



HAL
open science

Composés phénoliques du liège vierge (*Quercus suber* L.): extraction, caractérisation et application aux retardateurs de flamme intumescents pour le bois

Jean-Valère Lorenzetti

► **To cite this version:**

Jean-Valère Lorenzetti. Composés phénoliques du liège vierge (*Quercus suber* L.): extraction, caractérisation et application aux retardateurs de flamme intumescents pour le bois. Autre. Université Pascal Paoli, 2024. Français. NNT : 2024CORT0021 . tel-04882871

HAL Id: tel-04882871

<https://theses.hal.science/tel-04882871v1>

Submitted on 13 Jan 2025

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 présentée pour l'obtention du grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

Mention : Chimie théorique, physique, analytique

Soutenue publiquement par

Jean-Valère LORENZETTI

Le 19 décembre 2024

**Composés phénoliques du liège vierge (*Quercus suber* L.) :
extraction, caractérisation et application aux retardateurs
de flamme intumescent pour le bois**

DIRECTION DE LA THESE

Toussaint BARBONI, Docteur – HDR, Université de Corse
Paul-Antoine SANTONI, Professeur, Université de Corse

RAPPORTEURS

Sophie DUQUESNE, Professeure, Centrale Lille Institut
Laurent FERRY, Professeur, IMT Mines Alès

JURY

Henri VAHABI, Professeur, Université de Lorraine
Virginie TIHAY-FELICELLI, Docteure – HDR, Université de Corse
Sophie DUQUESNE, Professeure, Centrale Lille Institut
Laurent FERRY, Professeur, IMT Mines Alès
Toussaint BARBONI, Docteur – HDR, Université de Corse
Paul-Antoine SANTONI, Professeur, Université de Corse

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de l'équipe du projet « FEUX » de l'UMR 6134 « Sciences pour l'Environnement » sous la direction de Messieurs Toussaint BARBONI et Paul-Antoine SANTONI. Je veux ici leur exprimer ma reconnaissance pour la confiance qu'ils m'ont accordée au long de ces années. Leur soutien indéfectible, leur expertise et leur disponibilité sont autant d'éléments qui ont été indispensables pour mener à bien cette thèse dans les meilleures conditions possibles.

Mes sincères remerciements vont à Monsieur Henri VAHABI, Professeur de l'Université de Lorraine, pour avoir accepté de porter un regard critique sur ce travail en tant qu'examinateur et Président de jury. Je remercie également Madame Sophie DUQUESNE, Professeure de Centrale Lille Institut, et Monsieur Laurent FERRY, Professeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines d'Alès, de poser leur regard expérimenté sur ce manuscrit en tant que rapporteurs et d'accepter de juger ce travail en tant que membres du jury. Leurs recommandations et remarques ont été, sont et seront d'une aide précieuse pour finaliser cette thèse et aborder au mieux mes futurs travaux.

Je souhaite aussi exprimer ma reconnaissance à Madame Virginie TIHAY-FELICELLI, Maître de Conférence – HDR de l'Université de Corse, pour sa participation à ce jury de thèse en tant qu'examinatrice. Je ne peux oublier de mentionner sa présence quotidienne en tant que membre permanent de l'équipe ; ses conseils et son expertise m'ont aidé à mieux appréhender les problématiques inhérentes à notre domaine.

Je remercie Monsieur Florian GALINAT, Directeur-Adjoint du CNPF de Corse, pour avoir facilité les échanges avec les acteurs du territoire. Je pense notamment aux propriétaires forestiers et à la société coopérative *SylvaCoop* qui ont assuré la mise à disposition du matériel végétal utilisé dans ces travaux, ce pourquoi je les remercie également.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur Christophe BAUDE, Responsable Technique au sein de la société *Synthomer* pour avoir fourni une partie des composants essentiels à la conception de ce travail.

Je tiens par ailleurs à remercier les personnels du Centre de Recherche et d'Etude sur les Procédés d'Ignifugation des Matériaux (CREPIM), Monsieur Franck POUTCH, Président, et Monsieur Maxence WRIGHT, Ingénieur Praticien. Leurs apports lors de différentes consultations ont été essentiels afin d'aborder dans les meilleures conditions ce travail au sein du Laboratoire SPE.

Je ne peux écrire ces quelques mots sans mentionner tous les personnels ayant aidé de près ou de loin à la réalisation de ces travaux ; Messieurs Yann QUILICHINI, Ingénieur de Recherche au CNRS, Frédéric MORANDINI, Ingénieur de Recherche de l'Université de Corse, Franck RENUCCI et Antoine PIERI, Techniciens de l'Université de Corse.

Je pense également à mes collègues ; amis pour certains ; doctorants, post-doctorants et enseignants – chercheurs. Je remercie Axel DABBOUS-WACH, Thomas MAROSELLI, Svetlana PETLITCKAIA pour leurs apports en Chimie Organique, Analytique et Chimie des Matériaux ; Camille LUCIANI, Bruno MARTINENT, Anthony GRAZIANI, Lucas TERREI pour leurs connaissances dans les Sciences de l'Incendie ; et tant d'autres que je ne cite pas mais qui se reconnaitront. Ne doutez pas de vos contributions respectives dans la réalisation de ces travaux. Partager des moments de vie avec vous a fait de ces années de thèse une expérience formidable qui, j'espère, perdurera.

Un grand merci aux stagiaires et aux contractuels qui ont aidé ou contribué aux aspects expérimentaux de ce travail de thèse ; Mesdames Lena ARRIETA FERNÁNDEZ, Ornella NDOMBI KASSA et Mattea DE BARROS ARAUJO.

Je tiens à remercier le personnel de la Société d'Accélération du Transfert de Technologie Sud-Est ; Madame Margot PROVOST, anciennement Chargée de Mission à l'Université de Corse, Monsieur Charles-André TIMMERMAN, Chargé de Mission et Monsieur Dien Vinh HOANG DINH, Ingénieur Brevets ; pour leur accompagnement dans la valorisation d'une partie de ces travaux en vue d'un transfert vers la société. Un grand merci également au cabinet *IXAS Conseil* et à Monsieur Martin SCHMIDT, Conseiller en Propriété Industrielle, pour leur participation à l'étude de brevetabilité d'une partie de ces travaux. Un mot également à Madame Marie-Françoise SALICETI, Chargée de la Valorisation de la Recherche à l'Université de Corse, que je remercie pour avoir facilité ces échanges.

Je n'oublie pas les personnels administratifs de l'Université de Corse ayant facilité de nombreuses fois mes démarches quotidiennes ; Mesdames Laetitia BACHETTI et Johanne ALBERTINI.

Je souhaite remercier les personnels de l'Ecole Doctorale 377 Environnement et Société pour leur aide et leur disponibilité ; Madame Anna SAVOSSIUK, Monsieur David MOUNGAR, Monsieur Alain MUSELLI, Professeur et ancien Directeur de l'Ecole Doctorale, Madame Wanda MASTOR, Professeure et Directrice de l'Ecole Doctorale depuis 2024.

Une pensée va également à toute l'équipe pédagogique de la Faculté des Sciences et Techniques, et notamment du Département de Chimie, ainsi que de l'Institut Universitaire de Technologie de Corse. Je pense notamment à Madame Pascale BRADESI et Messieurs Pierre TOMI, Félix TOMI et Ange BIGHELLI, Enseignants – Chercheurs de l'Université de Corse. Enseigner au sein de vos composantes et départements a été une expérience formidable et je vous remercie grandement de m'avoir permis d'exercer au sein de ces filières qui me sont chères et dans ces salles de classe que j'ai côtoyées en tant qu'étudiant.

Je remercie par ailleurs Messieurs Nicolas BONGARD, Christian MISSITCH et Christian PERGET, de la société *PerkinElmer*, pour leur appui technique et leurs conseils dans la mise en œuvre des appareillages essentiels aux travaux de chimie analytique.

Sur une note plus personnelle, je veux exprimer ma gratitude à Monsieur Jean COSTA, Professeur Emérite de l'Université de Corse, pour m'avoir mené sur le chemin de la Recherche scientifique dès mes premières années de Licence. Vos enseignements ont été d'une valeur inestimable et m'ont grandement guidé dans ma façon d'appréhender le monde universitaire. « Il faut se donner les moyens de sa détermination » disiez-vous ; vous tenez en main ce à quoi cela m'a mené.

Enfin, je veux remercier du fond du cœur mes amis, ma famille, tous ceux qui m'entourent au quotidien et qui, je n'en doute pas, se reconnaîtront. Votre soutien, votre présence sont un trésor et une force, dans les (rares) moments difficiles et surtout dans les bons. Aucun mot ne sera assez fort pour vous exprimer ma gratitude ; merci.

Table des matières générale

Nomenclature	9
Introduction générale	13
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique sur l'ignifugation du bois par l'utilisation de revêtements intumescent biosourcés	17
Table des matières – Chapitre 1.....	18
Table des figures – Chapitre 1.....	19
Tableaux – Chapitre 1.....	21
1.1. Présentation du matériau bois : généralités et vulnérabilités.....	23
1.2. Amélioration du comportement au feu du bois et ignifugation	40
1.3. Revue de littérature sur le liège	61
1.4. Conclusion de chapitre, objectifs de thèse et plan du manuscrit	79
Chapitre 2 : Matériel et méthodes	81
Table des matières – Chapitre 2.....	82
Table des figures – Chapitre 2.....	83
Tableaux – Chapitre 2.....	84
2.1. Matériel végétal et produits	85
2.2. Méthodes d'extraction et appareillages	88
2.3. Analyse chimique	91
2.4. Analyses thermogravimétriques à l'échelle matière	96
2.5. Formulations intumescentes : développement et comportement au feu à l'échelle macroscopique du mélange ternaire.....	97
2.6. Analyse des couches carbonnées.....	101
2.7. Formulation de peintures.....	102
2.8. Essais de réaction au feu des peintures intumescentes à l'échelle matériau.....	105
2.9. Evaluation des performances à la pleine échelle.....	112
Chapitre 3 : Extraction des composés phénoliques du liège vierge : optimisation, caractérisation chimique et analyse thermogravimétrique des extraits	119
Table des matières – Chapitre 3.....	120
Table des figures – Chapitre 3.....	121
Tableaux – Chapitre 3.....	122
3.1. Etude comparative de techniques conventionnelles et innovantes appliquées à l'extraction des composés phénoliques du liège vierge.....	123
3.2. Optimisation d'une méthode de récupération des composés phénoliques du liège vierge : cas de l'extraction assistée par pression.....	134

3.3. Caractérisation de la décomposition thermique des extraits phénoliques de liège vierge par thermogravimétrie.....	144
3.4. Caractérisation chimique des extraits phénoliques de liège vierge par chromatographie liquide couplée.....	153
3.5. Conclusions intermédiaires relatives à l'extraction et la caractérisation des composés phénoliques du liège vierge	161
Chapitre 4 : Formulation d'un mélange ternaire intumescent biosourcé à base d'extraits de liège vierge.....	163
Table des matières – Chapitre 4.....	164
Table des figures – Chapitre 4.....	165
Tableaux – Chapitre 4.....	166
4.1. Etude de la décomposition thermique des composés standards	167
4.2. Formulation de systèmes intumescents biosourcés : analyse de performance à l'échelle matière	175
4.3. Observation du phénomène d'intumescence à l'échelle macroscopique.....	183
4.4. Conclusions intermédiaires relatives à la formulation d'un mélange ternaire intumescent à base d'extrait de liège vierge	193
Chapitre 5 : Intégration d'extraits de liège vierge dans un revêtement intumescent appliqué au matériau bois : approche multi-échelle	195
Table des matières – Chapitre 5.....	196
Table des figures – Chapitre 5.....	197
Tableaux – Chapitre 5.....	199
5.1. Caractérisation des systèmes substrat – revêtements avant exposition.....	201
5.2. Performances au feu des revêtements intumescents appliqués au bois : étude comparative à l'échelle matériau	212
5.3. Caractérisation des systèmes substrat – revêtements évolués après exposition	236
5.4. Apports de l'étude à la pleine échelle pour le développement de revêtements intumescents	244
5.5. Conclusion relative à l'intégration d'extraits de liège dans un revêtement intumescent.....	253
Conclusion générale et perspectives	255
Annexes	259
Table des matières – Annexes.....	259
Table des figures – Annexes.....	260
Tableaux – Annexes.....	261
Annexe A : Proposition de représentation des différents indicateurs étudiés lors de l'étude comparative des techniques d'extraction.....	262
Annexe B : Résultats détaillés de l'étude d'épuisement du liège vierge en fonction du solvant employé.....	263

Annexe C : Gammes de calibration pour la quantification des composés majoritaires du liège vierge	265
Annexe D : Spectre IRTF de l'ammoniac	267
Annexe E : Courbes détaillées de perte de masse théorique et expérimentale à l'échelle matière	268
Annexe F : Calculs des pourcentages prédictifs d'abondance de noyaux pour l'analyse MEB – SXDE	271
Annexe G : Courbes détaillées de puissance dégagée lors des essais non-intrusifs au calorimètre à cône.....	273
Annexe H : Mesures d'émissivité hémisphérique spectrale des revêtements intumescents	276
Annexe I : Résultats détaillés d'avancée des fronts de pyrolyse et de carbonisation lors de l'exposition au calorimètre à cône	277
Annexe J : Résultats détaillés des essais de réaction au feu des revêtements intumescents à la pleine échelle	279
Références bibliographiques.....	281
Scientific abstract	299
Résumé scientifique	300

Nomenclature

Symboles

α	Absorptivité hémisphérique spectrale	(-)
ε	Emissivité hémisphérique spectrale	(-)
e	Epaisseur	mm ; μm
Δ	Ecart	(-)
ΔH	Enthalpie de combustion	$\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$
h	Hétérogénéité	%
λ	Longueur d'onde	cm^{-1} ; μm
m	Masse	g ; kg
M	Masse molaire	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
m/z	Rapport masse sur charge	(-)
n	Nombre de moles	mol
η	Rendement massique	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
p	Pression	bar ; Pa
P	Puissance	W
\dot{q}''	Densité de flux	$\text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$
ρ	Masse volumique	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
S	Surface	m^2
σ	Ecart-type	(-)
Σ	Somme	(-)
t	Temps	s ; min ; h
T	Température	$^{\circ}\text{C}$; K
V	Volume	L ; mL ; m^3
χ	Efficacité de combustion	%
x	Fraction molaire	ppm

Indices – Exposants

<i>cam</i>	Caméra
<i>cr</i>	Critique
<i>eff</i>	Effectif(ve)
<i>élec</i>	Electrique
<i>EqAG</i>	Equivalent acide gallique

<i>exp</i>	Expérimental(e)
<i>ext</i>	Extinction
<i>fl</i>	Flamme ; Temps de flamme
<i>inf</i>	Inflammation
<i>max</i>	Maximal(e)
<i>min</i>	Minimal(e)
<i>r</i>	Rétention
<i>rad</i>	Radiatif
<i>surf</i>	Surface
<i>TC</i>	Thermocouple
<i>th</i>	Théorique
<i>tot</i>	Total

Constantes

σ	Stephan Boltzmann	$5,67 \cdot 10^{-8} W.m^{-2}.K^{-4}$
N_A	Nombre d'Avogadro	$6,022 \cdot 10^{23} mol^{-1}$

Acronymes de grandeurs

$C_{elec} ; C_{opti}$	Consommation électrique	$Wh.g^{-1} ; Wh.mg^{-1}$
C_{solv}	Consommation de solvant	$mL.mg^{-1}$
EqAG	Equivalent acide gallique	$mg.g^{-1}$
FIGRA	<i>Fire growth rate</i> ; Taux de croissance du feu	$kW.s^{-1}$
HR	Humidité relative	%
HRR	<i>Heat release rate</i> ; Taux de dégagement de chaleur	$kW.m^{-2}$
MCE	<i>Modified combustion efficiency</i> ; Efficacité de combustion modifiée	(-)
MLR	<i>Mass loss rate</i> ; Débit massique	$g.s^{-1}$
PCI	Pouvoir calorifique inférieur	$J.kg^{-1}$
PCS	Pouvoir calorifique supérieur	$J.kg^{-1}$
PHRR	<i>Peak of heat release rate</i> ; Pic de dégagement de chaleur	$kW.m^{-2}$
R%	Richesse ; Abondance	%
rpm	Rotation par minute	(-)
THR	<i>Total heat release</i> ; Dégagement total de chaleur	$kJ.m^{-2} ; J$
v	Vitesse d'expansion	$mm.s^{-1}$
v_{extra}	Vitesse d'extraction	$mg.g^{-1}.min^{-1}$

Acronymes

APP	Polyphosphate d'ammonium
AUC	<i>Area under curve</i> ; Aire sous la courbe
ASE	<i>Accelerated solvent extraction</i> ; Extraction assistée par pression
CLHP	Chromatographie liquide haute performance
dTG	Dérivée de perte de masse (analyseur thermogravimétrique)
EqT	Equivalent Trolox
ESI	<i>Electrospray ionization</i> ; Ionisation par électro-nébulisation
EUS	Extraction assistée par ultrasons
FR797	Liant vinylique <i>Emultex™ Synthomer®</i>
IP	Indice de performance
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
MEB	Microscope électronique à balayage
MEL	Mélamine
$[M - H]^-$	Ion pseudo-moléculaire
MM	Macération mécanique
ORAC	<i>Oxygen radical absorbance capacity</i> ; Pouvoir antiradicalaire
PER	Pentaérythritol
R	Réaction
RF	Retardateur de flamme
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SIM	<i>Selected ion monitoring</i> ; Détection d'ions selective
SM	Spectromètre de masse
SXDE	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
TFG	<i>Teknosafe Flame Guard</i> ; Peinture commerciale <i>Teknos</i>
VA-VeoVa	Copolymère acétate de vinyle – versatate de vinyle
WUI	<i>Wildland – Urban Interfaces</i> ; Interfaces forêt – habitat

Introduction générale

La protection contre les incendies représente un enjeu majeur dans le domaine de la construction et de l'aménagement du territoire en raison des risques liés aux feux d'origine anthropique. Dans ce domaine, il existe une dichotomie clairement établie entre les incendies en milieu domestique (habitations, établissements recevant du public par exemple) et les incendies en milieu naturel. Les incendies en milieu domestique répondent à des schémas de développement connus et pour lesquels la réponse est souvent organisée et rapide. Ils demeurent néanmoins plus meurtriers [1] et la recherche dans ce domaine est extrêmement dynamique. Les incendies en milieu naturel, en revanche, représentent une menace plus diffuse et en constante évolution. En effet, à l'échelle mondiale, la fréquence et l'intensité des incendies de végétation montrent une tendance à l'augmentation sous l'effet des changements climatiques [2] [3], et les zones d'interface forêt – habitat sont particulièrement vulnérables à cette problématique [4]. Ces interfaces, où cohabitent infrastructures humaines et écosystèmes naturels, sont exposées à des feux dévastateurs, entraînant des pertes humaines, matérielles et environnementales importantes [5]. Ainsi, la maîtrise de ce risque apparaît comme une priorité, d'autant plus que le coût opérationnel de prévention active et de gestion par les pouvoirs publics est très important et nécessite l'intervention de moyens conséquents [6]. Les récents incendies de forêt survenus en 2023 et 2024 dans le sud de l'Europe, en Australie, au Canada ou en Californie illustrent bien l'urgence de développer une approche innovante pour protéger les zones habitées. Le développement de solutions ignifuges, capables de ralentir ou de stopper la progression du feu, devient donc primordiale surtout dans les secteurs où les matériaux combustibles, comme le bois, sont privilégiés pour leurs qualités esthétiques et environnementales.

L'utilisation du bois dans le secteur du bâtiment est en plein essor et les prévisions de croissance pour ce marché sont optimistes [7]. En effet, l'emploi de ressources naturelles renouvelables et à faible impact environnemental constitue un des paradigmes des secteurs industriels contemporains. Dans cette logique, l'accumulation de matériaux combustibles dans les constructions modernes constitue un facteur de risque non-négligeable. Cette même observation peut être appliquée aux interfaces forêt-habitat décrites précédemment. Ces zones sont également sujettes à l'accumulation de combustibles lignocellulosiques pouvant assurer une propagation facilitée d'un feu de végétation vers les habitations. S'il existe des recommandations et des obligations légales qui s'attardent à la définition d'une zone de défense autour de l'habitat (également appelée zone de non-combustibilité) [8], ces dernières portent parfois peu d'attention aux structures modulaires parmi lesquelles nous pouvons citer ouvrants, terrasses, bardages, abris de jardin ou clôtures. Or, l'utilisation du bois y est souvent prédominante.

Le caractère combustible et les modes de dégradation du bois sont relativement connus et décrits [9]. L'ignifugation des matériaux lignocellulosiques apparaît ainsi comme un secteur de recherche dynamique. La seconde moitié du 20^{ème} siècle a par exemple vu l'émergence et la démocratisation de solutions particulièrement efficaces contre le feu, parmi lesquels les composés halogénés. L'impact sanitaire et environnemental de ces derniers a toutefois fait grandir une forte préoccupation liée à l'emploi de ces solutions et mené à des restrictions progressives de leur utilisation [10].

Dans ce contexte, les revêtements intumescentés représentent une solution technologique efficace [11] pour assurer une protection passive des matériaux combustibles, en particulier le bois [12], contre l'action du feu. Ces revêtements, lorsqu'ils sont exposés à la chaleur, forment une couche protectrice isolante qui ralentit la dégradation du matériau sous-jacent. L'amélioration des performances de ces

revêtements est donc un domaine de recherche en pleine expansion, notamment avec l'émergence de nouvelles solutions plus respectueuses de l'environnement et biosourcées [13].

L'importance croissante accordée aux solutions biosourcées découle d'une prise de conscience collective autour de la préservation des ressources naturelles et de la réduction de l'empreinte écologique des matériaux utilisés dans l'industrie. Le recours à des ressources renouvelables, issues de la biomasse, permet non seulement de diminuer l'utilisation de composés synthétiques potentiellement toxiques, mais aussi de promouvoir une économie circulaire. Le liège, l'écorce de *Quercus suber* L., apparaît ici comme un candidat prometteur en tant que ressource naturelle renouvelable. La richesse du liège en composés phénoliques aux propriétés antioxydantes reconnues [14], en font un matériau idéal pour l'élaboration de revêtements intumescents biosourcés. De plus, la filière sylvicole liée à l'exploitation de cette ressource est à l'origine d'un sous-produit à faible valeur ajoutée : le liège vierge. En opposition au liège de reproduction, le liège vierge, plus précoce, est peu valorisable dans l'industrie vinicole et sa valeur intrinsèque est faible. Dans certaines régions, la baisse du dynamisme des filières d'exploitation a mené à une sur-représentation des lièges vierges et sur-épais dans les stocks de biomasse sur pieds. C'est notamment le cas en Corse où les études prévisionnelles indiquent une prédominance de liège vierge ce qui constitue un frein économique pour la relance de la filière [15] [16]. La valorisation de cette biomasse dans des productions à forte valeur ajoutée permettrait, en concertation avec les acteurs du territoire, de répondre à cette problématique.

