre cuite, Boues de papier, Digestion, Cellulose, Acides Gras Volatils

Résumé : Des boues de papier peuvent être incorporées au sein des mélanges industriels argileux pour l'élaboration de briques en terre cuite. Cette incorporation a plusieurs objectifs et avantages, notamment au niveau de l'optimisation du séchage des briques via l'effet hydrophile des fibres de papier, ainsi que pour la création de porosité au sein des briques améliorant leur résistance thermique. Or, certains phénomènes néfastes peuvent apparaître à l'échelle industrielle : fissuration des briques et apparition d'efflorescences (blanchiment de la surface des briques), notamment lorsque les boues de papier présentent un certain vieillissement. Cette thèse a pour but d'étudier et d'identifier les substances provoquant ces phénomènes et de définir les conditions dans lesquelles leur apparition est favorisée. Nous étudierons pour cela le vieillissement de boues de papier ainsi que leur incorporation à des mélanges argileux.

L'influence de la nature et de l'état des boues de papier sur le comportement des produits finis sera ainsi étudiée via le façonnage et la caractérisation (paramètres physico-chimiques et céramiques) de mélanges recomposés argiles et boues de papier.

Les AGV identifiés lors du vieillissement ont une influence, dépendant de la matière fibreuse (longueur des fibres, ratio cellulose/lignine), sur les caractéristiques céramiques des matériaux (diffusivité et séchage). Ces modifications peuvent conduire à l'apparition des défauts lorsqu'un seuil de 10 mg d'AGV/g de boues de papier, incorporées à 12% dans la phase argileuse, est dépassé.

Enfin, une réflexion est menée sur les conditions optimales de stockage et d'utilisation permettant de réduire ou de contrôler l'apparition des phénomènes indésirables.

Title: Study of paper sludge ageing for their use in fired clay bricks formulation – Influence of the degradation products on the ceramic characteristics of the materials

Keywords: Fired clay brick, Paper sludge, Digestion, Cellulose, Volatile Fatty Acids

Abstract: Paper sludge can be incorporated in industrial clayey mixtures used in fired-clay bricks formulation. This incorporation has several aims and benefits, especially for drying optimization of the products, due to hydrophilic effect of paper fibers, and creating porosity which improves the fired brick thermal insulation. However, some drawbacks may occur such as brick cracking or efflorescence (bleaching of brick surfaces), in particular when the added paper sludge presents a significant ageing. The purpose of this thesis consists in identifying the parameters responsible for cracks and efflorescence on the bricks and defining the conditions preventing the defects occurrence. Therefore, the ageing of paper sludges as well as their incorporation into clayey mixtures were studied.

Several paper sludges of different compositions and degradation states were tested, and their impacts on the formulated bricks characteristics (physico-chemical and ceramic parameters) were investigated. Volatile Fatty Acids produced during paper sludge ageing were identified as key parameters to explain defect formations on the bricks, with a threshold value of 10 mg VFA/g of paper sludge, incorporated at 12% in the clay phase. Depending on the fibrous paper sludge characteristics (fiber length, cellulose/lignin ratio), VFAs have an influence on the water diffusivity and drying of the bricks.

Finally, suggestions are made for the optimization of storage conditions of paper sludges before utilization and brick/paper sludge formulation. This would result in significant reduction of production defects.