Cette thèse s'inscrit précisément dans cette dynamique de valorisation des bioressources pour répondre à un enjeu de sécurité incendie majeur. Elle explore l'utilisation d'extraits de liège vierge dans des formulations intumescents destinées à protéger les substrats en bois contre le feu. Ce travail ambitionne non seulement de démontrer l'efficacité de ces solutions naturelles, mais aussi de proposer une alternative durable aux retardateurs de flamme classiques, souvent associés à des impacts environnementaux et sanitaires négatifs. En parallèle, ces travaux de thèse se proposent de développer un panel d'outils analytiques et de métriques permettant de caractériser et d'évaluer les performances des solutions retardatrices de flamme à plusieurs échelles. En effet, une approche multi-échelle est primordiale pour comprendre les interactions entre les composants des formulations intumescents, et pour mesurer leur efficacité en laboratoire, mais aussi dans des conditions proches de celles rencontrées lors de feux pleinement développés. L'élaboration de tels outils vise non seulement à fournir des indicateurs de performance précis, mais aussi à faciliter une transposition industrielle des solutions étudiées.

Dans le premier chapitre, une revue détaillée de la littérature met en lumière les propriétés du bois, matériau de choix, mais vulnérable face au feu. Elle expose également les principes de fonctionnement des revêtements intumescents, en insistant sur les solutions biosourcées. Le liège vierge et ses composés extractibles sont identifiés comme une ressource potentielle pour renforcer la résistance au feu des matériaux boisés, tout en répondant aux préoccupations environnementales.

Le deuxième chapitre décrit les protocoles expérimentaux mis en place pour extraire et caractériser les composés phénoliques du liège vierge puis mesurer leur performance lors de l'intégration dans des formulations puis des revêtements intumescents appliqués au matériau bois. Ces protocoles visent à développer une approche multi-échelle transposable.

Le troisième chapitre se concentre spécifiquement sur l'optimisation des techniques d'extraction des composés phénoliques du liège. L'enjeu est d'identifier une méthode d'extraction à haut rendement qui puisse être appliquée à grande échelle, tout en garantissant un faible impact environnemental. Les composés extraits sont analysés chimiquement et thermiquement pour évaluer leur potentiel comme retardateurs de flamme dans les formulations intumescents.

Le quatrième chapitre aborde la formulation d'un mélange ternaire intumescent biosourcé, combinant les extraits de liège à d'autres additifs standards comme le polyphosphate d'ammonium et la mélamine. Les mécanismes d'intumescence sont analysés pour comprendre les interactions entre ces composants, et des tests comparatifs sont réalisés pour évaluer les performances des différentes formulations aux échelles microscopiques et macroscopiques.

Enfin, le cinquième chapitre se consacre à l'intégration des formulations intumescents dans des revêtements appliqués au bois. Ces revêtements sont testés dans des conditions d'exposition représentatifs de différents *scenarii* et à différentes échelles (matériau et système notamment). Les résultats obtenus permettront de repositionner cette recherche dans un cadre concret, contribuant ainsi à la valorisation de la ressource mais également à la lutte passive contre le risque incendie.

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique sur l'ignifugation du bois par l'utilisation de revêtements intumescents biosourcés

Ce premier chapitre a pour objectif de fournir les éléments essentiels à la compréhension du contexte global et à l'appréhension des problématiques liées aux travaux décrits dans ce manuscrit. Pour cela trois sous-parties ont été identifiées comme étant indispensables au développement du sujet.

La première vise à fournir une synthèse détaillée sur le matériau bois, sa structure, sa composition, l'intérêt de son utilisation ainsi que les problématiques liées à sa vulnérabilité face au feu. La deuxième partie présente une revue des éléments généraux puis spécifiques liés à l'amélioration du comportement au feu des matériaux. Nous ferons pour cela la description des mécanismes mis en jeu et des avancées récentes du domaine tout en se focalisant sur les revêtements intumescents (expansifs sous l'effet de la chaleur) ainsi que les solutions biosourcées. Enfin, la troisième et dernière section de cette revue de la littérature a pour but de mettre en évidence l'intérêt de l'utilisation du matériau liège et de ses extractibles dans le développement de solutions ignifuges intumescentes biosourcées.

Des éléments d'information sur les aspects économiques et environnementaux liés à la ressource en bois, en liège et aux retardateurs de flammes seront considérés dans les différentes sections de cette revue de la littérature.

Table des matières – Chapitre 1

Table des figures – Chapitre 1	19
Tableaux – Chapitre 1.....	21
1.1. Présentation du matériau bois : généralités et vulnérabilités	23
1.1.1. Structure et anatomie du bois	23
1.1.2. Composition chimique du bois : biopolymères et extractibles.....	27
1.1.3. Autres propriétés du matériau bois	30
1.1.4. Ressource en bois dans le monde	31
1.1.5. Généralités sur la dégradation thermique du bois, sa combustion et vulnérabilité des structures associées.....	32
1.2. Amélioration du comportement au feu du bois et ignifugation	40
1.2.1. Enjeux de l’ignifugation.....	40
1.2.2. Mécanismes et méthodes d’ignifugation.....	43
1.2.3. Systèmes intumescentés : mécanismes et application au bois	46
1.2.4. Retardateurs de flamme biosourcés : innovations et avancées	52
1.3. Revue de littérature sur le liège	61
1.3.1. Origine, ressource en liège et usages.....	61
1.3.2. Structure cellulaire et macroscopique	65
1.3.3. Composition chimique du liège : biopolymères et extractibles.....	68
1.3.4. Procédés d’extraction et d’analyse des métabolites d’intérêt : tanins et polyphénols.....	74
1.4. Conclusion de chapitre, objectifs de thèse et plan du manuscrit	79

Table des figures – Chapitre 1

Figure 1.1 : Principales directions et plans de structuration du bois, adapté de Trinh et Ligot [23]	24
Figure 1.2 : Structure macroscopique générique d'un tronc d'arbre, adapté de Roignant [25].....	25
Figure 1.3 : Structure microscopique générique d'un bois résineux ; 1a. trachéides initiales (bois de printemps) ; 1b. trachéides finales (bois d'été, automne) ; 2a. canal résinifère axial ; 2b. canal résinifère radial ; 3. rayons ligneux ; 4. ponctuations aréolées ; L. direction axiale ; T. direction tangentielle ; R. direction radiale ; adapté de Guitard [28]	25
Figure 1.4 : Structure microscopique générique d'un bois de feuillus ; 1a. fibres initiales (bois de printemps) ; 1b. fibres finales (bois d'été, automne) ; 2a. vaisseaux ; 2b. vaisseaux accolés ; 3. rayons ligneux ; 4. parenchyme longitudinal ; 5. ponctuations de vaisseaux ; L. direction axiale ; T. direction tangentielle ; R. direction radiale ; adapté de Siau [32].....	26
Figure 1.5 : Structure moléculaire d'un dimère de glucose (cellobiose), unité à la base de la cellulose	28
Figure 1.6 : Structures des différents monomères précurseurs des lignines.....	28
Figure 1.7 : Humidité du bois à l'équilibre en fonction de la température et de l'humidité relative de l'air, issu de Glass et Zelinka [45]	30
Figure 1.8 : Gauche : front de pyrolyse dans la section d'un échantillon de sapin ignifugé ($50 \text{ kW.m}^{-2} - 15 \text{ min}$) ; 1. résidu carbonneux ; 2. zone de pyrolyse ; 3. bois vierge. Droite : illustration adaptée de White [56] ; flèches rouge = front de pyrolyse.	33
Figure 1.9 : Aspects des courbes de HRR selon les propriétés du matériau, issu de Scharrel et Hull [72]	36
Figure 1.10 : Effet de la température sur le module d'élasticité et la résistance en compression du bois ; E_0 et $(\sigma_u)_0$ = valeurs à température ambiante ; issu de Kodur et Harmathy [77]	37
Figure 1.11 : Différentes phases de dégradation du bois de sapin lors d'un essai au calorimètre à cône (50 kW.m^{-2} , 60 mm de séparation, piloté) ; 1. bois vierge ; 2. dégagement de gaz de pyrolyse et carbonisation de la surface ; 3. allumage des gaz de pyrolyse et début de la combustion gazeuse ; 4. phase de résidence de la flamme (combustion gazeuse et solide en cours) ; 5. extinction progressive de la flamme ; 6. phase de combustion solide (oxydation du résidu carbonneux)....	38
Figure 1.12 : Courbe de HRR typique issue de la dégradation d'un échantillon de sapin de $10 \times 10 \times 2 \text{ cm}$ ($L \times l \times h$) au calorimètre à cône (50 kW.m^{-2} , piloté) ; 1. ignition ; 2. pic de HRR et combustion face avant ; 3. phase quasi-stationnaire ; 4. second pic de HRR et combustion face arrière ; 5. extinction de la flamme ; 6. oxydation du résidu carbonneux.	39
Figure 1.13 : Description du développement d'un incendie dans une pièce sans intervention extérieure ; issu des travaux de Walton et al. [80]	41
Figure 1.14 : Principe et modes d'action schématiques des intumescentiels carbonnants	45
Figure 1.15 : Structure du polyphosphate d'ammonium (APP), précurseur d'acide orthophosphorique	45
Figure 1.16 : Structure du pentaérythritol (PER).....	46
Figure 1.17 : Structure de la mélamine (MEL).....	46
Figure 1.18 : Réaction de déshydratation entre polyphosphate d'ammonium et pentaérythritol ; adapté de Friederich [102].....	47

Figure 1.19 : Produit caractéristique des réactions de condensation d'un système APP : PER ; adapté de Friederich [102]	47
Figure 1.20 : Réactions de cyclisation de Diels-Alder par déshydratation catalytique ; adapté de Negrell et Ménard [103]	48
Figure 1.21 : Structure phosphocarbonée issue de la réaction entre le polyphosphate d'ammonium et le pentaérythritol selon Bourbigot et al. [104]	48
Figure 1.22 : Dégradation thermique des principaux constituants du bois ; issu de Yang et al. [107].....	49
Figure 1.23 : Dégageant de chaleur de total (Total Heat Release – THR) ; Pine = bois vierge ; FRC = bois + revêtement intumescent ; FRP = bois imprégné ; issu de Hansen-Bruhn et Hull [111]	50
Figure 1.24 : Processus d'expansion d'un revêtement intumescent ; issu de Puri et Khanna [122]	52
Figure 1.25 : Courbes de HRR issues de la combustion de frisure de bois brute et traitée en surface par différents produits naturels ; P = phosphorylated ; adapté de Gebke et al. [129]	53
Figure 1.26 : Courbes de HRR d'essais au calorimètre à cône (35 kW.m ⁻²) de résines époxy ; AG = acide gallique ; AE = acide ellagique ; XXB = boré ; adapté de Karaseva et al. [148]	57
Figure 1.27 : Température en face arrière de plaques d'acier traitées à l'aide de peintures époxy enrichies en tanins ; nomenclature dans le texte ; issu de Silveira et al. [155]	59
Figure 1.28 : Répartition géographique de <i>Quercus suber</i> L. (2017) ; adapté de Caudullo et al. [159] ...	61
Figure 1.29 : Répartition géographique de <i>Quercus suber</i> L. en Corse (2019) adapté des travaux de Nicolai et des données du CNPF de Corse [168]	64
Figure 1.30 : Structuration du liège autour de l'arbre (gauche) ; plans et directions de structuration du liège (droite) ; adapté de Gibson et al. [171]	66
Figure 1.31 : Schéma simplifié de la structure d'une cellule de liège ; adapté de Gibson et al. [171] .	67
Figure 1.32 : Photographies des sections axiales des deux types de liège ; a. vierge ; b. reproduction...	68
Figure 1.33 : Modèle de la structure de la subérine du liège ; domaine poly-phénolique à gauche des tirets ; domaine poly-aliphatique à droite des tirets ; adapté des travaux de Gil et Moiteiro [190]	70
Figure 1.34 : Structure moléculaire de la friedéline, triterpène majoritaire du liège.....	71
Figure 1.35 : Structures chimiques des acides phénoliques majoritaires du liège : a. acide gallique ; b. acide hexahydroxydiphénique ; c. acide ellagique.....	73
Figure 1.36 : Structures chimiques des ellagitanins majoritaires du liège.....	73

Tableaux – Chapitre 1

Tableau 1.1 : Bilan carbone simplifié de différents matériaux de construction, issu des données de Trouy et Triboulot [35] et du FCBA (Etude CARBOSTOCK) [36]	27
Tableau 1.2 : Principaux paramètres d'évaluation et d'amélioration du comportement au feu du bois	42
Tableau 1.3 : Superficie des suberaies et production de liège dans le monde : chiffres issus des données *FAO 2010 et **Agro.Ges 2019 citées dans le rapport APCOR 2020 [160].....	62
Tableau 1.4 : Superficie des suberaies et production de liège en France : chiffres issus du rapport IMF de 2023 [161].	63
Tableau 1.5 : Compositions moyennes des deux types de liège selon les principales études rapportées par Pintor et al. [176]	68
Tableau 1.6 : Compositions des deux types de liège issus d'une même localisation ; adapté des données de Pereira [174].....	69
Tableau 1.7 : Principaux travaux de quantification et d'identification des composés phénoliques majoritaires du liège de reproduction	72
Tableau 1.8 : Principales études d'extraction des composés phénoliques du liège	75
Tableau 1.9 : Principales techniques d'extraction (conventionnelles et innovantes) des composés phénoliques : principe, avantages et inconvénients.....	76
Tableau 1.10 : Principales caractéristiques des composés majoritaires du liège pour leur identification et quantification par CLHP	78

1.1. Présentation du matériau bois : généralités et vulnérabilités

Le bois est un matériau naturel très largement utilisé dans une grande variété de domaines pour ses différentes propriétés, notamment mécaniques et esthétiques. L'aménagement, la construction, la papeterie et la production d'énergie sont les principales voies d'exploitation de cette ressource qui peut être qualifiée de renouvelable si elle fait l'objet d'une gestion durable appropriée. Le bois est d'ailleurs souvent considéré comme une alternative éco-responsable aux autres matériaux. En effet, dans un contexte de dérèglement climatique global, la volonté de diminuer l'impact des activités humaines sur l'environnement a mené à un accroissement de l'utilisation du bois comme matériau écologique à faible empreinte en termes d'énergie grise [17].

Le terme d'énergie grise (ou énergie intrinsèque) est un néologisme qui qualifie l'intégralité de la consommation énergétique nécessaire à l'exploitation, la transformation, la production, l'acheminement, la mise en œuvre, l'entretien et le recyclage d'un produit et elle prend donc en compte son cycle de vie [18]. Certains chiffres avancés donnent une énergie intrinsèque moyenne de 180 kWh.m⁻³ pour le bois d'œuvre et de charpente contre 500 kWh.m⁻³ pour le béton et plus de 90 000 kWh.m⁻³ pour l'acier [19]. Dans le secteur du bâtiment, l'utilisation du bois en remplacement partiel du béton ou de l'acier aurait un impact considérable sur la diminution de la consommation énergétique sous réserve d'une gestion durable de la ressource.

La notion de gestion durable, ou développement soutenable, se réfère quant à elle à la mise en place de pratiques et de stratégies visant à exploiter les ressources de manière à répondre aux besoins du marché tout en préservant les écosystèmes pour les générations futures. La gestion durable du bois n'est pas seulement une stratégie environnementale, c'est un modèle intégré qui reconnaît l'interdépendance entre les aspects écologiques, économiques et sociaux de la problématique.

Le bois demeure cependant un matériau combustible inflammable pouvant causer une augmentation du risque incendie et compromettre l'intégrité des structures qui en sont constituées, notamment par la perte de ses propriétés mécaniques (charpentes en bois) ou par sa contribution énergétique dans le développement des incendies. Le bois naturel non-traité est usuellement classé C à D par la norme *Euroclasses* EN 13501-1 [75]. L'amélioration de son comportement et de sa résistance face au feu apparaît donc comme une problématique de premier plan.

1.1.1. Structure et anatomie du bois

Le bois est un matériau naturel complexe anisotrope. Sa structure n'est pas homogène et trois principales directions de structuration sont identifiables : axiale, radiale et tangentielle (c.f. figure 1.1). La grande majorité des bois de construction sont découpés suivant la direction axiale (L) parallèle aux fibres et aux tissus vasculaires du bois. Les directions radiales et tangentielles, perpendiculaires aux fibres, sont similaires et souvent associées en directions dites « transversales ». L'orientation des fibres et des vaisseaux, ce qu'on appelle communément le fil du bois, au sein du matériau a une influence majeure sur ses propriétés mécaniques [20] mais aussi sur l'interaction avec son environnement comme lors de l'application d'un revêtement [21] [22]. Trois plans de structuration sont également identifiables et montrés en figure 1.1 adaptée des travaux de Trinh et Ligot [23].

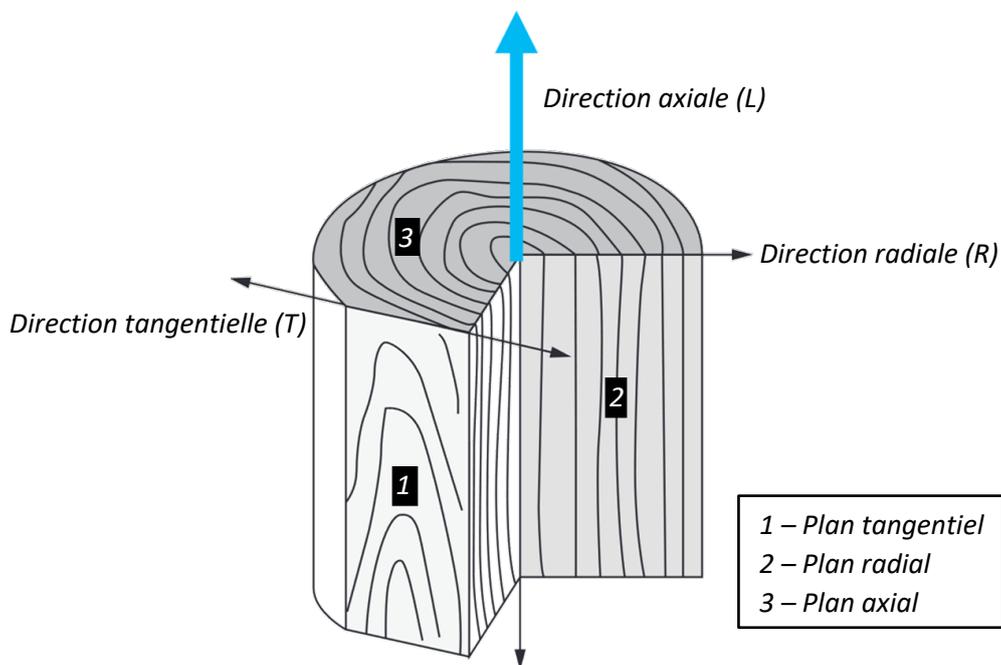


Figure 1.1 : Principales directions et plans de structuration du bois, adapté de Trinh et Ligot [23]

Il existe une grande variété de bois différents et les dénominations scientifiques ou vernaculaires sont d'autant plus nombreuses. Nous pouvons cependant faire la distinction entre bois tendres et bois durs lesquels sont produits respectivement par des arbres gymnospermes (pin, sapin, cèdre etc.) communément désignés sous le terme de « résineux » ou « conifères » ; et angiospermes (chêne, hêtre, bouleau etc.) communément désignés comme « feuillus ». Il s'agit ici de la subdivision la plus simple suivant les différentes structures de bois observées sans tenir compte des possibles variations inter-espèces qui sont, elles, moins marquées. Les bois issus des différentes espèces d'arbres sont appelés « essences » [24].

La figure 1.2 adaptée des travaux de Roignant [25] détaille la structure générique d'un tronc d'arbre. Nous y observons plusieurs tissus différents assurant des fonctions spécifiques. Le bois regroupe deux tissus parfois distincts que sont l'aubier (bois périphérique) et le duramen (bois de cœur). L'aubier est un tissu plus jeune car plus proche du cambium composé de cellules méristématiques (non-différenciées) assurant la croissance de l'individu par la production de bois vers l'intérieur du tronc. L'aubier assure la fonction de conduction de la sève brute et peut ainsi être qualifié de xylème secondaire. Le duramen, de son côté, est un bois plus mature, parfois qualifié de bois parfait. Il est composé de cellules issues de l'aubier et ayant subi progressivement le processus de duraminisation pendant lequel ces cellules meurent et sont imprégnées de diverses substances issues du métabolisme secondaire (tanins, pigments, résines). La duraminisation confère aux cellules et au duramen des propriétés de résistance biologique notamment contre les insectes xylophages et les mycètes. Le duramen assure ainsi un rôle structurel dans la croissance de l'arbre et perd sa fonction de conduction de sève brute. Chez certains arbres, il arbore une couleur plus foncée caractéristique et est donc facilement différenciable de l'aubier. Chez d'autres, comme c'est le cas du sapin blanc utilisé dans nos travaux, ils ne sont pas différenciables, ce qui n'exclue pas que le processus ait lieu. La duraminisation et la formation du bois sont des processus connus et bien décrits. C'est notamment le cas dans les travaux de Trouy-Jacquemet [26] portant sur l'anatomie du bois.

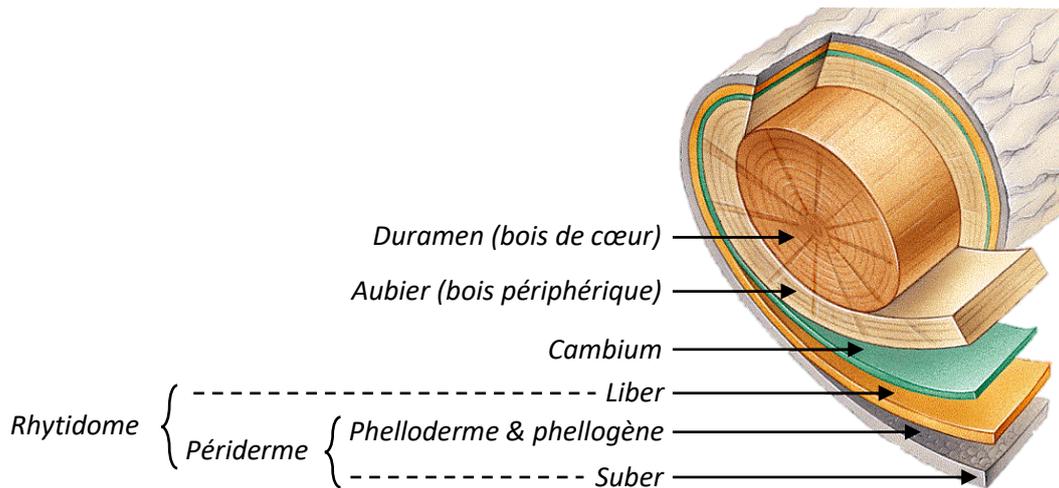


Figure 1.2 : Structure macroscopique générique d'un tronc d'arbre, adapté de Roignant [25]

Le duramen étant issu de l'aubier, ces deux tissus partagent la même structure microscopique. Il existe ici une différenciation claire entre les essences de bois résineux et de bois feuillus. Les bois résineux auxquels nous nous intéressons plus en détail sont composés principalement de trachéides et de rayons qui comptent pour respectivement 95 % et 5 % de leur volume total [27]. La figure 1.3 ci-dessous présente la structure microscopique générique d'un bois d'arbre résineux.

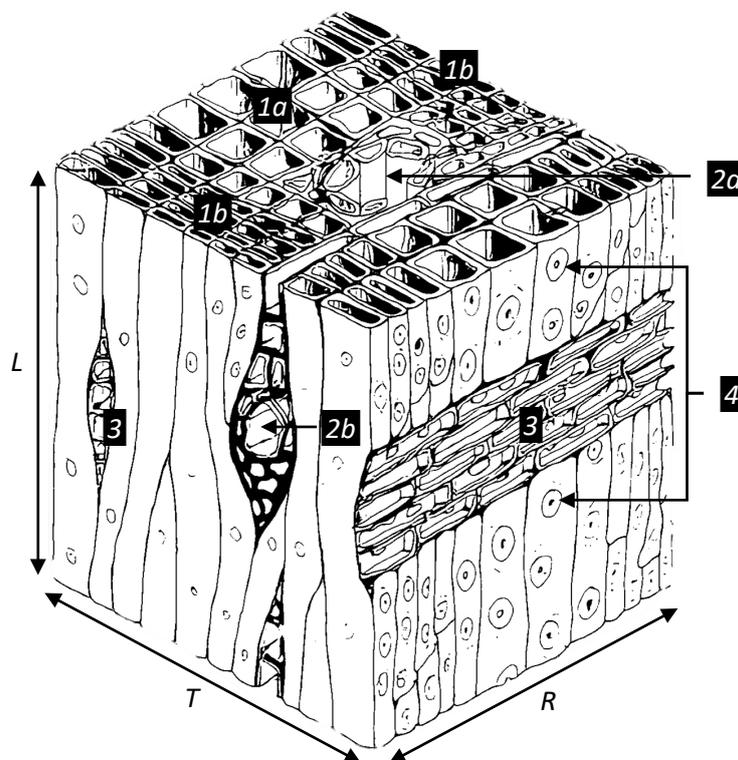


Figure 1.3 : Structure microscopique générique d'un bois résineux ; 1a. trachéides initiales (bois de printemps) ; 1b. trachéides finales (bois d'été, automne) ; 2a. canal résinifère axial ; 2b. canal résinifère radial ; 3. rayons ligneux ; 4. ponctuations aréolées ; L. direction axiale ; T. direction tangentielle ; R. direction radiale ; adapté de Guitard [28]

Les trachéides (c.f. figure 1.3 ; 1a et 1b) sont des cellules mortes lignifiées orientées dans la direction axiale du tronc et d'une longueur moyenne de 3 à 7 mm. Elles assurent un rôle de soutien mécanique et de conduction de sève brute. Le cambium ne produit pas des trachéides de forme identique tout au long de l'année. Les trachéides de printemps possèdent une section carrée ($30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$; c.f. figure 1.3 ; 1a) tandis que les trachéides d'été et d'automne possèdent une section rectangulaire ($30\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$; c.f. figure 1.3 ; 1b). Cette alternance saisonnière forme ce que l'on appelle les cernes du bois caractérisés par un changement d'aspect visuel cyclique. Les trachéides sont reliées et communiquent entre elles par des ponctuations aréolées (c.f. figure 1.3 ; 4) par lesquelles passent les nutriments et la sève. Les rayons ligneux (c.f. figure 1.3 ; 3) sont des structures orientées dans la direction radiale du tronc et sont composés de trachéides radiales et de parenchyme assurant la fonction de stockage des nutriments et de l'eau. Ils s'étendent de l'aubier jusqu'au liber (au-delà du cambium ; c.f. figure 1.2) et leur rôle est la conduction de la sève élaborée. Enfin, certains genres de résineux possèdent des canaux résinifères axiaux (c.f. figure 1.3 ; 2a) et radiaux (c.f. figure 1.3 ; 2b) assurant la sécrétion de résine et son transport. Usuellement, le genre *Abies* (sapin blanc) ne sécrète pas de résine sauf à la suite d'un traumatisme de l'arbre [29]. Toutes ces structures sont décrites avec précision et de manière extensive dans les écrits de Butterfield et Meylan [30], Kollmann et Côté [31] ainsi que Siau [32]. Les cellules des bois de gymnospermes (résineux) sont moins spécialisées que celles des bois d'angiospermes (feuillus) et leur plan ligneux est généralement plus simple. Des similarités marquées peuvent cependant être observées entre les deux clades.

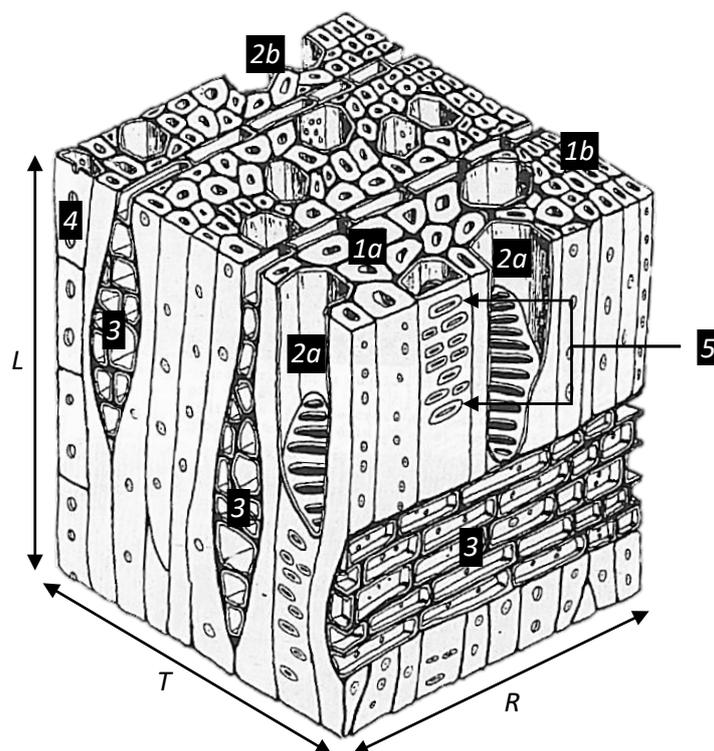


Figure 1.4 : Structure microscopique générique d'un bois de feuillus ; 1a. fibres initiales (bois de printemps) ; 1b. fibres finales (bois d'été, automne) ; 2a. vaisseaux ; 2b. vaisseaux accolés ; 3. rayons ligneux ; 4. parenchyme longitudinal ; 5. ponctuations de vaisseaux ; L. direction axiale ; T. direction tangentielle ; R. direction radiale ; adapté de Siau [32]

La structure d'un bois de feuillus est présentée en figure 1.4. La principale différence réside dans la présence de nombreux vaisseaux (c.f. figure 1.4 ; 2a et 2b) permettant la conduction de sève dans tous les tissus de la plante. Les fibres (c.f. figure 1.4 ; 1a et 1b) assurent une fonction de structuration et soutien mécanique et demeurent similaires aux trachéïdes du bois de résineux de par leurs caractéristiques et leur agencement. Les rayons ligneux sont identiques et il n'existe pas de canaux résinifères dans le bois des feuillus.

1.1.2. Composition chimique du bois : biopolymères et extractibles

Le bois étant un matériau issu du monde vivant, ce dernier se compose principalement des éléments suivants : carbone, oxygène, hydrogène et azote. L'abondance relative de ces éléments diffère d'une espèce à l'autre. Cependant, les pourcentages moyens de masse anhydre retenus sont de 50 %, 43 %, 6 % et 1 %, respectivement [33] [34].

Il est communément admis que l'intégralité du carbone fixé par les végétaux provient du CO_2 atmosphérique absorbé et métabolisé pendant la photosynthèse [35]. En conséquence, la production de bois agirait comme un puit de carbone même en tenant compte des procédés industriels liés à l'exploitation de la ressource. Le tableau 1.1 ci-dessous renseigne le bilan carbone simplifié de différents matériaux de construction selon les données issues d'un rapport d'étude réalisé par l'Institut FCBA (Institut technologique Forêt Cellulose Bois – Construction Ameublement) [36].

Tableau 1.1 : Bilan carbone simplifié de différents matériaux de construction, issu des données de Trouy et Triboulot [35] et du FCBA (Etude CARBOSTOCK) [36]

Matériau	Masse volumique (kg.m ⁻³)	Procédés de fabrication et mise en œuvre	
		Dégagement de CO ₂ (kg.m ⁻³)	Fixation de CO ₂ (kg.m ⁻³)
Acier	7200	5000	0
Béton	2300	375	0
Ciment	1600	2500	0
Bois	700	200	≈ 1000 (voir calculs)

Considérant l'équation (1.1) ci-dessous ; avec m_C la masse de carbone en kg, M_C la masse molaire de $C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$ et M_{CO_2} la masse molaire de $CO_2 = 44 \text{ g.mol}^{-1}$, nous obtenons m_{CO_2} soit la masse de CO_2 fixée par le bois pour une masse de carbone élémentaire donnée.

$$m_{CO_2} = \frac{m_C}{M_C} \times M_{CO_2} \quad (1.1)$$

Le bois étant constitué d'environ 50 % de carbone en masse, 500 kg de bois ($\approx 1 \text{ m}^3$ – moyenne des essences) contiennent 250 kg de carbone (m_C). La masse de CO_2 piégée par mètre cube de bois est donc de :

$$\frac{250}{12} \times 44 = 916,6 \text{ kg}_{(CO_2)} \cdot m_{(bois)}^{-3} \quad (1.2)$$

La production d'un mètre cube de bois de masse volumique moyenne de 500 kg.m^{-3} par une plante ligneuse nécessite donc l'absorption de près d'une tonne de CO_2 atmosphérique. En comparaison, différentes études indiquent moins de 200 kg.m^{-3} d'émissions estimées pour l'exploitation et la transformation de la ressource par l'Homme [36]. Ce déficit montre l'intérêt de l'utilisation du bois

dans une démarche de décarbonation de l'industrie, mais il reste cependant tributaire de la volonté de mettre en place des systèmes d'exploitation durables permettant le renouvellement de la ressource.

Le bois est principalement constitué de trois composants : la cellulose, les hémicelluloses et les lignines, représentant de 90 à 99 % de la masse du bois [32] [34]. Les extractibles représentent la masse restante. Comme rapporté par Le Digabel-Houllier [37], les bois de résineux sont composés respectivement de 40 à 45 % de cellulose, 7 à 14 % d'hémicelluloses et 26 à 34 % de lignines, en masse sèche.

Cellulose

La cellulose est le principal composant de la paroi cellulaire du bois à qui elle confère ses propriétés mécaniques. C'est un biopolymère polysaccharidique linéaire constitué d'un dimère de glucose : la cellobiose. Sa structure unitaire est représentée en figure 1.5. Dans le bois, son degré de polymérisation est compris entre 5 000 et 10 000 unités [37]. Un degré de polymérisation de 10 000 correspond à une chaîne d'une longueur de 5 μm [34].

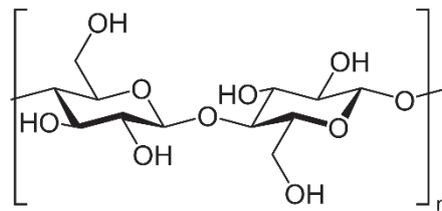
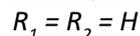


Figure 1.5 : Structure moléculaire d'un dimère de glucose (cellobiose), unité à la base de la cellulose

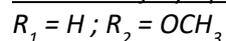
Lignines

Les lignines sont des polymères tridimensionnels phénoliques complexes [38]. Contrairement à la cellulose dont la composition monomérique est universelle (cellobiose), les lignines présentent une grande variabilité structurelle naturelle. Seuls les trois précurseurs biosynthétiques des lignines sont bien connus. Il s'agit de dérivés fonctionnalisés par des groupements hydroxyles et méthoxyles du phénylpropane : l'alcool paracoumarylique (A), l'alcool coniférylique (B) et l'alcool sinapylique (C) représentés en figure 1.6.

Alcool p-coumarylique (A)



Alcool coniférylique (B)



Alcool sinapylique (C)

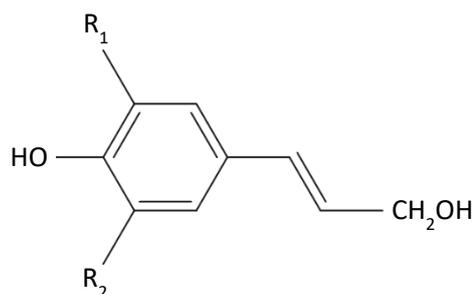
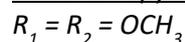


Figure 1.6 : Structures des différents monomères précurseurs des lignines

Dans les bois de résineux, l'alcool coniférylique est largement prédominant dans la biosynthèse des lignines. Chez les feuillus, les alcools coniféryliques et sinapyliques sont des précurseurs d'abondance identique. Dans les deux cas, l'alcool paracoumarylique n'est présent qu'à l'état de traces souvent inférieures à 1 % [34]. Les lignines servent comme la cellulose de soutien mécanique dans les parois cellulaires mais jouent également un rôle dans la protection du bois par leur caractère hydrophobe [37].

Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polymères construits à partir de différentes unités saccharides. Leur degré de polymérisation est plus faible que celui de la cellulose et leurs chaînes sont plus courtes et plus ramifiées. Il n'existe pas de structure chimique exacte des hémicelluloses. C'est un ensemble de polysaccharides dont la composition et la structure diffèrent significativement selon l'espèce. Nous pouvons cependant différencier les pentoses possédant une chaîne principale de sucres à 5 atomes de carbone (xylose) et les hexoses à 6 atomes de carbone (glucose). Les travaux de Scheller et Ulvskov [39] présentent les hémicelluloses de façon détaillée. Selon Trouy et Triboulot [35], les feuillus contiennent en moyenne 25 % de pentoses et 5 % d'hexoses contre 10 % de pentoses et 15 à 20 % d'hexoses chez les résineux.

Les hémicelluloses jouent un rôle fondamental dans la structuration des cellules du bois et de leurs parois. En effet, elles assurent le lien entre les deux autres composants principaux du bois avec d'une part la mise en place d'interactions de Van der Waals et de liaisons hydrogène avec la cellulose et d'autre part de liaisons covalentes avec les lignines [40] [41]. Selon Pettersen [34], le bois formé sous conditions de stress mécanique montre une plus forte proportion d'hémicelluloses en réaction à la contrainte de déformation. Cela corrobore l'hypothèse que les hémicelluloses sont fondamentales dans la structuration et la rigidité du bois.

Extractibles du bois

En dehors des trois principaux composants polymériques définis précédemment, le bois contient une proportion variable d'extractibles. Sous cette appellation sont regroupés tous les composés organiques non-liés et pouvant être extraits par contact avec un solvant neutre. Ils ne participent pas à la structuration du bois. Leur abondance en masse sèche est par ailleurs plus faible dans les bois des régions tempérées que des régions tropicales et peut varier de 1 à 20 % selon Hillis [42].

Parmi les extractibles nous trouvons principalement des composés issus du métabolisme secondaire des plantes comme des acides gras ou des sucres libres, mais également plusieurs types de molécules d'intérêt comme les alcaloïdes, les terpènes et les composés phénoliques. Ces extractibles et leurs mélanges se retrouvent parfois sous forme de cires, de résines ou d'huiles essentielles [42] [43]. Ces différentes molécules peuvent également se trouver dans d'autres tissus des plantes ligneuses que le bois, dans des proportions parfois supérieures. C'est notamment le cas dans le suber, l'écorce des plantes ligneuses (c.f. figure 1.2). Le cas du liège issu de *Quercus suber* L., le chêne-liège, est abordé plus en détail en section 1.3.3.

1.1.3. Autres propriétés du matériau bois

Outre sa structure et sa composition, le bois possède d'autres caractéristiques intrinsèques pouvant présenter une forte variabilité et ayant une influence significative sur ses propriétés mécaniques et son comportement face au feu. Parmi ces caractéristiques, les plus importantes sont la teneur en eau (ou l'humidité) et la masse volumique [44].

Le bois est un matériau hygroscopique sensible aux conditions atmosphériques de température et d'humidité relative. Sa teneur en eau varie toujours en fonction de l'atmosphère dans laquelle il se trouve et sa réponse est rapide. La figure 1.7 ci-dessous tirée des travaux de Glass et Zelinka [45] montre l'humidité moyenne à l'équilibre pour le bois en fonction de la température et de l'humidité relative de l'atmosphère. Il est important de noter que les courbes d'évolution de l'humidité en cas de sorption ou de désorption ne sont pas systématiquement identiques.

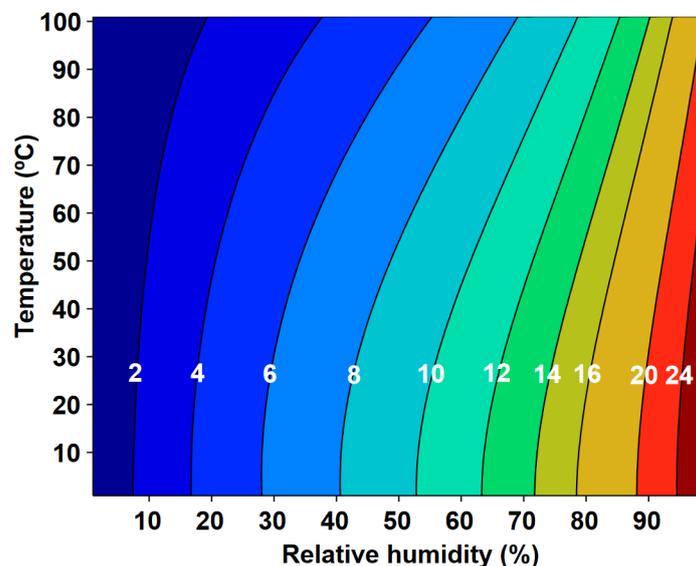


Figure 1.7 : Humidité du bois à l'équilibre en fonction de la température et de l'humidité relative de l'air, issu de Glass et Zelinka [45]

L'humidité (H , en %) d'un échantillon de bois est définie par la formule (1.3) suivante :

$$H = \frac{m - m_0}{m} \times 100 \quad (1.3)$$

Avec m la masse brute de l'échantillon et m_0 sa masse sèche.

Par ailleurs, la masse volumique du bois montre une forte variabilité selon les espèces et les essences. Cependant il est admis que les bois de résineux possèdent une masse volumique moins élevée que les bois de feuillus du fait de leurs structures respectives (c.f. section 1.1.1). Le bois de sapin blanc possède une masse volumique moyenne de 450 kg.m^{-3} [24] qui peut varier en fonction de l'individu mais également au sein d'un même arbre selon les contraintes de croissance. De nombreuses propriétés du bois sont significativement influencées par la masse volumique et l'humidité du bois. C'est notamment le cas de la résistance mécanique, de la vitesse de dégradation au feu (c.f. section 1.1.5) ou du pouvoir calorifique. Le pouvoir calorifique du bois est mesuré en J.g^{-1} et peut prendre en compte l'enthalpie de vaporisation de l'eau ou s'en affranchir. Dans le premier cas, le pouvoir calorifique est dit inférieur

(PCI) et dans l'autre il est dit supérieur (PCS) comme décrit par Janssens [46]. Pour les matériaux lignocellulosiques, le PCI varie généralement entre 16 et 20 MJ.kg⁻¹ contre 18 et 21 MJ.kg⁻¹ pour le PCS. Günther et al. [47] ont par exemple déterminé un PCI moyen pour le bois d'épicéa, apparenté au bois de sapin, de 17,2 MJ.kg⁻¹ et un PCS moyen de 18,6 MJ.kg⁻¹.

1.1.4. Ressource en bois dans le monde

A l'échelle du monde, les données de la *Food and Agriculture Organization (FAO)* dans leur rapport de 2020 [48] sur l'état de la forêt mondiale donnent une superficie d'environ 4 milliards d'hectares (soit 30 % des terres émergées). La forêt est en nette décroissance sur la période 1990 – 2020 avec une diminution d'environ 1,5 % de sa superficie mais avec toutefois une atténuation claire de la vitesse de déforestation. Cette tendance globale présente cependant des disparités selon les régions du monde. En Europe et en France par exemple, la forêt naturelle semble progresser. En parallèle, le rapport de la *FAO* de 2022 sur les données du secteur sylvicole mondial [7] indique des prédictions de croissance du marché du bois d'environ 37 % pour la période 2020 – 2050. C'est notamment le cas du secteur de la construction et du bois d'œuvre en substitution des matériaux non renouvelables. D'une manière globale le volume de bois exploité en 2020 était estimé à 4 milliards de m³ dont la moitié était destinée aux usages industriels et l'autre moitié à la filière énergie (bois de chauffage).

Selon les chiffres avancés par l'Institut National de l'Information Géographique et Forestière (IGN) dans l'Inventaire Forestier National de 2023 [49], la forêt française couvre 31 % du territoire soit 17,3 millions d'hectares. Cette surface forestière est en nette progression depuis 40 ans avec un taux d'accroissement de 0.6 % par an qui tend à s'accroître. Cette augmentation est encore plus marquée sur des territoires comme la Corse qui montrent des taux proches de 2 % par an [50]. La forêt française est majoritairement composée de peuplements de feuillus avec 67 % de la superficie contre 20 % de résineux et 13 % de peuplements mixtes. Cependant, ces ressources sont de manière générale destinées à différentes filières et applications. Le bois de feuillus est souvent préféré aux résineux dans la filière énergie du fait de son pouvoir calorifique significativement supérieur par unité de volume. Il est également apprécié pour ses qualités esthétiques dans l'ameublement ou dans la réalisation de certaines charpentes ouvragées. Les résineux, de par leur grande taille et leurs propriétés mécaniques sont en général préférés en bois d'œuvre (bois hors filières énergie et papeterie) pour la création de longues pièces de charpentes et de grandes structures. Il existe également de fortes disparités régionales concernant le volume de bois exploitable, le peuplement effectif mais également le dynamisme de la filière sylvicole. Le cas de la Corse est un exemple marquant. La région montre le plus fort taux de boisement à l'échelle nationale avec près de 68 % de la superficie boisée mais montre également le taux de prélèvement le plus bas avec moins de 0,05 m³ par hectare et par an. En comparaison, la production moyenne nationale est estimée à 3,2 m³ par hectare et par an.

Toujours selon un rapport de l'IGN de 2021 [51], les résineux représentent 65 % du stock national français de bois d'œuvre potentiel avec 750 millions de m³ exploitables contre 35 % et 400 millions de m³ pour les bois de feuillus. Le sapin blanc (*Abies alba* Mill.) représente 24 % de la ressource totale potentielle en bois de résineux en France suivi de près par l'épicéa commun (*Picea abies*) à 23 %. Cependant, il convient de rappeler que l'abondance de la ressource n'est pas automatiquement corrélée à son exploitation. En effet, concernant le bois d'œuvre effectivement prélevé sur la période 2010 – 2019, 78 % du volume total était du bois de résineux et ce chiffre reste dominé par le pin maritime, l'épicéa commun, le sapin blanc et le pin douglas avec respectivement 26 %, 24 %, 18 % et 16 % du volume total effectivement prélevé.

Le choix du sapin blanc comme bois de support pour notre étude semble cohérent compte tenu des chiffres avancés précédemment. Cette essence montre un fort potentiel du fait de son abondance sur le territoire et de son utilisation préférentielle en bois d'œuvre. Cette catégorie de bois sera destinée, après transformation, à servir notamment en menuiserie, ameublement, charpente et construction qui restent des secteurs sensibles aux problématiques de sécurité incendie. Il demeure que le bois est une ressource vulnérable face à ce risque. Son comportement au feu est bien décrit dans la littérature et nous nous proposons de l'étudier dans la section suivante.

1.1.5. Généralités sur la dégradation thermique du bois, sa combustion et vulnérabilité des structures associées

La dégradation thermique est un processus complexe issu de la réaction en chaîne de plusieurs phénomènes survenant lors de l'exposition d'un matériau à une source de chaleur. Le terme de dégradation est souvent associé à l'altération des propriétés physico-chimiques d'un matériau. Cette altération résulte en grande partie de la décomposition thermique du ou des polymères le constituant entraînant ainsi une modification irréversible de son réseau moléculaire. D'une manière générale, la décomposition thermique est causée par deux phénomènes interdépendants : la pyrolyse, agissant en phase condensée, et la combustion, se produisant en phases gazeuse et/ou condensée.

Généralités

La pyrolyse, décrite notamment dans les travaux de Witkowski et al. [52] ainsi que Torero [53], est un phénomène de décomposition thermique des matériaux en matières volatiles souvent inflammables. La pyrolyse a lieu sous l'effet d'une source de chaleur permettant une sollicitation thermique importante et maintenue du substrat. Elle est en effet caractérisée par un ensemble de réactions globalement endothermiques et nécessitant un apport conséquent et continu d'énergie pour être maintenues. Dans le cas où les conditions sont réunies, le matériau va s'échauffer progressivement jusqu'à atteindre la température de décomposition thermique de ses composants par rupture de certaines liaisons. La surface exposée de l'échantillon est la première zone affectée par le phénomène et, si l'apport énergétique le permet, la température à l'intérieur du matériau va également augmenter et mener à la formation et l'avancée d'un front de pyrolyse. La pyrolyse produit dans certains cas un résidu solide qui est également combustible, il s'agit du résidu charbonneux. C'est ce que l'on appelle communément le charbon dans le cas de matériaux lignocellulosiques comme le bois. Notons que la pyrolyse se produit exclusivement en phase condensée et dans des conditions où l'apport en oxygène est généralement faible voir nul. Torero [53] ainsi que Vagner et al. [54] rapportent tout de même que des réactions minoritaires de thermo-oxydation peuvent survenir lors de la pyrolyse. Elles sont par ailleurs principalement permises par la diffusion du dioxygène au sein du matériau, elle-même influencée par sa porosité.

Comme rapporté par Rein [55], la sollicitation thermique et l'apport d'oxygène peuvent dans certaines conditions être assez importants pour mener à une réaction de combustion. La combustion est un phénomène pouvant être décrit comme une réaction chimique d'oxydation rapide, exothermique et produisant de la lumière. Elle se produit entre un combustible, comme le résidu charbonneux ou les gaz de décomposition issus de la pyrolyse, et un comburant, généralement le dioxygène de l'air. Dans le cas du bois, la combustion peut survenir en phase solide ou en phase gazeuse. En phase solide, c'est uniquement le résidu charbonneux qui subit la réaction d'oxydation. Une incandescence est alors

observée et se propage sur la surface de l'échantillon. Ce type de combustion hétérogène est associé à un régime sous-alimenté en dioxygène et à une forte production de monoxyde de carbone (CO). La seconde forme de combustion est dite gazeuse et survient lorsque la sollicitation thermique est assez élevée pour permettre l'inflammation des gaz de pyrolyse. Des conditions de température et de mélange entre ces gaz et le dioxygène doivent être réunies pour permettre une combustion homogène. Une flamme s'installe alors sur la surface du substrat (temps d'inflammation ; t_{inf} en secondes) et y réside jusqu'à épuisement du combustible gazeux ou jusqu'à ce que la sollicitation thermique de l'environnement ne soit plus assez importante pour maintenir la décomposition (temps de résidence de la flamme ; t_{fl}). Il y a alors extinction de la flamme (temps d'extinction, t_{ext}). La combustion gazeuse est associée à un fort dégagement de CO_2 et d' H_2O lorsqu'elle est sur-ventilée. Dans le cas du bois, si l'apport d'énergie est maintenu, l'oxydation du résidu charbonneux (combustion solide) continue après l'extinction de la flamme. Notons que les deux types de combustion (solide et gazeuse) sont interdépendants et qu'une combustion gazeuse du bois permet en règle générale d'entretenir une combustion solide simultanée.

La combustion gazeuse entraîne une dégradation plus rapide du matériau que la combustion solide. Dans les deux cas cependant, ces réactions sont très dépendantes des paramètres environnementaux et notamment de la disponibilité en dioxygène (comburant), de la sollicitation thermique (énergie d'activation) et du combustible disponible. Ces trois éléments constituent ce que l'on appelle communément le triangle du feu. Lors du retrait de l'un de ces éléments, la réaction de combustion cesse.

Dégradation du bois sous l'effet d'une chauffe

Lors de l'avancée des fronts de pyrolyse du bois, trois zones sont identifiables et indiquées en figure 1.8. La zone de bois vierge (3) est protégée de l'agression thermique par une couche de résidu charbonneux (1). Entre les deux, nous observons une zone de pyrolyse (2). Le front de pyrolyse y est représenté par une flèche rouge. Il s'agit de la zone de transition entre le bois dégradé et le bois vierge.

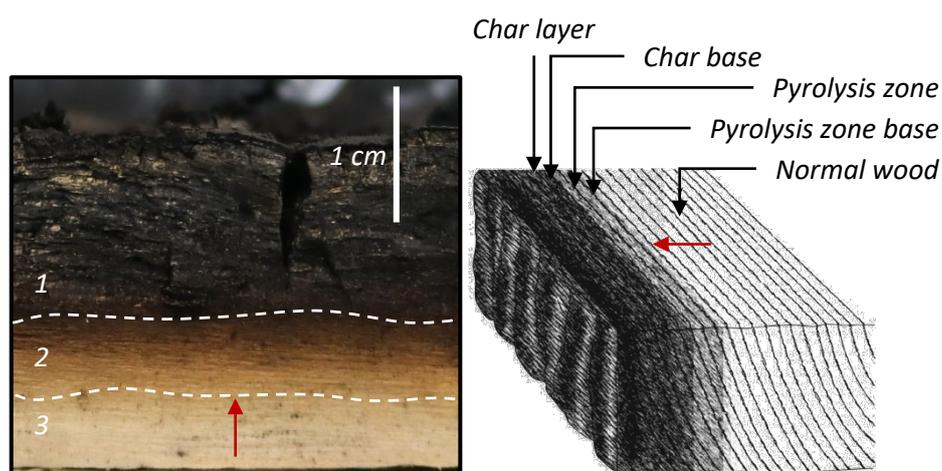


Figure 1.8 : Gauche : front de pyrolyse dans la section d'un échantillon de sapin ignifugé ($50 \text{ kW.m}^{-2} - 15 \text{ min}$) ; 1. résidu charbonneux ; 2. zone de pyrolyse ; 3. bois vierge. Droite : illustration adaptée de White [56] ; flèches rouge = front de pyrolyse.

La vitesse d'avancée du front de pyrolyse dans le bois témoigne de sa vitesse de dégradation. Cette valeur est variable selon la masse volumique du bois, sa teneur en eau, la sollicitation thermique et le temps d'exposition notamment [9] [57]. Dans le cas des bois de feuillus, la vitesse de carbonisation moyenne retenue est d'environ $0,4 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ contre $0,8 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ pour les bois de résineux. La valeur moyenne retenue pour les matériaux lignocellulosiques est de $0,65 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ [44].

Connaissant la composition et la structure du bois, nous savons que les biopolymères constituant les cellules sont étroitement liés et agencés d'une manière singulière (c.f. section 1.1.2). Cet agencement est garant de l'intégrité structurelle du matériau et de ses propriétés mécaniques. Lorsque le bois est soumis à une sollicitation thermique importante, différentes réactions chimiques ont lieu correspondant à la dégradation de ses différents composants par des réactions de dépolymérisation et de gazéification des monomères libérés. Les liaisons entre les polymères, notamment entre les hémicelluloses et les deux autres composants, la cellulose et les lignines, peuvent rapidement se rompre. Le phénomène provoque ainsi une déstructuration généralisée des parois cellulaires du bois. Les différentes étapes de cette dégradation sont décrites ci-après et ont été rapportées notamment dans les travaux de Shafizadeh [58], Atreya [59] et Browne [60].

Entre 100 et 200 °C, les principaux composants du bois ne se décomposent pas. La principale réaction observée est la déshydratation du substrat. Une production de gaz inertes est observée avec le dégagement de vapeur d'eau et de CO_2 piégés dans le bois. Une diminution irréversible de certaines propriétés de résistance mécanique peut être observée [61]. Selon White et Dietsberger [62] ce phénomène peut être dû à des réactions de dépolymérisation partielles et localisées des hémicelluloses sans perte de masse apparente.

Entre 200 et 300 °C, des éléments constitutifs du bois entament une pyrolyse notable, émettant, outre les gaz déjà cités, d'importantes quantités de CO et de goudrons. Les hémicelluloses et les lignines subissent une pyrolyse dans les intervalles de température de 200 à 300 °C et de 225 à 450 °C, respectivement [62] [60]. Bien que la majeure partie de la cellulose reste non pyrolysée, sa dégradation thermique peut survenir plus tôt en présence d'eau, d'acide ou d'oxygène. L'augmentation de la température entraîne alors une réduction supplémentaire de son degré de polymérisation.

Entre 300 et 450 °C, la dégradation thermique est marquée par une production intense de composés volatils inflammables. Ce phénomène débute avec la dépolymérisation et la dégradation marquée de la cellulose dans l'intervalle de 300 à 350 °C. Aux alentours de 300 °C, les chaînes latérales aliphatiques des lignines commencent à se détacher du noyau aromatique [59] [58]. Enfin, les liaisons carbone-carbone entre les unités structurelles des lignines sont rompues entre 370 et 400 °C [62].

Tous les composants du bois cessent leurs émissions volatiles aux alentours de 450 °C. La pyrolyse aboutit à la formation d'un résidu charbonneux représentant environ 20 à 25 % du poids sec initial [62]. Au-delà de cette température et en présence d'air, le charbon subit une dégradation supplémentaire par oxydation jusqu'à ne laisser que des cendres.

Ignition du bois et température de surface

L'ignition du bois est caractérisée par l'initialisation d'une combustion visuelle soutenue par le dégagement d'énergie. L'ignition peut être caractérisée par une incandescence ou par l'apparition d'une flamme. Dans le second cas, nous parlons d'inflammation. Il existe plusieurs modes d'inflammation que nous pouvons séparer en deux catégories : pilotée et non-pilotée. Torero [53] fournit une description détaillée du phénomène dans le *SFPE Handbook of Fire Protection* [63].

Dans le cas d'essais pilotés à haute densité de flux (50 kW.m^{-2}), à l'instar des expérimentations présentées dans ce manuscrit, l'ignition du bois est souvent caractérisée par une inflammation des gaz de pyrolyse au moyen d'une étincelle. Le pilote permet ainsi de garantir une certaine répétabilité dans la conduction des essais et dans les temps d'inflammation t_{inf} observés [64]. L'allumage des gaz de pyrolyse surviendrait lorsque la température et le mélange avec l'air sont optimaux [62]. Selon la revue de littérature de Babrauskas [65], la température de surface du bois à l'allumage lors d'essais pilotés est mesurée entre 300 et 400 °C ce qui coïncide, comme vu précédemment, à la phase de pyrolyse au plus fort dégagement de gaz inflammables. D'autres modes d'inflammation sont connus et peuvent survenir mais principalement lors d'essais non-pilotés ou lors d'essais à bas flux ou proche du flux critique d'inflammation. Le cas décrit ici est le plus simple et il s'inscrit dans le cadre de la norme ISO 5660-1 [66] en rapport aux essais de réaction au feu des matériaux à l'aide du calorimètre à cône. La norme stipule en effet que l'allumeur doit permettre un allumage répétable des gaz de pyrolyse et être placé à l'endroit où l'évolution du maximum de gaz de pyrolyse est attendue, à savoir à l'aplomb direct du centre de l'échantillon et proche de sa surface.

Le flux critique d'inflammation (piloté et non-piloté ; \dot{q}''_{cr}), le temps d'inflammation (t_{inf}) et la température d'inflammation (T_{inf}) sont les trois mesures les plus couramment utilisées pour caractériser l'allumabilité d'un matériau. Pour autant, le temps d'inflammation semble très dépendant de la sollicitation thermique de l'échantillon et diminue avec l'augmentation de l'irradiance comme l'ont montré Babrauskas et Parker [64]. Toujours selon les mêmes auteurs, le calorimètre à cône demeure un outil de choix pour réaliser de telles mesures à l'échelle du matériau mais ne peut se substituer entièrement aux essais à plus grande échelle.

Dégagement d'énergie

Le dégagement d'énergie d'un matériau lors de sa dégradation thermique est mesuré par le *Heat Release Rate (HRR)* ou taux de dégagement de chaleur et est exprimé en kW ou kW.m^{-2} [67]. C'est un paramètre crucial pour évaluer la combustibilité d'un matériau et sa contribution énergétique potentielle en cas d'incendie. Cette mesure permet aussi de comparer différents matériaux entre eux. Comme l'ont mentionné Babrauskas et Peacock [68], le *HRR* est l'une des mesures, si ce n'est la mesure clé dans la caractérisation de la réaction au feu des matériaux.

Le calorimètre à cône couplé à une mesure par déplétion en oxygène demeure le meilleur outil pour l'évaluation du *HRR* à l'échelle du matériau [69]. La technique de mesure repose sur la valeur moyenne de dégagement d'énergie des matériaux organiques qui est en moyenne de $13,1 \text{ kJ.g}^{-1}$ d'oxygène consommé [70]. Concernant les matériaux lignocellulosiques, la valeur obtenue expérimentalement par Dietenberger [71] est en moyenne de $13,23 \text{ kJ.g}^{-1}$.

Selon la nature du matériau et la forme des échantillons (thermiquement fins ou épais), plusieurs aspects de courbes de *HRR* ont été décrits dans la littérature. La figure 1.9 issue des travaux de Scharrel et Hull [72] définit 6 allures de courbes de *HRR* qui correspondent à différents comportements de combustion. Les matériaux lignocellulosiques produisent un résidu charbonneux (*charring*) et sont, dans le cas de nos travaux, thermiquement épais avec une épaisseur de 2 cm. Les profils (c) ou (d) peuvent être attendus avec un fort taux de dégagement de chaleur à l'ignition lors de la dégradation de la face exposée de l'échantillon. Cependant, comme l'ont récemment redéfini Sanned et al. [73], la dégradation des matériaux lignocellulosiques au calorimètre à cône est caractérisée par l'apparition d'un second pic de *HRR* lors de la dégradation de la face arrière de l'échantillon. Le profil (d) est alors privilégié. Ce second pic survient après une phase quasi-stationnaire (plateau) qui correspond à

l'avancée du front de pyrolyse entre la face avant et la face arrière de l'échantillon. De manière générale, Babrauskas [74] a également montré que, dans un certain domaine de sollicitation thermique, le taux de dégagement d'énergie d'un matériau augmente linéairement avec la densité de flux imposée à la surface de l'échantillon.

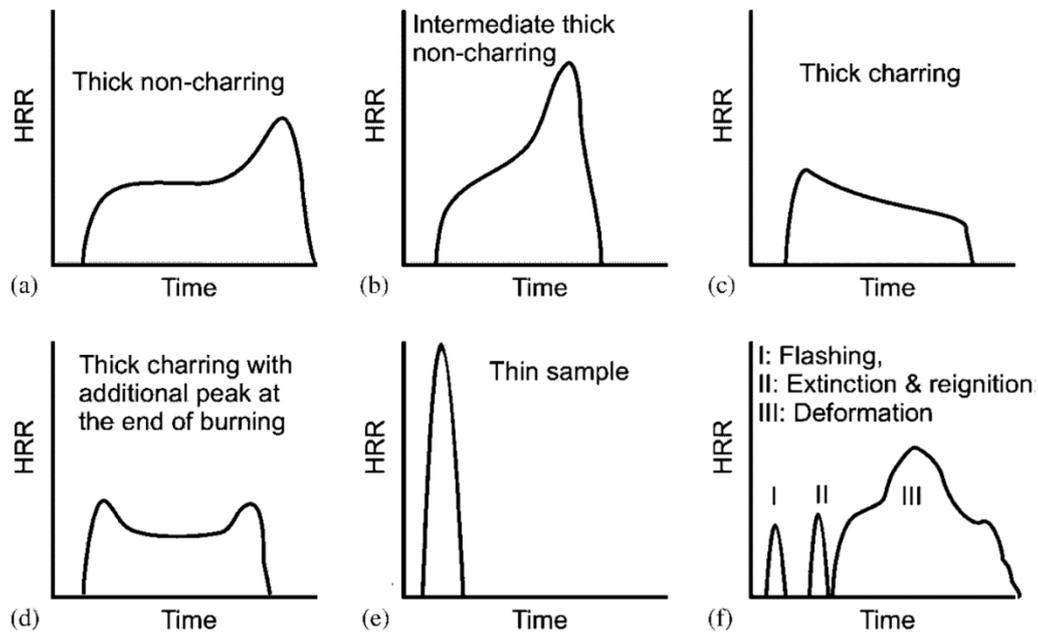


Figure 1.9 : Aspects des courbes de HRR selon les propriétés du matériau, issu de Schartel et Hull [72]

Des mesures dérivées du *HRR* peuvent présenter un certain intérêt comme le *Total Heat Release (THR)* qui est l'expression de l'intégrale de la courbe de *HRR* mais aussi le *Fire Growth Rate (FIGRA)* qui exprime la vitesse de dégagement d'énergie sur une période donnée. Ces deux grandeurs sont par exemple employées dans la norme NF EN 13501-1 [75] (Euroclasses) pour la classification de réaction au feu des éléments de construction.

Perte de masse et diminution des propriétés mécaniques

La perte de masse et l'échauffement du bois sont à la source d'une diminution de ses propriétés mécaniques comme démontré par Östman [76] et exposé par Kodur et Harmathy [77] dans leur revue sur les propriétés des matériaux de construction. La figure 1.10 ci-dessous présente par exemple l'évolution du module d'élasticité E_0 et de la résistance en compression $(\sigma_u)_0$ du bois en fonction de la température.

Le bois est néanmoins parfois considéré comme un matériau sécurisant en construction du fait que son comportement est bien connu et prédictible [78]. De plus, sa faible conductivité thermique permet de limiter l'échauffement généralisé du matériau, contrairement aux métaux. Comme observé précédemment en figure 1.8, la dégradation du bois est marquée par l'avancée d'un front de pyrolyse au-delà duquel le bois vierge garde la plupart de ses propriétés. En cas de soustraction de la source de chaleur, son avancée est ralentie et cesse. Le danger du bois de construction réside alors à la fois dans sa contribution énergétique potentielle en cas de feu développé ainsi que dans la perte de ses propriétés mécaniques en cas d'exposition prolongée et ininterrompue à un flux de chaleur.

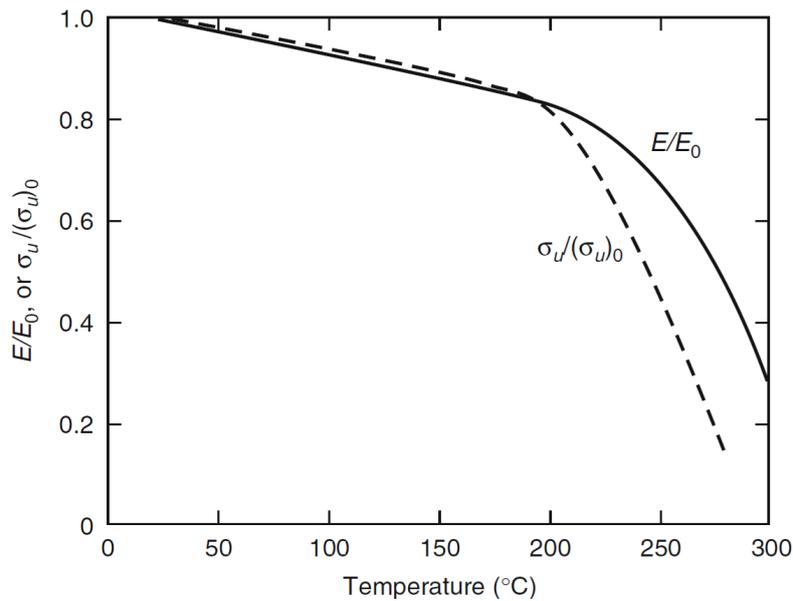


Figure 1.10 : Effet de la température sur le module d'élasticité et la résistance en compression du bois ; E_0 et $(\sigma_u)_0$ = valeurs à température ambiante ; issu de Kodur et Harmathy [77]

Les études sur la dégradation du bois et notamment les travaux de Tran et White [57] ont montré que la vitesse de perte de masse d'un échantillon augmente linéairement avec la densité de flux imposée. De manière globale, une forte corrélation apparaît entre le dégagement d'énergie d'un matériau (HRR) et la vitesse de perte de masse d'un échantillon. De même, une linéarité est observée dans l'expression de la vitesse moyenne de perte de masse en fonction de la sollicitation thermique. Dans le cas des bois de résineux, la perte de masse moyenne observée pour une irradiance de 18 kW.m^{-2} est d'environ $3,35 \text{ g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ contre $7,3 \text{ g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour une irradiance de 55 kW.m^{-2} [62]. Tran et White [57] ont également montré que ces mesures expérimentales peuvent être calculées et prédites avec précision et justesse lorsque le HRR ainsi que le pouvoir calorifique du matériau sont connus. Cette observation vient corroborer celle de Babrauskas et Peakock [68] qui affirment, comme mentionné précédemment, que le HRR (et les mesures dérivées) demeure la caractéristique la plus importante et la mesure fondatrice lors de l'évaluation du comportement au feu d'un matériau et des risques associés.

Etude de cas, dégradation du bois de sapin

La figure 1.11 ci-dessous montre en image la dégradation thermique « type » d'un échantillon de sapin brut lors d'un essai piloté au calorimètre à cône avec une irradiance de 50 kW.m^{-2} (60 mm de distance échantillon – résistance). Il convient de noter que l'essai exposé ci-après a été réalisé au sein du laboratoire Sciences pour l'Environnement et est issu des travaux de thèse décrits dans ce manuscrit. Il permet une explication visuelle des différents phénomènes usuellement observés lors de l'exposition du bois à un flux de chaleur.

La dégradation du bois implique la réaction en chaîne des différentes étapes décrites précédemment. L'image n°1 montre le bois vierge à $t = 0 \text{ s}$. L'image n°2 capturée à $t = 14 \text{ s}$ montre la production de résidu carbonneux issu de la pyrolyse, en noir sur la surface de l'échantillon. Nous y observons également un dégagement de fumée par la surface. Ce sont les gaz de pyrolyse. L'image n°3 (à $t = 15 \text{ s}$) montre l'allumage des gaz inflammables (t_{inf}). Ce phénomène survient lorsque la production est

assez importante et que la sollicitation thermique est forte. L'image n°4 (à $t = 45$ s) montre la phase de combustion gazeuse. La flamme est installée sur la surface du bois et la dégradation est rapide. Dans le cas étudié ici, cette phase de flamme (t_{fl}) a duré 905 s (15 min et 5 s). L'image n°5 (à $t = 904$ s) montre l'extinction progressive de la flamme sur le substrat. Ici, l'extinction (t_{ext}) survient par manque de dégagement de gaz de pyrolyse causé par l'épuisement du combustible et non par abaissement de la sollicitation thermique ni par manque de comburant. Enfin, l'image n°6 (à $t = 925$ s) montre la phase de combustion solide sans flamme. Le résidu charbonneux est oxydé progressivement. Si le triangle du feu n'est pas brisé, cette réaction se poursuit jusqu'à combustion totale du charbon. Ne restent alors que les cendres résiduelles dans le porte-échantillon.

Il est communément admis qu'un fort dégagement d'énergie issu de la combustion d'un matériau est caractéristique de la phase de flamme. Cependant, l'oxydation du résidu charbonneux peut ne pas être négligée, surtout dans le cas du bois. Cette phase de combustion sans flamme est en effet exothermique et contribue également au dégagement énergétique total.

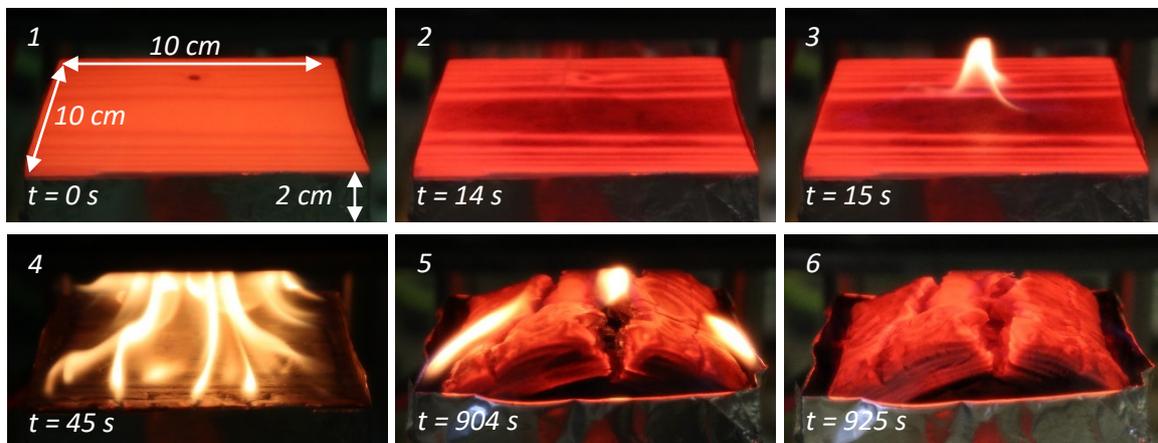


Figure 1.11 : Différentes phases de dégradation du bois de sapin lors d'un essai au calorimètre à cône (50 kW.m^{-2} , 60 mm de séparation, piloté) ; 1. bois vierge ; 2. dégagement de gaz de pyrolyse et carbonisation de la surface ; 3. allumage des gaz de pyrolyse et début de la combustion gazeuse ; 4. phase de résidence de la flamme (combustion gazeuse et solide en cours) ; 5. extinction progressive de la flamme ; 6. phase de combustion solide (oxydation du résidu charbonneux).

La courbe de HRR présentée en figure 1.12 représente le taux de dégagement de chaleur en fonction du temps lors d'un essai identique à celui décrit précédemment et illustré en figure 1.11. L'allure spécifique des matériaux thermiquement épais produisant du charbon, décrite en figure 1.9, est retrouvée. Nous remarquons la prédominance du premier pic de HRR (n°2 sur la figure 1.12) qui survient peu après l'inflammation (1) et qui correspond à la combustion de la face exposée de l'échantillon. Le plateau indiqué en 3 sur la figure 1.12 correspond à la phase quasi-stationnaire de dégradation du bois et d'avancée progressive du front de pyrolyse dans le matériau. Le second pic de HRR (4) correspond à la combustion de la face arrière de l'échantillon. Comme l'a mentionné Babrauskas [79] dans sa réponse aux travaux de Sanned et al. [73], l'intensité de ce second pic dépend principalement des conditions aux limites imposées lors de l'essai. Lors de l'épuisement du combustible et l'arrêt de production de gaz de pyrolyse, le HRR diminue significativement jusqu'à extinction de la flamme (5). S'en suit la phase d'oxydation progressive du résidu charbonneux indiquée par le numéro 6 sur la figure 1.12.

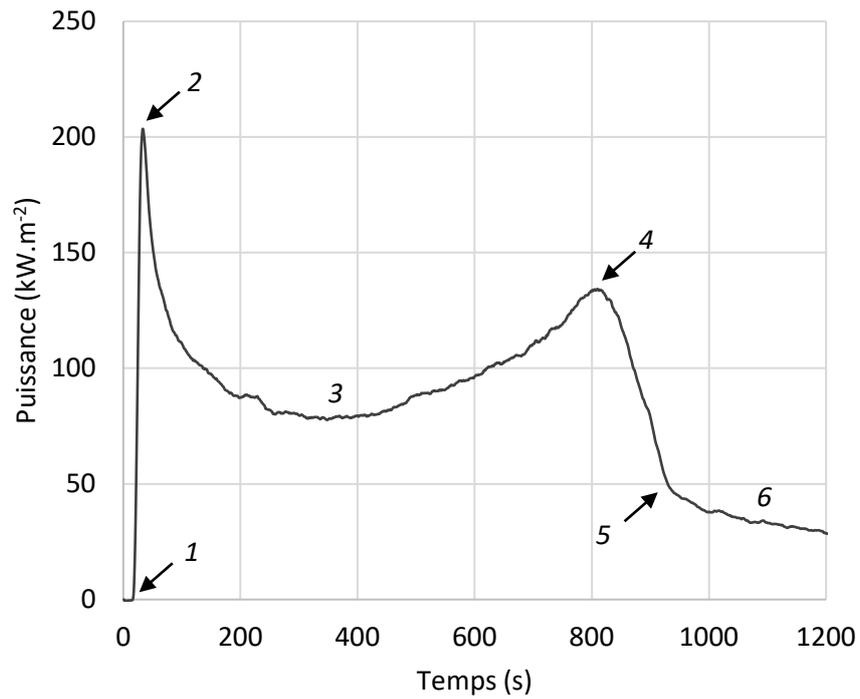


Figure 1.12 : Courbe de HRR typique issue de la dégradation d'un échantillon de sapin de $10 \times 10 \times 2$ cm ($L \times l \times h$) au calorimètre à cône (50 kW.m^{-2} , piloté) ; 1. ignition ; 2. pic de HRR et combustion face avant ; 3. phase quasi-stationnaire ; 4. second pic de HRR et combustion face arrière ; 5. extinction de la flamme ; 6. oxydation du résidu carbonneux.

1.2. Amélioration du comportement au feu du bois et ignifugation

La précédente section a montré que le bois est une ressource à fort potentiel mais qui présente des vulnérabilités certaines notamment en cas d'incendie. Face au feu, il existe deux paradigmes complémentaires que sont la protection active et la protection passive. La première regroupe l'intégralité des systèmes et des moyens mis en œuvre en cas d'incendie et impliquant une réponse ayant pour but de circonscrire le feu ou de protéger les biens et les personnes. Les *sprinklers*, extincteurs, alarmes incendie, détecteurs de fumée et même l'intervention de personnel (sapeurs-pompier, agents de sécurité) sont considérés comme des moyens de protection active contre l'incendie. La protection passive, à l'inverse, vise à empêcher la propagation du feu par la mise en place de systèmes préventifs ne nécessitant aucune intervention humaine et aucun apport d'énergie extérieur. Ce sont généralement des éléments qui portent en eux la capacité de résister au feu pendant un temps donné. Nous pouvons citer parmi ces systèmes les éléments coupe-feu qui assurent un compartimentage des bâtiments mais aussi et surtout les systèmes ignifuges appliqués aux matériaux de construction et d'aménagement. Ces derniers permettent d'apporter aux matériaux une fonction de résistance au feu pendant une certaine durée ou, à minima, d'améliorer leur comportement au feu en diminuant leur contribution énergétique dans l'incendie. Ce sont ces systèmes qui nous intéressent tout particulièrement dans le cadre des travaux rapportés dans ce manuscrit.

Cette section a pour but de fournir un état des lieux sur l'amélioration du comportement au feu des matériaux et en particulier du bois par les systèmes ignifuges. Pour cela, nous nous pencherons dans un premier temps sur les aspects généraux de l'ignifugation : les enjeux au cœur de la problématique, les mécanismes mis en œuvre et les méthodes actuellement utilisées. Dans un second temps, une revue de littérature approfondie sera proposée sur les innovations liées aux retardateurs de flammes biosourcés avec un focus tout particulier sur les composés phénoliques issus du monde végétal.

1.2.1. Enjeux de l'ignifugation

Le risque incendie se manifeste sous de nombreuses formes et dans des contextes parfois peu soupçonnés. Nous pouvons cependant différencier les incendies survenant en milieu domestique ; concernant les habitations, les transports et les établissements recevant du public (ERP) ; des incendies en milieu naturel ; concernant les feux de forêt, de maquis, et de végétation. Dans les deux cas, des biens et des populations sont systématiquement exposés au risque. L'intervention des sapeurs-pompier et personnels habilités vise ainsi à circonscrire le feu au plus vite dans le but principal de protéger et mettre en sécurité les personnes, les biens individuels et les biens collectifs. Les statistiques 2023 des Services d'Incendie et de Secours issus du Ministère de l'Intérieur [1] indiquent que le nombre d'incendies sans distinction de catégorie reste stable ces dernières années autour de 300 000 sinistres. Parmi eux, ceux impliquant des habitations ou des ERP représentent près de 80 000 interventions annuelles et sont en baisse relative depuis 10 ans grâce à la mise en place de mesures de prévention. Concernant les feux de végétation, l'année 2023 a été particulièrement sévère avec plus de 65 000 sinistres et une augmentation de 66 % par rapport à 2022.

Dans le cas des feux d'habitation en milieu semi-clos, le développement d'un incendie sans intervention extérieure mène quasi-systématiquement au phénomène de *flashover* qui correspond à l'embrasement généralisé des combustibles d'une pièce. Dans ce scénario, l'ignifugation des matériaux constitutifs des structures et des éléments d'aménagement a pour but de retarder l'apparition du phénomène en diminuant la contribution énergétique dans les phases initiales de

développement de l'incendie. Par ailleurs, l'allumabilité des matériaux représente également un aspect crucial permettant de supprimer le risque directement à la source en évitant ou décalant l'inflammation initiale d'un matériau. La figure 1.13 ci-dessous, issue des travaux de Walton et al. [80] fournit une description schématique du développement d'un incendie dans un milieu semi-clos.

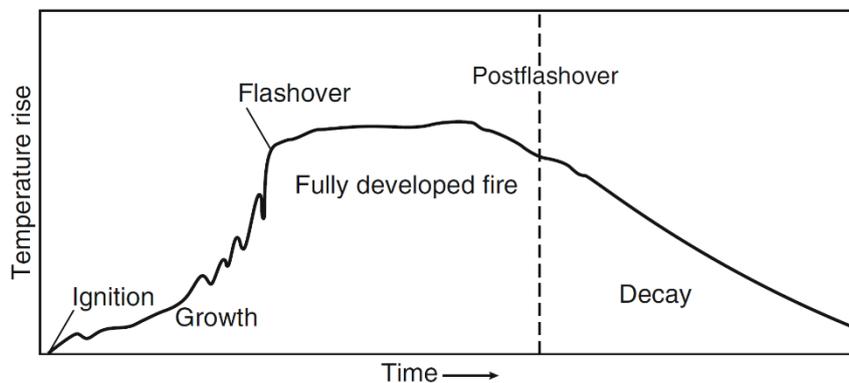


Figure 1.13 : Description du développement d'un incendie dans une pièce sans intervention extérieure ; issu des travaux de Walton et al. [80]

Cas des interfaces forêt – habitat

En cas d'incendie en milieu naturel, il existe un risque de propagation aux structures se trouvant sur le passage du feu. C'est notamment le cas aux interfaces forêt – habitat (*WUI – Wildland Urban Interface*). Ces lieux sont caractérisés par la présence de végétation plus ou moins abondante au contact direct de zones d'habitation. Des mesures sont parfois prises avec la recommandation de mise en place de zone de faible combustibilité autour des habitations. C'est notamment le cas en France avec les arrêtés de débroussaillage qui demeurent toutefois difficiles à appliquer de manière effective et systématique auprès des populations concernées par le risque. Le rapport technique 24188 [8] issu des travaux de l'*International Organization for Standardization (ISO)* fournit une revue des différentes approches de gestion du risque aux *WUI* mises en place par les différents pays. Malgré ces mesures, Suzuki et Manzello [3] indiquent que les feux de grande ampleur représenteraient une menace majeure et le caractère extrême de ces événements pourrait augmenter avec le dérèglement climatique. Les chiffres rapportés par le *Congressional Research Service* concernant les incendies en milieux naturels aux États-Unis [81] montrent une claire tendance à l'augmentation de la surface brûlée depuis 30 ans mais à une diminution du nombre d'incendies déclarés ce qui vient corroborer l'hypothèse précédente. Tyukavina et al. [82] rapportent également une augmentation de la surface de forêt brûlée dans le monde corrélée à une augmentation globale des facteurs de risque environnementaux rapportée par Jolly et al. [83] dans leur étude de 2015.

Aux *WUI*, de nombreux éléments d'aménagement et d'ornementation peuvent agir comme combustible et causer une augmentation du risque de propagation aux habitations. C'est notamment le cas des volets, ouvrants, bardages, dalles de terrasse, abris de jardin ou clôtures qui ne sont que peu ou pas réglementés quant à leur installation dans les zones à risque. Meerpoel-Pietri [84] expose dans ses travaux de thèse une étude multi échelle approfondie de la vulnérabilité d'éléments d'aménagement (dalles de terrasse – bois et thermoplastique) lors de l'exposition à un feu de végétation. Ces éléments constituent effectivement un risque et peuvent également former une ligne de continuité en combustible comme montré par Terrei et al. [85] dans leur étude sur l'inflammation

des bardages au contact de dalles de terrasse en bois. L'intérêt de l'ignifugation se dessine donc également dans ce contexte singulier et ce afin de diminuer la combustibilité de ces éléments et des matériaux les constituants.

Cas spécifique du bois

Le bois est un matériau abondamment utilisé à la fois dans les éléments d'aménagement d'intérieur mais également dans les éléments cités précédemment et présents aux WUI. Comme exposé en section 1.1.4, cette utilisation a de fortes chances d'augmenter dans les prochaines années. Les enjeux liés à l'ignifugation du bois découlent de son comportement au feu et des paramètres y étant liés qui ont été exposés en section 1.1.5. Ainsi, le développement de solutions ignifuges doit permettre d'améliorer un ou plusieurs de ces aspects (paramètre – unité) :

- Décaler l'inflammation du bois dans le temps ($t_{inf} - s$) ;
- Augmenter le flux critique d'inflammation du matériau ($\dot{q}''_{cr} - kW.m^{-2}$)
- Réduire le temps de résidence des flammes ($t_{fl} - s$) ;
- Réduire le dégagement d'énergie lors de la dégradation thermique et notamment le pic de dégagement de chaleur ($PHRR - kW.m^{-2}$) ou décaler le temps auquel il survient ($t_{PHRR} - s$) ;
- Diminuer le dégagement total d'énergie ($THR - J$) sur la phase de flamme ou sur une période donnée ;
- Diminuer l'indice de taux de croissance du feu, appelé FIGRA ($kW.s^{-1}$) ;
- Réduire le taux de carbonisation et l'avancée du front de pyrolyse constatée à un temps donné après l'exposition à un flux de chaleur ($L_{pyr} - cm$) ;
- Réduire la vitesse de perte de masse ($MLR - g.s^{-1}$) et augmenter la masse résiduelle après la combustion ou après un temps d'exposition donné ($m_f - g$ ou %).

Ces paramètres, parfois interdépendants, sont synthétisés dans le tableau 1.2 ci-dessous et regroupés sous différents aspects du comportement au feu du bois : l'allumabilité, la combustibilité et la consumabilité. Schartel et Hull [72] fournissent une revue détaillée pour le développement de matériaux ignifugés guidé par l'interprétation des données issues du calorimètre à cône dans leurs travaux de 2007. Antérieurement, Östman et Tsantaridis [86] mènent en 1995 des travaux fondateurs sur la comparaison du comportement au feu de bois vierge et ignifugé.

Tableau 1.2 : Principaux paramètres d'évaluation et d'amélioration du comportement au feu du bois

Aspects	Description	Paramètre	Symbole	Unité
Allumabilité	<i>Propension d'un matériau à s'enflammer</i>	<i>Temps d'inflammation</i>	t_{inf}	s
		<i>Flux critique d'inflammation</i>	\dot{q}''_{cr}	$kW.m^{-2}$
Combustibilité	<i>Intensité et durée du dégagement d'énergie et de la combustion</i>	<i>Temps de résidence des flammes</i>	t_{fl}	s
		<i>Pic de dégagement de chaleur</i>	PHRR	$kW.m^{-2}$
		<i>Temps d'arrivée du PHRR</i>	t_{PHRR}	s
		<i>Dégagement total d'énergie</i>	THR	J
		<i>Vitesse de croissance du feu</i>	FIGRA	$kW.s^{-1}$
Consumabilité	<i>Taux de dégradation du matériau</i>	<i>Vitesse de perte de masse</i>	MLR	$g.s^{-1}$
		<i>Masse résiduelle finale</i>	m_f	g ou %
		<i>Avancée du front de pyrolyse</i>	L_{pyr}	cm

Aspects économiques et environnementaux des retardateurs de flammes

Selon le rapport 2023 de *Grand View Research* [87], le marché mondial des retardateurs de flamme représenterait une valeur marchande estimée à 9 milliards de dollars. Les prévisions de croissance pour le secteur sont optimistes et prévoient une hausse de la demande annuelle de 7 à 8 % sur la période 2023 – 2030. Trois grands secteurs se partagent la majorité de la consommation de retardateurs de flammes à savoir l'industrie des produits électriques et électroniques (E&E) (50 %), le secteur de la construction et du bâtiment (30 %) et le secteur des transports (10 %). Les accidents électriques représentent par ailleurs la première source d'incendies domestiques dans le monde ce qui vient justifier la part prédominante du secteur des E&E.

Le secteur des retardateurs de flammes (RF) peut également être subdivisé en fonction du type de produits utilisés. Dans ce cas, les chiffres rapportés par *IHS Consulting* en 2020 [88] indiquent une forte prédominance des hydroxydes d'aluminium et de magnésium comme produit RF (40 %) suivi par les composés halogénés issus de la chimie du chlore et du brome (20 %) et des organophosphorés (20 %). La forte prédominance des hydroxydes est notamment causée par leur utilisation dans certains produits plastiques qui nécessite un apport conséquent en masse (jusqu'à 50 %). D'autre part, les organophosphorés ont connu une forte augmentation dans leur utilisation ces dernières années du fait de la classification des halogénés comme substances dangereuses et cancérigènes par différents organismes de régulation. Sühning et al. [89] rapportent par exemple des résultats préoccupants sur la bioaccumulation de polybromobiphényles chez certains organismes marins.

Selon le rapport d'étape pour l'évaluation de la toxicité des RF bromés réalisé par l'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) en 2014 [90], nous pouvons citer les réglementations suivantes :

- Directive *RoHS* 3 (EU 2015/863) tenant à la restriction de l'utilisation de substances dangereuses dans les E&E → restriction des polybromobiphényles notamment ;
- Convention de Stockholm et règlement européen EC 850/2004 concernant la limitation de la pollution aux polluants organiques persistants → interdiction des polychlorobiphényles ;
- Règlement *REACH* portant sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques → prévision de substitution et restriction de composés bromés.

Dans ce contexte réglementaire et sanitaire tendu, la recherche d'alternatives pour l'ignifugation des matériaux a permis la résurgence de produits plus respectueux de l'environnement et de la santé humaine.

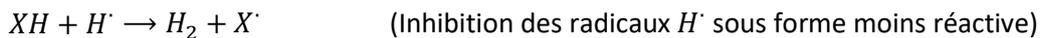
1.2.2. Mécanismes et méthodes d'ignifugation

En fonction de leur nature, les retardateurs de flammes peuvent agir en phase condensée (solide) et/ou en phase gazeuse en mettant en œuvre des mécanismes chimiques et/ou physiques qui vont interférer avec le processus de combustion du matériau [91]. En phase condensée, le retardateur de flamme limitera la décomposition thermique du matériau tandis qu'en phase gazeuse, il agira sur la flamme afin de diminuer son intensité. D'une manière générale, quatre principaux mécanismes peuvent être décrits [54].

En phase gazeuse tout d'abord, deux modes d'action sont connus :

- Inhibition de flamme par une action antiradicalaire ;

Ce mode est basé sur le piégeage des radicaux libre, notamment $HO\cdot$ et $H\cdot$, se formant lors de la combustion du matériau [92]. Ces derniers sont hautement réactifs et leur neutralisation va avoir un effet inhibiteur sur la flamme. Comme exposé dans la revue de Laoutid et al. [93], les réactions simplifiées observées sont les suivantes avec RX le retardateur de flamme et $R'H$ le combustible :



Les RF bromés, parmi lesquels nous pouvons citer les polybromobiphényles, polybromobiphényléthers et l'hexabromocyclodécane, agissent principalement par ce mécanisme. Ils libèrent en effet rapidement des radicaux $Br\cdot$ par rupture des liaisons carbone-brome. Notons également que certains composés phosphorés peuvent agir de la même manière avec la libération de radicaux $PO\cdot$ et $HPO\cdot$.

- Dilution des gaz inflammables ;

Ce mode d'action physique repose sur la libération de gaz inertes lors de la décomposition du RF (H_2O ; CO_2 notamment). Ces composés vont diluer les gaz inflammables issus de la pyrolyse et entraver les réactions d'oxydation en phase gazeuse en diminuant la pénétration du dioxygène et des radicaux $OH\cdot$ vers la surface du combustible. Les RF azotés comme la mélamine sont connus pour mettre en œuvre ce mécanisme en plus de produire des réactions de décomposition endothermiques qui peuvent également agir en phase condensée. Ces composés azotés sont surtout utilisés comme agents de synergie dans des formulations RF.

Les deux autres modes d'action majoritaires vont principalement agir en phase condensée. Nous pouvons ainsi décrire :

- Diminution de la température du substrat ;

Ce mécanisme physique est basé sur la décomposition endothermique des produits ignifuges ce qui va perturber l'équilibre thermique de la combustion. Le système absorbe ainsi de l'énergie et le matériau s'échauffe moins rapidement. Les hydroxydes métalliques comme les hydroxydes d'aluminium et de magnésium [$Al(OH)_3$; $Mg(OH)_2$] mettent par exemple à profit leur enthalpie de décomposition positive



Nous remarquons que la décomposition de ce dernier engendre une libération d'eau en grande quantité ce qui permet d'agir également en phase gazeuse par effet de dilution.

- Développer un effet barrière – intumescence.

Le dernier des principaux mécanismes d'ignifugation repose sur la protection du substrat par la formation d'une couche protectrice en surface du matériau. Cette dernière va diminuer l'apport d'énergie thermique vers le combustible, entraver le transport du dioxygène vers le matériau et limiter le dégagement de gaz de pyrolyse inflammables. Selon la nature chimique du système RF, la couche

protectrice qui se formera lors de sa décomposition sera de nature chimique différente. Ce phénomène de gonflement à la chaleur est appelé intumescence.

Nous pouvons citer les composés borés comme le borate de zinc ($nZnO \cdot nB_2O_3 \cdot nH_2O$) qui produisent majoritairement une barrière vitrifiée cohésive qui empêche les échanges gazeux. Ce mécanisme demeure cependant peu mis à profit dans l'industrie des retardateurs de flammes et un second mode s'impose comme le plus étudié et le plus utilisé : le charbonnement.

Le développement d'une couche intumescence par effet de charbonnement est un processus connu et bien décrit. Ce mode d'ignifugation repose sur un effet synergique menant à la formation d'une couche charbonnée épaisse à caractère alvéolaire et de faible conductivité thermique. Le mode d'action physique majoritaire des intumescents de ce type est la limitation des transferts de chaleur et du transport d'oxygène vers le substrat comme indiqué en figure 1.14 ci-dessous.

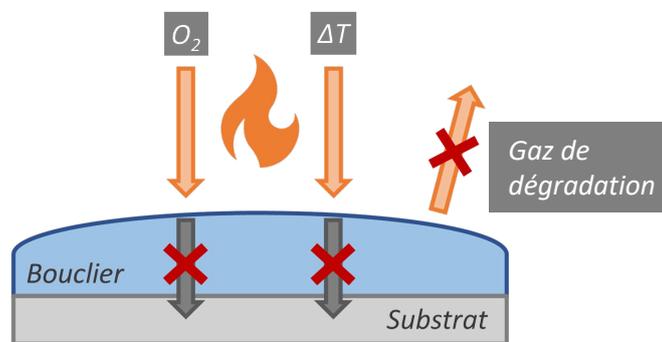


Figure 1.14 : Principe et modes d'action schématiques des intumescents charbonnants

Les composés phosphorés tels que le polyphosphate d'ammonium (c.f. figure 1.15) sont connus pour favoriser la production de charbon et sont d'ailleurs les composés les plus utilisés dans ce domaine. Pour la majorité d'entre eux, leur mécanisme d'action repose sur la libération d'acide orthophosphorique qui peut réagir avec le substrat, notamment par déshydratation catalytique, et conduire à la formation d'un réseau phosphocarboné plus stable face à la sollicitation thermique. Ce mécanisme est d'autant plus efficace sur les matériaux à fort taux d'oxygène et riches fonctions hydroxyles réactives (cellulose, polyesters etc.) [54].

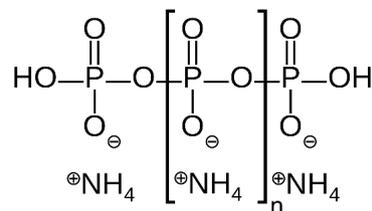


Figure 1.15 : Structure du polyphosphate d'ammonium (APP), précurseur d'acide orthophosphorique

1.2.3. Systèmes intumescentés : mécanismes et application au bois

L'approche la plus répandue pour la mise en œuvre d'effets barrière par charbonnement consiste à développer des formulations intumescentes portant directement en elles la capacité à former une couche de protection sans dépendre de la dégradation du substrat à protéger. Il est communément admis que ces systèmes intumescentés doivent intégrer trois éléments indispensables à savoir :

- Un précurseur d'acide inorganique ;

Les composés phosphorés décrits précédemment sont les plus utilisés comme source d'acide dans les formulations intumescentes bien que d'autres familles chimiques puissent montrer les mêmes capacités de libération d'acide inorganique. Les composés précurseurs d'acide borique et sulfurique peuvent par exemple être employés [91]. Dans le cas du polyphosphate d'ammonium, sa décomposition libère de l'ammoniac globalement inerte ce qui représente un intérêt supplémentaire pour la dilution des gaz inflammables.

- Une source de carbone riche en fonctions hydroxyles ;

La réaction d'intumescence repose sur la déshydratation par la perte de fonctions hydroxyles et la condensation d'un composé avec l'acide inorganique libéré (usuellement de l'acide orthophosphorique). Ce composé constitue ainsi le squelette de la couche charbonnée formée et doit donc être riche en carbone. Pour être intéressant, il doit également disposer de nombreux sites hydroxyles réactifs. Le pentaérythritol (c.f. figure 1.16) est le composé standard actuellement utilisé comme référence dans les formulations intumescentes. Cependant, de nombreuses alternatives biosourcées peuvent venir le remplacer comme les carbohydrates (amidon, sucres) et les phénols [13].



Figure 1.16 : Structure du pentaérythritol (PER)

- Un agent d'expansion libérant des gaz inertes.

Le dernier composant d'une formulation intumescence est un agent moussant ou gonflant qui doit assurer la libération de gaz inertes permettant la formation d'une couche charbonnée alvéolaire et poreuse. La porosité de cette couche permettrait en théorie d'en augmenter le pouvoir isolant. La mélamine, montrée en figure 1.17, est souvent considérée comme le composé standard de référence dans la littérature.

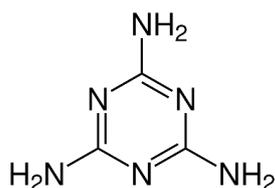


Figure 1.17 : Structure de la mélamine (MEL)

Cependant, ce composé fait actuellement l'objet de controverses et a été classé en 2023 comme agent potentiellement cancérigène (type 2) par le règlement européen *CLP* et comme substance extrêmement préoccupante par le règlement *REACH*. D'autres composés peu ou non toxiques peuvent montrer un comportement similaire et constituer ainsi une alternative à la mélamine comme la dicyandiamide, la guanidine et les acides aminés. Dans une formulation impliquant la simple addition des composés entre eux, le remplacement de l'agent gonflant ne semble pas représenter un défi majeur.

Une formulation contenant ces trois éléments est communément appelée formulation « ternaire » intumescence. Comme démontré par Xia et al. [94], le ratio entre le précurseur d'acide et la source de carbone est un paramètre crucial dans le développement de la couche intumescence. Leurs résultats rapportent ainsi un taux de carbonnement maximal pour un ratio de 2 : 1 (APP : PER) en masse. Delobel et al. [95] dans leur étude fondatrice de 1993 rapportent une efficacité maximale du système APP : PER appliqué au polypropylène pour un ratio de 3 : 1 en masse. Ce ratio est le plus couramment utilisé dans la littérature, notamment par Camino et al. [96], Coimbra et al. [97] ou encore Mariappan et al. [98].

Mécanismes d'intumescence

Le phénomène d'intumescence entre le pentaérythritol et le polyphosphate d'ammonium a été extensivement décrit dans les travaux de Camino et al. [99] [100] [101] et sert de base de compréhension des mécanismes à l'œuvre dans de telles formulations. Leurs observations ont permis de déterminer que la première étape réactionnelle entre le précurseur d'acide et la source de carbone libre de l'eau sous forme gazeuse autour de 210 °C. Cette réaction engendre la formation d'esters de phosphate selon la réaction « type » suivante :

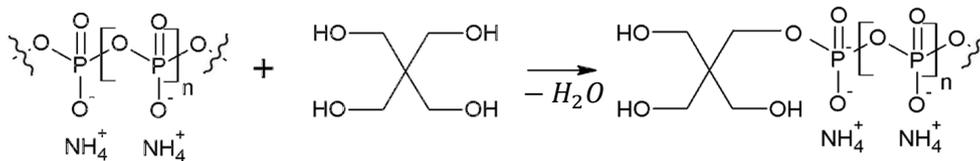


Figure 1.18 : Réaction de déshydratation entre le polyphosphate d'ammonium et pentaérythritol ; adapté de Friederich [102]

La condensation se poursuivrait ensuite avec une seconde déshydratation et la libération d'ammoniac gazeux par le polyphosphate. Cette réaction permettrait la formation d'un réseau polycyclique phosphocarboné caractérisé par des fonctions de type lactones comme indiqué en figure 1.19.

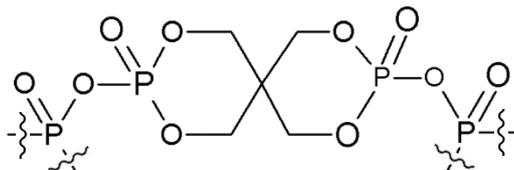


Figure 1.19 : Produit caractéristique des réactions de condensation d'un système APP : PER ; adapté de Friederich [102]

Selon Negrell et Ménard [103], la reformation de l'acide orthophosphorique suite à la réaction de déshydratation peut mener à la formation d'alcènes et ainsi permettre des réactions de cyclisation de type Diels – Alder . Ce modèle réactionnel est exposé schématiquement en figure 1.20 et est adapté des travaux cités précédemment. Ces multiples réarrangements peuvent être à la source de la formation d'un réseau carbonneux aromatique complexe.

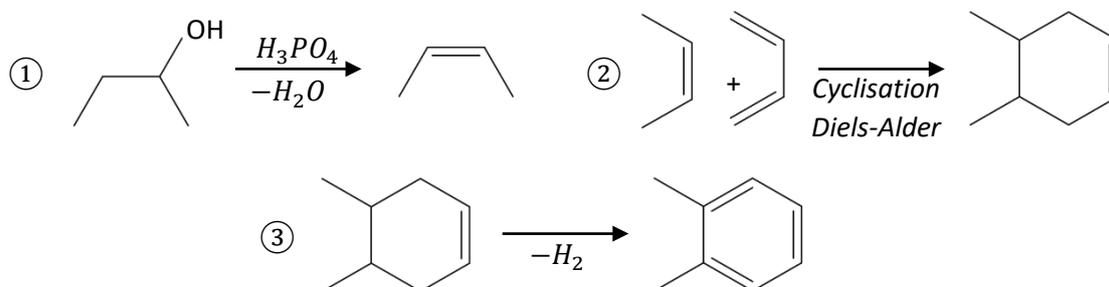


Figure 1.20 : Réactions de cyclisation de Diels-Alder par déshydratation catalytique ; adapté de Negrell et Ménard [103]

Une autre étude mécanistique menée par Bourbigot et al. [104] mettant en œuvre la RMN du solide et la spectroscopie Raman a permis de mettre en évidence la formation à haute température d'un réseau poly-aromatique complexe. Ces structures sont caractérisées par des ponts phosphohydrocarbonés caractéristiques de type $R'O - [POOH] - OR$ montrés en figure 1.21. Ils notent également dans leurs observations une augmentation du taux d'aromaticité avec l'augmentation de la température. L'hypothèse de réactions radicalaires permettant la constitution du réseau poly-aromatique est également évoquée.

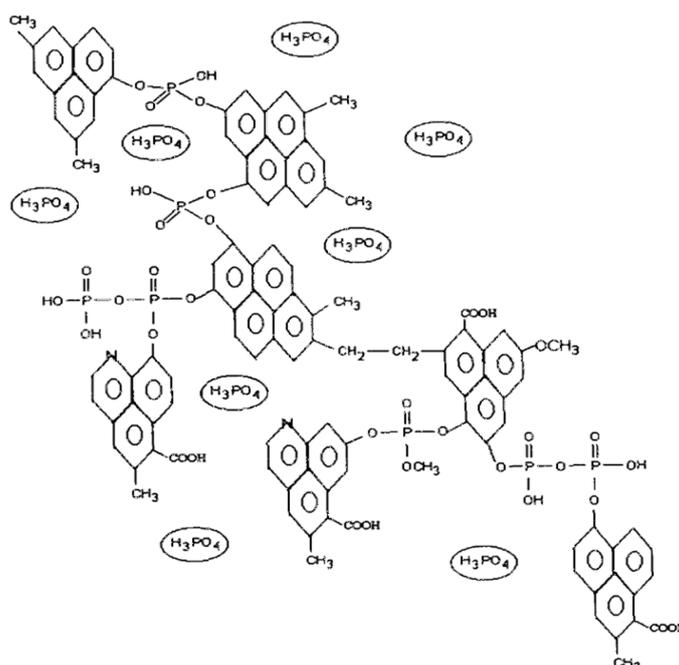


Figure 1.21 : Structure phosphocarbonée issue de la réaction entre le polyphosphate d'ammonium et le pentaérythritol selon Bourbigot et al. [104]

Les mécanismes d'intumescence sont complexes et dépendent grandement de la matrice ou du substrat avec lequel le système va évoluer. Si les réactions à la base de leur efficacité sont connues et décrites (libération d'acide et déshydratation catalytique notamment), les produits issus de ces mécanismes demeurent difficiles à analyser. Certaines fonctions et liaisons singulières sont toutefois observées dans la plupart des études de cas et des voies mécanistiques décrites. C'est notamment le cas des liaisons $P - O - C$, décrites notamment par Duquesne et al. [105] ainsi que Levchik et al. [106], qui par l'observation de bandes caractéristiques, peuvent indiquer la formation des structures associées.

Méthodes d'ignifugation du bois par des systèmes intumescents

Le bois est un matériau qui possède une propension naturelle au charbonnement. Cette capacité découle notamment de sa forte teneur en lignines. Les lignines sont des polymères phénoliques complexes qui montrent en effet une dégradation thermique lente et une forte capacité à produire du résidu charbonneux. Yang et al. [107] ont par exemple montré que les lignines présentaient un taux de résidu charbonneux de près de 50 % à 900 °C sous atmosphère inerte (c.f. figure 1.22).

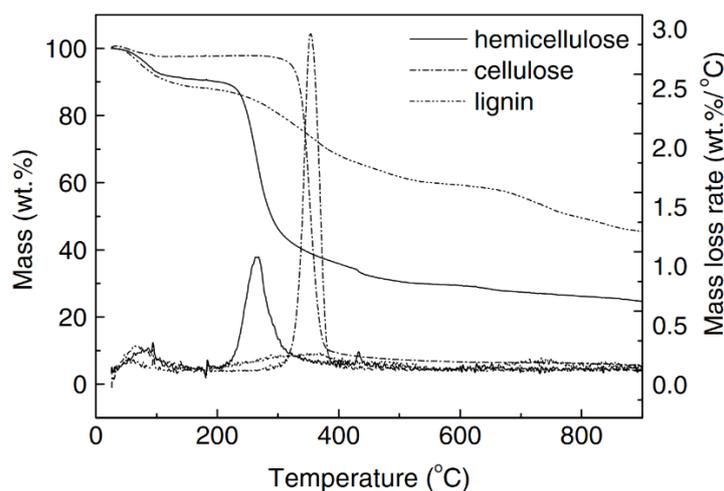


Figure 1.22 : Dégradation thermique des principaux constituants du bois ; issu de Yang et al. [107]

Les principales techniques d'ignifugation du bois reposent ainsi sur des systèmes tirant profit de ce charbonnement naturel comme les intumescents [108]. Il existe deux grandes méthodes de traitement du bois à l'aide de systèmes ou de composés ignifuges :

- Imprégnation de composés ignifuges sous vide ;

L'imprégnation sous vide est une technique particulièrement appréciée pour les pièces de charpente. Elle consiste à infuser le bois en profondeur en faisant pénétrer les composés à l'intérieur du matériau. Le bois est ainsi immergé dans une solution ignifuge et est traité à l'autoclave par plusieurs cycles de vide poussé. Ce procédé permet de chasser l'air contenu dans les cellules creuses du bois forçant le liquide à pénétrer à l'intérieur ce qui limite le lessivage et place l'agent ignifuge directement au contact des polymères thermosensibles du matériau. Les sels inorganiques de phosphate d'ammonium simples ou de borate de sodium sont préférés pour cette application du fait de leur bonne solubilité et de leur poids moléculaire faible leur assurant un bon transport dans le bois [109].

L'imprégnation demeure cependant difficile à mettre en œuvre. Son intégration nécessite un appareillage complexe et une restructuration des chaînes de production en amont de la distribution. De plus, certaines études comme celle de Levan et Winandy [110] soulèvent la problématique de l'altération des propriétés mécaniques du bois traité en profondeur.

- Application d'un revêtement intumescent en surface.

L'intégration des formulations intumescentes dans un revêtement de surface est une approche très répandue dans l'industrie et représente le champ d'application le plus vaste et le plus ancien de ces systèmes. Ce procédé permet de protéger le substrat en développant un effet barrière avant la décomposition du matériau et repose ainsi sur l'intégration d'une formulation intumescente ternaire (précurseur d'acide, source de carbone, agent gonflant) dans une peinture ou un vernis. Les revêtements de surface présentent l'intérêt de localiser la protection là où l'analyse des risques met en évidence le plus haut potentiel d'inflammation.

Hansen-Bruhn et Hull [111] proposent dans leur étude de 2023 une comparaison du comportement au feu de bois de pin imprégné d'une solution de phosphate d'ammonium et de bois de pin traité par un revêtement de surface intumescent, tous deux issus du commerce. La figure 1.23 issue de ces travaux, représente le dégagement de chaleur total au cours du temps et permet d'identifier une amélioration claire du comportement au feu du bois dans les deux cas notamment par diminution de la contribution énergétique mais aussi par un décalage du temps d'allumage. Le revêtement (FRC) semble fournir des résultats plus répétables et décale légèrement le temps d'allumage par rapport à l'imprégnation (FRP).

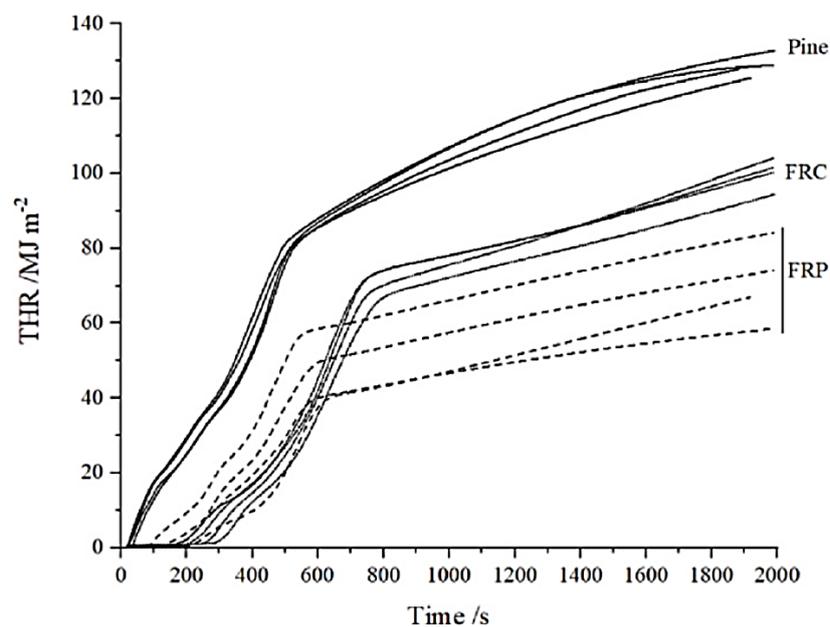


Figure 1.23 : Dégagement de chaleur de total (Total Heat Release – THR) ; Pine = bois vierge ; FRC = bois + revêtement intumescent ; FRP = bois imprégné ; issu de Hansen-Bruhn et Hull [111]

D'autres technologies innovantes sont actuellement explorées dans l'ignifugation du bois. C'est notamment le cas de l'utilisation de complexes poly-électrolytes et du traitement par plasma pour faciliter et améliorer les processus de traitement et d'ignifugation du bois. Les travaux de Soula et al. [112] [113] en fournissent un exemple détaillé.

Focus sur les revêtements de surface intumescents

Les peintures intumescentes trouvent leurs applications principales dans l'ignifugation du bois et des métaux notamment dans le secteur du bâtiment. En dehors des technologies émergentes, il existe deux grandes familles de revêtements dont le principe repose sur l'incorporation de charges dans un mélange liant – solvant : les peintures en phase aqueuse (à base d'eau) et les peintures en phase solvantée (solvants organiques). Les dernières constituent un segment en perte de vitesse ces dernières années à cause de la toxicité des solvants souvent issus de la pétrochimie utilisés dans leur formulation. Les systèmes à base d'eau voient au contraire leur utilisation augmenter fortement du fait de leur impact environnemental réduit. Or, le choix du solvant conditionne systématiquement le choix du liant qui sera adopté lors de la formulation.

Ce que l'on appelle liant dans une formulation est usuellement un prépolymère ou un copolymère qui une fois appliqué sur le substrat constituera la matrice solide qui fera l'interface entre les autres constituants. Dans le cas des peintures intumescentes, le liant doit assurer la cohésion et la rétention des différents éléments de la formulation intumescents intégrés dans le système. Il joue ainsi un rôle capital dans la libération des éléments actifs et l'initialisation de la réaction d'intumescence. On considère notamment que le liant doit amorcer une transition vers un état plus visqueux à une température légèrement en deçà de la température de première condensation entre le précurseur d'acide et la source de carbone. Nous pouvons noter que le liant peut également dans certains cas participer à la réaction d'intumescence comme source de carbone. Les liants utilisables en phase aqueuse et applicables aux revêtements intumescents les plus courants sont les polymères et copolymères acryliques et vinyliques. Bien que souvent sensibles au lessivage et à l'hydrolyse, certains copolymères montrent de bonnes propriétés de résistance aux agressions extérieures. C'est notamment le cas des copolymères d'acétate de vinyle et de versatate de vinyle.

Par ailleurs, la teneur en liant dans une formulation RF intumescents, usuellement exprimé en masse sèche, constitue un point important pour garantir l'efficacité du système. Les valeurs typiques retenues sont de l'ordre de 20 à 30 % en masse sèche pour un ratio entre liant et charges incorporées de 1 : 4 à 1 : 2. Ces chiffres sont notamment mentionnés dans les brevets déposés par Peskens [114] ainsi que Hahn et Vandersall [115]. Dans le cas spécifique de peintures RF intumescentes à base d'acétate de vinyle dispersées en phase aqueuse, Nasir et al. [116] ainsi que Aqlibous et al. [117] indiquent une teneur en liant sec d'environ 30 %. Des teneurs sont rapportées entre 20 et 30 % par Pimenta et al. [118] et 20 % par Mariappan et al. [98].

Dans le cas des peintures intumescentes, les charges à intégrer dans le mélange liant – solvant sont souvent insolubles dans l'eau. C'est notamment le cas du polyphosphate d'ammonium à fort degré de polymérisation (> 1000) usuellement employé dans ces dernières. L'intégration dans une phase aqueuse se fait donc par dispersion de charges qui consiste en l'incorporation de particules solides ultrafines dans des milieux liquides en provoquant la formation de suspensions colloïdales. La dispersion est caractérisée par trois étapes : le mouillage des particules solides, la désagrégation mécanique des agrégats et la stabilisation des particules affinées en empêchant leur floculation (documentation *VMA-Getzmann* [119]).

Les écrits de Bulian et Graystone [120] ainsi que Müller et Poth [121] fournissent de nombreux éléments sur les aspects généraux et plus spécifiques des revêtements de surface concernant notamment la formulation et la rhéologie. L'optimisation d'un système en vue d'une commercialisation demeure un travail complexe qui nécessite la mise en œuvre de plans d'expérience impliquants de nombreux aspects.

Le comportement général d'un revêtement intumescent exposé à un flux de chaleur est représenté en figure 1.24 issue des travaux de Puri et Khanna [122]. Les différentes zones réactionnelles observées caractérisent la cinétique de développement de la couche charbonnée. Ce processus reste cependant rapide notamment lors d'une forte sollicitation thermique.

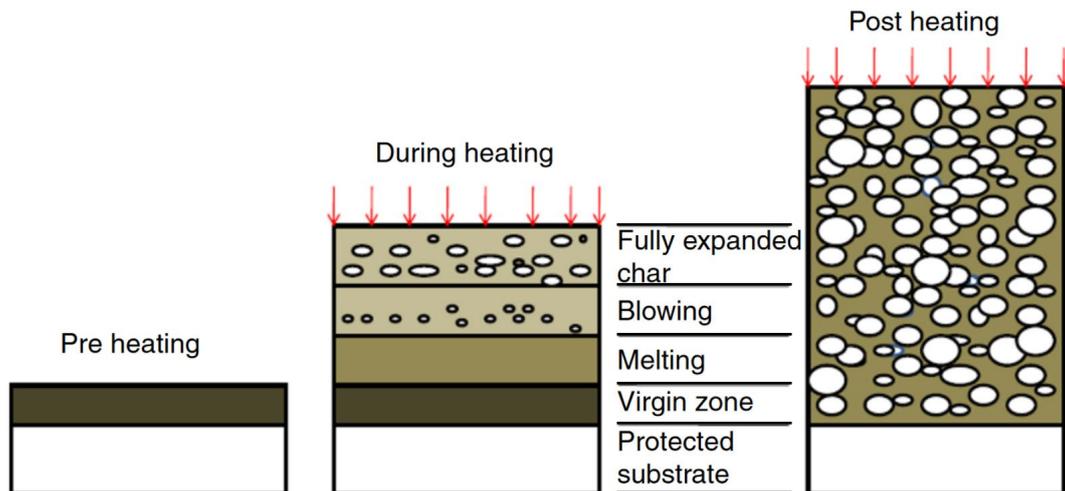


Figure 1.24 : Processus d'expansion d'un revêtement intumescent ; issu de Puri et Khanna [122]

Selon Scharf et al. [123] une des conditions principales pour garantir l'efficacité d'un revêtement intumescent est la production d'une couche épaisse au caractère alvéolaire marqué. Pour cela, le dégagement gazeux inerte, produit majoritairement par la dégradation de l'agent gonflant, doit être piégé au sein de la structure. Ce piégeage est possible dans un premier temps lorsque la viscosité du liant reste haute et ce jusqu'au développement de la couche intumescente et sa solidification [124].

1.2.4. Retardateurs de flamme biosourcés : innovations et avancées

Les dernières décennies ont, d'une manière générale, vu l'émergence d'une nouvelle chimie plus respectueuse de l'environnement et basée sur l'utilisation de produits biosourcés. Le contexte sanitaire et environnemental qui entoure les problématiques de la chimie moderne encourage cette transition vers des procédés à faible impact et l'utilisation de ressources adaptées. En parallèle, la valorisation de la biomasse et des ressources exploitées par l'Homme a connu un essor grandissant. Le secteur de l'ignifugation ne fait pas exception et suit également cette dynamique.

De nombreux travaux ont été menés ces dernières années afin d'étudier les possibilités d'intégration de produits naturels dans des systèmes retardateurs de flamme. Comme l'indiquent Costes et al. [125] dans leur revue de 2017, la voie la plus prometteuse à cette fin est d'exploiter le potentiel de carbonnement de composés et produits naturels. Deux voies sont ainsi identifiables :

- Développer de nouveaux matériaux composites biosourcés au comportement au feu amélioré ;
- Intégrer ces produits de manière à protéger les matériaux courants existants comme les métaux, le bois, les plastiques ou les textiles.

La biomasse est le plus grand réservoir de carbone renouvelable du monde. A titre d'exemple, la production de cellulose par les plantes représenterait entre 10^{10} et 10^{11} tonnes annuelles [126] et est ainsi le biopolymère le plus abondant sur Terre. De nombreux travaux se sont donc naturellement orientés vers l'étude des possibilités d'utilisation des polysaccharides comme RF. Costes et al. [127] ont par exemple indiqué une amélioration significative du comportement au feu du PLA (acide poly lactique) par l'incorporation de cellulose microcristalline phosphorylée en diminuant le *PHRR* de près de 35 %.

Par ailleurs, le monde animal peut également être source de composés naturels à fort potentiel. C'est notamment le cas du chitosane, un polysaccharide issu de la chitine qui est le principal sous-produit issu de la production de crustacés [13].

Les polysaccharides plus simples issus du monde végétal sont également prometteurs. Nous pouvons citer notamment l'utilisation d'amidon comme source de carbone dans certaines formulations intumescents. Gebke et al. [128] ont par exemple montré une amélioration du comportement au feu de fibres de bois par l'application en surface d'un traitement à base d'amidon de blé phosphorylé. Par ailleurs, la même équipe de chercheurs a également mené une étude similaire reprenant le même protocole expérimental afin d'étudier l'apport de différents composants biosourcés phosphorylés (hémicellulose, amidon, protéines de blé, tanins) [129]. Les résultats montrent dans tous les cas une réduction significative de la combustibilité du matériau et un potentiel de charbonnement amélioré comparable avec la solution du commerce employée comme témoin dans l'étude. Les courbes de *HRR*, montrées en figure 1.25, indiquent toutefois en contrepartie que l'ignition survient plus tôt lors de l'application d'un traitement, y compris commercial. Les tanins phosphorylés montrent un comportement intéressant si nous tenons compte de leur taux de phosphates évalué à 2,2 % contre 4,6 à 4,8 % pour les autres composés biosourcés.

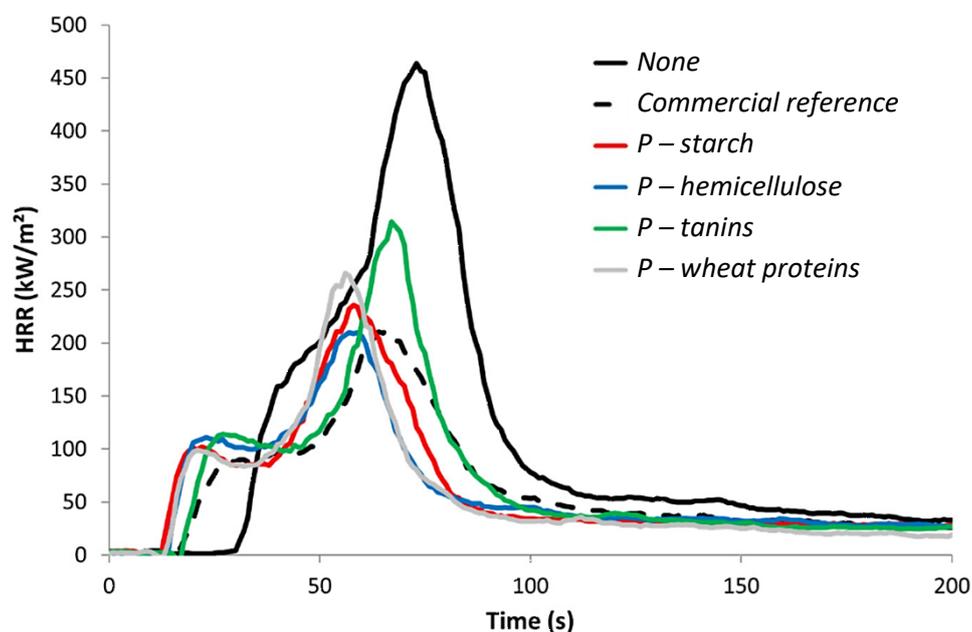


Figure 1.25 : Courbes de HRR issues de la combustion de frisure de bois brute et traitée en surface par différents produits naturels ; P = phosphorylated ; adapté de Gebke et al. [129]

En outre, Réti et al. [130] [131] ont mené d'important travaux sur l'évaluation de la performance de mélanges APP : amidon (ratio 3 : 1) incorporés à 40 % en masse dans de l'acide poly-lactique. L'amidon en mélange avec l'APP montre un fort potentiel de charbonnement et améliore le comportement au feu du PLA avec la diminution de près de 50 % du *PHRR* et la formation d'un résidu charbonneux final de 50 % en masse contre 0 % pour le PLA vierge. Dans la même étude, les auteurs se sont intéressés à l'incorporation de lignines et d'APP selon le même protocole. Cette formulation a également permis une amélioration significative du comportement au feu du PLA. Ces deux systèmes biosourcés ont également été comparés à une formulation standard de type polyphosphate d'ammonium : pentaérythritol (ratio 3 : 1). Les auteurs rapportent que les essais UL94 issus de la norme NF EN 60695-11-10 [132] ont permis l'attribution du grade V0 pour les deux formulations biosourcées et du grade V2 pour la formulation témoin au pentaérythritol indiquant une performance inférieure de cette dernière.

Composés phénoliques comme additifs biosourcés dans les systèmes intumescent et charbonnants

Comme en témoignent les études citées précédemment, les composés phénoliques comme les lignines ou les tanins montrent également un potentiel pour l'intégration dans des formulations RF intumescentes. Ces composés sont particulièrement intéressants pour plusieurs raisons. Ils sont tout d'abord disponibles en grande quantité dans la biomasse. La lignine (au sens large) est le second biopolymère le plus abondant sur Terre. Sa description est par ailleurs fournie en section 1.1.2 de cette revue de littérature. De même, les composés phénoliques extractibles tels que les tanins représentent une part importante du métabolisme secondaire des plantes. Par ailleurs, leur extraction est en règle générale plus facile que l'extraction des lignines qui nécessite l'emploi de procédés de traitement chimique plus complexes (procédé *kraft*). À l'instar des polysaccharides, les composés phénoliques présentent de nombreuses fonctions hydroxyles réactives. Ces dernières présentent un intérêt pour la fonctionnalisation notamment par des agents phosphorés et azotés et pour la condensation avec des précurseurs d'acide comme le polyphosphate d'ammonium (c.f. section 1.2.3).

Les composés phénoliques sont caractérisés par leur structure aromatique susceptible de favoriser le charbonnement. Comme exposé en section 1.2.3, dans le cas des constituants du bois, les lignines montrent par exemple un taux de charbon résiduel entre 35 et 50 % (selon les types de lignines) sous atmosphère inerte. Leurs mécanismes de dégradation thermique sont décrits de manière détaillée dans les travaux de Brebu et Vasile [133] et semblent en effet engendrer la formation de résidus aromatiques stables à haute température.

Dans ce contexte, de nombreuses études ont vu le jour concernant l'incorporation de tels additifs biosourcés dans des systèmes retardateurs de flamme. Yang et al. [134] fournissent dans leurs écrits de 2020 un état des lieux complet des travaux portant exclusivement sur les lignines. Costes et al. [135] étudient par exemple l'amélioration du comportement au feu du PLA par l'incorporation de lignines brutes et fonctionnalisées par des groupements phosphates d'ammonium. Les lignines brutes extrudées à hauteur de 20 % en masse dans le PLA permettent de diminuer significativement le dégagement de chaleur et le *PHRR* mais contribuent à augmenter l'allumabilité du matériau. En revanche, les lignines fonctionnalisées permettent une amélioration similaire du comportement tout en conservant un temps d'inflammation similaire au PLA brut. Les travaux similaires de Zhang et al. [136] sur le PLA rapportent des résultats concordants.

Dans une autre étude, Prieur et al. [137] rapportent un comportement similaire par incorporation de 30 % de lignine brute ou phosphorylée dans une matrice ABS (acrylonitrile butadiène styrène). Pour les deux systèmes et par rapport à l'ABS brut, le *PHRR* est diminué de 43 et 58 % et le *THR* de 13 et 20

% respectivement. La diminution significative du temps d'inflammation est également observée de manière similaire dans les deux cas (lignine phosphorylée ou non). Ferry et al. [138] rapportent une tendance globale similaire dans le cas d'intégration de lignines à 20 % en masse dans une matrice PBS (poly butylène succinate). Ici cependant, la phosphorylation des lignines semble avoir peu d'effet sur le comportement au feu du matériau.

D'une manière générale, les lignines montrent une capacité naturelle à produire du charbon et améliorer le comportement au feu des matériaux plastiques. Cet effet est exacerbé lors de leur fonctionnalisation par des groupements phosphorylés et ce processus est bien décrit dans la bibliographie citée précédemment. Bien que ces travaux puissent s'appliquer aux plastiques utilisés comme liants dans certaines peintures, il n'existe actuellement que peu d'applications des lignines dans les revêtements intumescents qui trouvent pourtant leur intérêt dans l'ignifugation du bois et des métaux notamment.

Outre les lignines, les composés phénoliques extractibles sont également extensivement étudiés dans le domaine de l'ignifugation. Ces derniers ont l'avantage d'être facilement récupérables par des traitements simples aux solvants à partir de sous-produits et co-produits végétaux. Cette famille de composés chimique est très vaste et la classification des molécules connues reste complexe [139]. Cependant, une classe de composés phénoliques attire particulièrement l'attention des chercheurs ces dernières années : les tanins.

Ces composés aromatiques de poids moléculaire relativement haut possèdent des structures plus ou moins complexes et sont caractérisés, à l'instar des lignines, par une forte abondance en fonctions hydroxyles réactives. Il existe deux classes de tanins que sont les hydrolysables et les condensés. Les hydrolysables sont d'une manière générale plus riches en oxygène et en fonctions phénols et hydroxyles. Ces derniers sont dérivés de l'acide gallique alors que les tanins condensés sont dérivés de flavanols [140]. Il n'existe pas d'études comparatives concernant le potentiel des deux classes de tanins comme additifs dans des formulations RF. Leur structure et caractéristiques ne seront donc pas abordées dans cette revue qui se voudra plus générale mais peuvent être retrouvées dans les travaux de Pizzi [141] ainsi que Khanbabaee et Ree [140].

Utilisation de tanins et dérivés dans des systèmes intumescents

De nombreuses études cherchent à investiguer le potentiel des tanins et de leurs dérivés dans des systèmes RF ou dans la formulation même de nouveaux matériaux. Une des premières applications innovantes des tanins réside dans la formulation de mousses expansées rigides [142]. Les travaux exploratoires de Tondi et al. [143] ont contribué à l'élaboration de mousses carbone-formaldéhyde formulées à base de tanins naturels d'*Acacia mearnsii* (Acacia noir) commerciaux. Le matériau ainsi formé montre une bonne résistance aux sollicitations thermiques par rapports aux solutions commerciales contemporaines de l'étude. Lors de l'exposition à une flamme neutre d'acétylène à 2750 °C où à une flamme oxydante à 1200 °C aucune ignition n'est observée malgré une perte de masse significative témoignant d'une faible allumabilité du matériau. Dans la continuité de ces travaux, Celzard et al. [144] tentent d'améliorer le comportement d'une formulation identique à base de tanins d'*Acacia mearnsii* en y incorporant de l'acide borique ou de l'acide phosphorique sans résultat probant. L'étude fournit cependant des indications complémentaires sur le dégagement d'énergie de ces mousses biosourcées dont le *PHRR* avoisine les 12 kW.m⁻² et reste stable même avec l'augmentation de la sollicitation thermique.

La préparation de prépolymères issus de tanins représente une autre voie d'application de ces molécules dans la formulation de matériaux ignifugés biosourcés. Karaseva et al. [145] ont par exemple synthétisé avec succès un prépolymère époxy à base d'acide ellagique qui est un composé phénolique dérivé et précurseurs de tanins hydrolysables. Les résines biosourcées obtenues ont montré par analyse de thermogravimétrie un potentiel de charbonnement significativement supérieur aux résines conventionnelles (à base d'éther diglycidique de bisphénol A) mais montrent en contrepartie une dégradation plus précoce. L'analyse des performances par microcalorimétrie de combustion montre un comportement des résines biosourcées très prometteur notamment par le dégagement de chaleur total qui plafonne à $8,8 \text{ kJ.g}^{-1}$ contre $28,2 \text{ kJ.g}^{-1}$ pour la résine conventionnelle (- 61 %). Toujours pour les résines biosourcées, une diminution drastique du pouvoir calorifique déterminé expérimentalement par rapport au pouvoir calorifique théorique a été notée. Cela témoigne de la capacité du matériau à conserver son énergie intrinsèque lors d'une phase de combustion. Un travail similaire a été mené par Ecochard et al. [146] en partant de composés phénoliques de faible poids moléculaire que sont le cardanol et l'eugénol. Les résines époxy obtenues à base de prépolymère d'eugénol phosphorylé montrent des capacités thermiques améliorées. Ces études témoignent de la versatilité des composés phénoliques y compris dans la synthèse de nouveaux matériaux aux propriétés de réaction au feu améliorées. Ces travaux ne s'attardent cependant pas à l'étude des propriétés mécaniques des résines obtenues, paramètre pourtant clé des matériaux plastiques.

Si ces voies de valorisation sont prometteuses, la majorité des études impliquant des composés biosourcés se concentrent cependant sur l'amélioration du comportement au feu de matériaux existants largement utilisés dans l'industrie. De nombreux travaux récents se sont penchés par exemple sur l'amélioration des propriétés de réaction au feu des plastiques par l'incorporation de tanins.

Dans une étude de 2018, Laoutid et al. [147] ont investigué l'apport de l'acide tannique, un tanin hydrolysable, dans l'ignifugation du PLA. L'incorporation simple de 20 à 30 % en masse d'acide tannique dans la matrice n'améliore pas les propriétés au feu du matériau. D'autres approches ont été envisagées comme l'apport de nanocharges d'argile ou l'ajout de composés phosphorés par voie additive ou réactive sur l'acide tannique. L'ajout de montmorillonite à hauteur de 3 % (17 % d'acide tannique en masse) a permis une augmentation significative du taux de charbonnement du mélange et a également permis de diminuer le *PHRR* de 50 % et le *THR* de 9,4 % par rapport au PLA vierge. Les auteurs ont par la suite envisagé l'ajout de sels de phytate dans la masse du PLA. Un taux d'incorporation de 15 % d'acide tannique couplé à 15 % de phytate de sodium a permis la réduction du *PHRR* de 53 % et du *THR* de 16 % tout en permettant un charbonnement similaire à la formulation dopée aux nanocharges. Toutefois, le temps d'inflammation du matériau s'en retrouve significativement diminué comme souvent rapporté lors de l'utilisation de composés naturels non fonctionnalisés. Ainsi la dernière voie proposée par les auteurs est la voie réactive avec la phosphorylation de l'acide tannique incorporé dans le PLA. L'ajout de 20 % en masse d'acide tannique fonctionnalisé montre les meilleures capacités dans la réduction du *PHRR* (- 58 %) et du *THR* (- 15,8 %) tout en ne modifiant pas l'allumabilité du matériau qui conserve un temps d'allumage similaire.

Une comparaison dans la performance des composés phénoliques bruts et fonctionnalisés a également été menée par Karaseva et al. [148] dans le cas de résine époxy (éther diglycidique de bisphénol A). Les auteurs s'attardent ici sur l'étude de l'incorporation des précurseurs et dérivés de tanins hydrolysables que sont l'acide gallique et l'acide ellagique. A la différence des tanins, ces composés sont de structure simple et de poids moléculaire faible. Par ailleurs, l'acide gallique peut être obtenu aisément à partir d'extraits naturels par hydrolyse des tanins hydrolysables de type gallotanins (acide tannique). Il en est de même pour l'acide ellagique par hydrolyse des ellagitanins

(castalagine, vescalagine, roburines etc.). Ces propriétés en font des composés particulièrement intéressants par leur disponibilité potentielle. Dans cette étude, les auteurs indiquent une disparité majeure entre le comportement au feu de résines dopées à l'acide gallique et celles dopées à l'acide ellagique. En effet, l'acide ellagique montre une stabilité thermique bien supérieure qui se traduit lors de l'addition dans le polymère époxy (10 % en masse) par une diminution nette du *PHRR* et du *THR* de - 44 et - 11,8 % respectivement ce qui n'est pas le cas avec l'acide gallique. Une stratégie de fonctionnalisation des deux composés phénoliques par l'acide borique (boration) est étudiée afin de déterminer l'apport dans l'ignifugation des résine époxy. Les résultats rapportés montrent une capacité surprenante de l'acide gallique fonctionnalisé à améliorer le comportement au feu du matériau lors d'un dopage à 10 % en masse. Les données expérimentales de l'exposition de ces formules à un flux de chaleur de 35 kW.m⁻² sont rapportées en figure 1.26. L'acide gallique modifié montre une amélioration significative par rapport à l'acide gallique brut ce qui témoigne, à l'instar des études précédemment citées, du potentiel de la fonctionnalisation des composés phénoliques. Les auteurs notent par exemple une division par trois (- 65 %) du *PHRR* de l'époxy par l'acide gallique boré et une propension exacerbée au charbonnement. Notons tout de même l'observation ici encore de la diminution du temps d'inflammation du matériau lors de l'ajout de composés naturels dans sa masse.

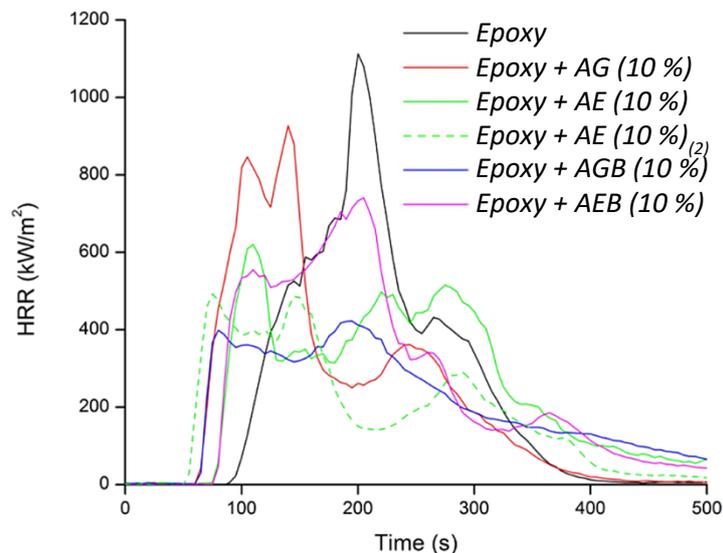


Figure 1.26 : Courbes de HRR d'essais au calorimètre à cône (35 kW.m⁻²) de résines époxy ; AG = acide gallique ; AE = acide ellagique ; XGB = boré ; adapté de Karaseva et al. [148]

Howell et al. [149] ont également étudié le potentiel de l'acide gallique greffé par deux différents composés phosphorés que sont le diéthylphosphite (DEP) et le DOPO sur les résines époxy. Les données issues de l'analyse par microcalorimétrie de combustion indiquent une nette diminution du dégagement énergétique des résines pour des taux de dopages dès 7,5 % quelle que soit l'additif employé. Le système dopé à 19,1 % en acide gallique greffé DOPO parvient à atteindre le grade V0 au test UL94 avec une valeur de LOI (*Limiting Oxygen Index*) de 27 % contre 19 % pour l'époxy non traité.

Les capacités générales des composés phénoliques pour l'ignifugation montrées précédemment ont également été étudiées dans une moindre mesure sur les matériaux textiles naturels. Nous pouvons par exemple citer les travaux de Yang et al. [150] qui ont la particularité d'employer un extrait naturel de *Dioscorea cirrhosa* pour améliorer les propriétés ignifuges de la soie. Les chercheurs indiquent que

l'extrait réalisé à l'eau (60 °C) serait principalement constitué de tannins condensés. Le protocole de traitement employé consiste à un simple trempage des fibres de soie dans une solution acidifiée d'extraits bruts. Selon les auteurs, les textiles traités présentent des valeurs de LOI supérieures à 27 % (même après 20 cycles de lavage) contre 24,7 % pour le tissu non traité. L'analyse morphologique des résidus de tissus traités révèle en outre la formation d'une couche de charbon autour des fibres suggérant une action significative des tannins conduisant à une amélioration des propriétés ignifuges de la soie. Le traitement avec des tannins engendre cependant une modification de sa couleur qui peut être indésirable pour certaines applications.

Selon une technique similaire de trempage, Nam et al. [151] ont mis en évidence l'amélioration du comportement au feu du coton par l'imprégnation d'acide tannique. Ils révèlent également une synergie entre l'acide tannique et l'hydroxyde sodium qui, selon les auteurs, permet de catalyser la décarboxylation de ce dernier et ainsi favoriser le charbonnement. Leurs résultats montrent une augmentation significative du taux de charbon résiduel produit par le matériau traité (32 % contre 6,3 % à 650 °C) et de sa valeur de LOI calculée (30,2 % contre 19 %) ainsi qu'une diminution de la capacité calorifique (en $J.g^{-1}.K^{-1}$) de 82 % pour une imprégnation à 20 % en masse d'acide tannique et 1 % de NaOH.

Dans la continuité de l'efficacité démontrée sur les matériaux cellulosiques comme le coton, quelques études se sont penchées sur l'ignifugation du bois par l'apport de composés phénoliques naturels. Dans la littérature, les deux méthodes précédemment décrites en section 1.2.3 d'imprégnation sous vide et de traitement de surface sont majoritairement étudiées.

Tondi et al. [152] se sont particulièrement intéressés dans leurs travaux de 2012 à l'imprégnation sous vide de tanins d'*Acacia mearnsii* en synergie ou non avec des acides inorganiques orthophosphorique ou orthoborique. Deux essences de bois sont étudiées : *Pinus sylvestris* (résineux) et *Fagus sylvatica* (feuillus) dont les structures microscopiques diffèrent comme indiqué en section 1.1.1 de cette revue de littérature. Les mêmes auteurs indiquent d'ailleurs dans une autre étude [153] que le bois de *Fagus sylvatica* permet une meilleure imprégnation et rétention des agents grâce notamment à ses nombreux vaisseaux. Les méthodes de traitement du bois retenues par les auteurs s'établissent selon un protocole optimisé et requièrent à minima 30 à 60 min d'exposition à un vide poussé (8 mbar) et un temps de trempage moyen de 24 h. La résistance au feu est ici évaluée par une exposition courte (2 et 3 min) à une flamme oxydante issue d'un brûleur Bunsen qui ne permet pas de mesures de dégagement énergétique. Les auteurs caractérisent le comportement des échantillons par l'observation du temps d'inflammation, du temps de résidence de la flamme et du temps d'extinction totale (y compris des points d'incandescence). L'imprégnation de solutions de tanins à 10 et 20 % (en masse) montre dans tous les cas une capacité d'amélioration du comportement général des deux types de bois face au feu. Le temps d'inflammation est systématiquement retardé et le temps de résidence de la flamme est diminué de manière significative. La synergie avec les acides inorganiques est évaluée par ajout dans la solution d'imprégnation de 1 % en masse d'acide borique ou phosphorique selon les essais. Les échantillons obtenus montrent une capacité d'extinction totale (incandescence) plus rapide que ceux traités aux tanins uniquement. Dans une étude ultérieure [154], les mêmes auteurs ont rapporté les valeurs de LOI des échantillons (*Pinus sylvestris* uniquement) issus de différents traitements d'imprégnation synergiques : [tanins – acide borique] et [tanins – acides borique + phosphorique]. Les résultats obtenus indiquent une augmentation de la LOI passant de 21 % pour le bois vierge à 34 % dans les deux configurations mentionnées précédemment. Les auteurs notent également que contrairement à la plupart des traitements par imprégnation, les propriétés mécaniques générales du bois étaient, dans le cas de leurs études, améliorées ou égales par rapport au bois vierge.

Si l'imprégnation dans la masse du bois montre des résultats probants, la formulation de revêtements de surface enrichis en tanins reste une voie particulièrement prometteuse pour l'ignifugation des matériaux. Des études significatives récentes sur le sujet montrent une croissance de l'intérêt porté à ce type de systèmes.

D'importants travaux ont été menés notamment par Silveira et al. [155] pour le développement de peintures époxy enrichies en tanins d'*Acacia mearnsii* appliquées à des substrats métalliques. L'étude cherche à investiguer le potentiel de ces composés par la formulation de plusieurs peintures en voie additive simple (addition de tous les composés en mélange) dans la résine époxy commerciale sélectionnée. Les taux d'addition en masse sèche de tanins testés sont de 5 % (TAN5) et 10 % (TAN10). Pour chaque taux d'incorporation de tanins, quatre peintures sont formulées : une sans additifs supplémentaires, une avec 5 % de DOPO (TANx-P) ; une avec 10 % de mélamine et 10 % d'acide orthoborique (TANx-BM) ; une avec 5 % de DOPO, 10 % de mélamine et 10 % d'acide orthoborique (TANx-BM-P). Les différentes formulations sont appliquées sur des plaques d'acier de 0,9 mm d'épaisseur afin de former un film sec de 1,5 mm d'épaisseur. Les échantillons sont exposés à la flamme d'un chalumeau pendant 30 min et la température est relevée en face arrière de la plaque à l'aide d'un thermocouple. Les résultats obtenus sont consignés dans la figure 1.27.

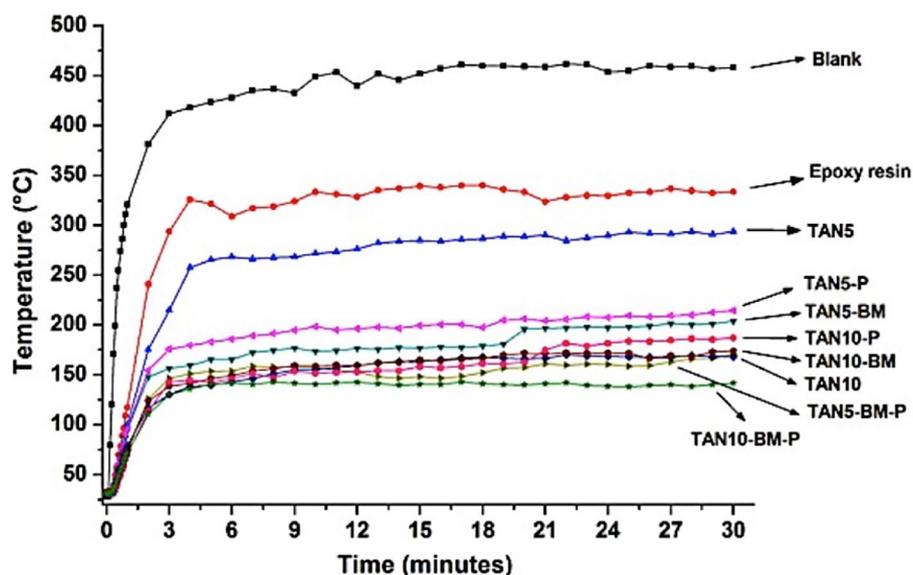


Figure 1.27 : Température en face arrière de plaques d'acier traitées à l'aide de peintures époxy enrichies en tanins ; nomenclature dans le texte ; issu de Silveira et al. [155]

Sans surprise, les formulations les plus riches en tanins montrent le meilleur comportement en empêchant la montée en température du substrat. Ce phénomène est exacerbé dans le cas de formulation synergiques avec les agents phosphorés ou borés par l'initialisation d'une réaction d'intumescence connue. Un résultat plus surprenant cependant est montré par la peinture époxy dopée à 10 % en tanins sans additifs supplémentaires (TAN10). Ses performances semblent selon les auteurs être identiques à certaines formulations enrichies en composés synergiques. Les images des résidus charbonneux issus de ces essais témoignent d'un fort potentiel de charbonnement et de maintien d'une structure charbonnée stable par ces tanins.

Dans la continuité de ces travaux, Marques et al. [156] ont réalisé des expérimentations similaires en utilisant des tanins fonctionnalisés à l'acide phytique incorporés dans une résine époxy dopée à 10 % en masse de graphite expansible. Selon le même protocole, ces formulations n'ont montré que peu d'amélioration comparées aux systèmes présentés par Silveira et al. [155].

Les peintures époxy décrites sont souvent applicables aux structures métalliques et ne sont pas souvent étudiées dans le cas matériaux lignocellulosiques. Ces travaux fournissent toutefois des éléments clés concernant l'intégration de tanins dans des revêtements et la conception de dispositifs expérimentaux adaptés.

Peu d'études ont été réalisées concernant l'application de peintures enrichies en tanins appliquées au matériau bois. Les quelques travaux existants ne fournissent que peu d'informations sur la nature des tanins employés ainsi que sur leurs réels effets concernant l'amélioration du comportement au feu du bois. Jaramillo et al. [157] ont par exemple mené des travaux novateurs sur l'intégration de phosphate d'ammonium microencapsulé dans une matrice d'alcool polyvinylique en vue de formuler une peinture ignifuge appliquée au bois. La source de carbone employée pour engager le phénomène d'intumescence est un extrait naturel de tanins de *Pinus radiata* obtenu par macération à chaud à l'éthanol : eau (3 : 1). Les extraits séchés sont incorporés sans traitement supplémentaire à hauteur de 15 % en masse dans la formulation finale de peinture. Seuls les ratios de phosphate d'ammonium microencapsulé sont modifiés. Les résultats de l'étude du comportement au feu rapportés par les auteurs, bien qu'assez rudimentaires, indiquent que les peintures formulées permettent de diminuer significativement la perte de masse du bois et ce même sans addition d'agent phosphoré. Les tanins montreraient donc ici encore une capacité de charbonnement permettant le développement d'une couche de protection sur le substrat. Par ailleurs, nous pouvons noter que la formulation la plus efficace a uniquement nécessité l'ajout de 3 % en masse de phosphate d'ammonium microencapsulé et a montré des résultats rivalisant avec certaines solutions commerciales étudiées dans ce travail. Ce pourcentage reste relativement faible en comparaison des taux d'incorporation standards retrouvés dans la littérature et témoignerait donc de l'intérêt de la microencapsulation dans le développement de solutions ignifuges.

L'utilisation de composés biosourcés dans le développement de solutions ignifuges est un domaine dynamique de la recherche en sécurité incendie et science des matériaux. Les extraits de végétaux riches en tanins apparaissent dans ce domaine comme des alternatives intéressantes pour l'incorporation dans des solutions ignifuges appliquées à tous types de matériaux. Il est acquis que les tanins et les composés phénoliques en étant dérivés agissent principalement en phase condensée par charbonnement. Cette propension naturelle est quasi-systématiquement exacerbée par l'ajout de composés synergiques comme les précurseurs d'acides inorganiques que ce soit de manière réactive (greffage) ou simplement additive (en mélange). Cette thématique semble très prometteuse, cependant, pour la plupart de ces retardateurs de flamme et en particulier les agro-sourcés, les principaux verrous résident dans la variabilité de leur structure qui dépend de leur origine et parfois de leur mode d'extraction. Aujourd'hui, une des difficultés pour l'utilisation de ces biomolécules comme retardateurs de flamme comprend la possibilité d'appliquer cette technologie à grande échelle, ce qui représente un point clé pour leur développement au niveau industriel.

1.3. Revue de littérature sur le liège

Il existe deux sens communs au mot « liège ». Comme vu en section 1.1.1 (c.f. figure 1.2), au sens botanique, le liège aussi appelé suber, désigne la partie la plus externe du rhytidome. Ce dernier regroupe les tissus qui constituent ce que l'on appelle plus communément « l'écorce » chez les plantes ligneuses. Le rhytidome est ainsi constitué du liber (phloème secondaire produit par le cambium) et du périderme. Le périderme est lui-même composé du phelloderme, du phellogène et du suber (liège). Le phellogène est un tissu méristématique qui produit le suber vers l'extérieur de la plante et le phelloderme vers l'intérieur de la plante. Ainsi, le suber est désigné comme le tissu protecteur des plantes ligneuses puisqu'il fait l'interface entre les cellules vivantes de la plante et l'environnement extérieur. Par ailleurs, le liège au sens du matériau, le plus communément utilisé, désigne le suber très caractéristique produit par le chêne-liège (*Quercus suber* L.). C'est cette dernière définition qui sera admise sous le terme « liège » tout au long de ce manuscrit. Helena Pereira fournit une grande quantité d'informations générales sur le liège, son exploitation et les usages y étant liés dans son ouvrage « *Cork: Biology, Production and Uses* » de 2011 [158].

1.3.1. Origine, ressource en liège et usages

Le chêne-liège (*Quercus suber* L.) est un arbre angiosperme à feuilles persistantes originaire du bassin méditerranéen. Son aire de répartition naturelle est présentée en figure 1.28 adaptée des travaux de Caudullo et al. [159]. La péninsule ibérique abrite la grande majorité (61 %) de la population mondiale de chênes-lièges également appelée suberaie. Quelques rares cas d'introductions ponctuelles ont été recensés en Europe et sont représentés par un triangle. D'autres essais d'introduction auraient été menés dans d'autres régions du monde sans succès puisque le chêne-liège reste aujourd'hui endémique au bassin méditerranéen.

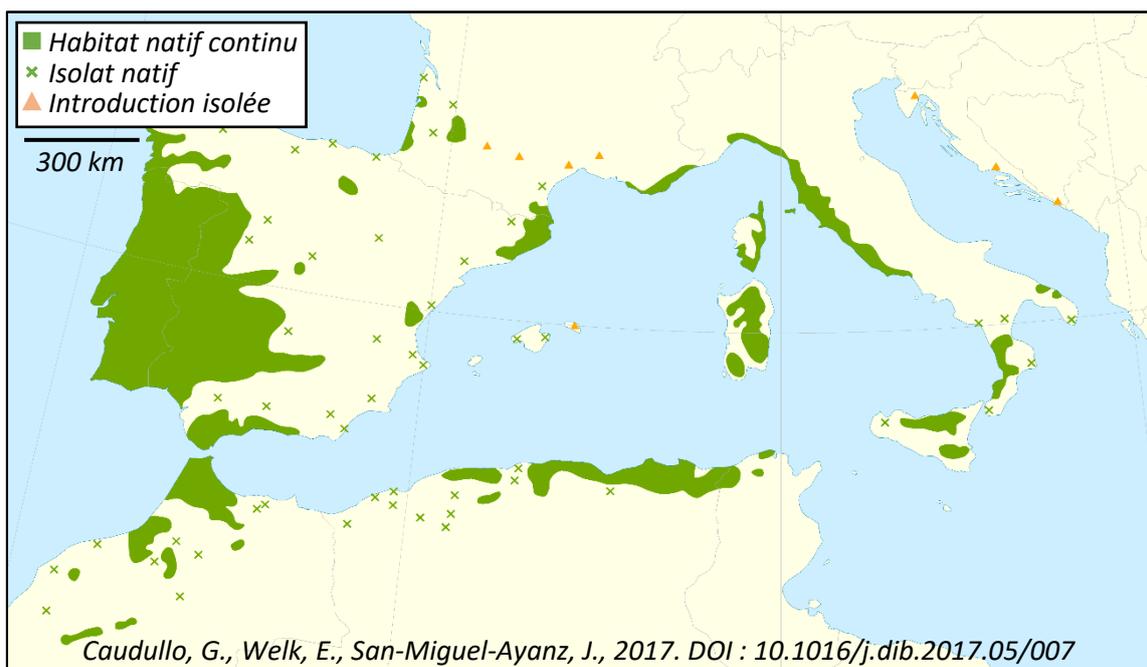


Figure 1.28 : Répartition géographique de *Quercus suber* L. (2017) ; adapté de Caudullo et al. [159]

La suberaie mondiale totaliserait environ 2 100 000 hectares répartis sur 7 pays selon le rapport APCOR (*Associação Portuguesa da Cortiça*) de 2020 [160]. Cependant, comme le rapporte Pereira [158], l'obtention de chiffres exacts concernant la population de chênes-lièges reste une tâche difficile dépendante des données rapportées par les différents pays producteurs. L'habitat natif décrit en vert dans la figure 1.28 ne représente d'ailleurs pas systématiquement les biotopes où le chêne-liège est majoritaire mais plutôt l'habitat continu dans lequel une présence a été détectée. Cela prend également en compte les forêts mélangées où plusieurs espèces cohabitent.

Production de liège et état de la suberaie

La production mondiale moyenne de liège issu de ces forêts s'élèverait à 200 000 tonnes annuelles et serait relativement stable selon les données du même rapport de l'APCOR [160]. D'autres données dont les sources sont difficilement vérifiables rapportent des chiffres de 100 000 à 300 000 tonnes annuelles. Pour des raisons de cohérence, seuls les chiffres issus des rapports de l'APCOR, souvent cités dans les études sur le liège, seront considérés concernant les données mondiales. Une certitude existe cependant concernant les pourcentages de production par pays. Ainsi, le principal producteur de liège est le Portugal avec, en moyenne, près de 50 % de la production annuelle mondiale tout en abritant 34 % (720 000 ha) de la suberaie. En comparaison, la France n'en abrite que 3 % (65 000 ha) pour une production annuelle moyenne de 5 200 tonnes soit 3 % de la production mondiale. Des variations annuelles peuvent être observées notamment en fonction du climat mais les tendances globales de la dernière décennie sont en accord avec les données rapportées dans le tableau 1.3 ci-dessous. Ce dernier recense la ressource en chêne-liège et la production de liège de chaque pays pour l'année 2010.

*Tableau 1.3 : Superficie des suberaies et production de liège dans le monde : chiffres issus des données *FAO 2010 et **Agro.Ges 2019 citées dans le rapport APCOR 2020 [160].*

	**Superficie de la suberaie		*Production de liège annuelle	
	Milliers d'ha	%	Tonnes	%
Portugal	720	34	85 145	46
Espagne	574	27	61 504	33
Maroc	383	18	11 686	6
Algérie	230	11	9 915	5
Tunisie	86	4	6 962	4
Italie	65	3	6 161	3
France	65	3	5 200	3
Total	2 123	100	186 573	100

Dans le cas de la France, les territoires producteurs de liège sont la Corse, le Var, les Pyrénées-Orientales et la Nouvelle-Aquitaine. Les chiffres nationaux avancés par l'IML (Institut Méditerranéen du Liège) en 2023 [161] sont rapportés dans le tableau 1.3 ci-dessus. Ces derniers ne concordent pas avec les chiffres de l'APCOR [160]. Deux raisons peuvent être identifiées. La première est la comptabilisation des surfaces qui peut prendre en compte l'intégralité de la suberaie y compris dite « mélangée » ou uniquement la suberaie dite « productive » ou « pure » qui est naturellement inférieure. La seconde concerne les chiffres de production du liège qui peuvent se rapporter à la levée du liège naturel uniquement mais également y ajouter la production de produits transformés à partir

de liège importé. Dans le tableau 1.4 ci-dessous, les chiffres considèrent la surface de suberaie productive et la levée de liège naturel uniquement.

Tableau 1.4 : Superficie des suberaies et production de liège en France : chiffres issus du rapport IMF de 2023 [161].

	Superficie de la suberaie française		Production française annuelle	
	Milliers d'ha	%	Tonnes	%
Corse	32	33,5	600	54
Var	55	57	300	27
Pyénées-Orientales	6,6	7	200	18
Nouvelle-Aquitaine	2,3	2,5	10	1
Total	95,9	100	1110	100

Production du liège par l'arbre

Le liège est récolté en moyenne tous les 9 à 12 ans en saison estivale (sur une période maximale qui s'étend de mai à août) et uniquement sur les parties les plus solides de l'arbre. Le procédé s'appelle « levage » ou « écorçage » et consiste à ôter le suber du chêne-liège en s'assurant de ne pas inciser l'assise subéro-phellogène (phellogène ; c.f. figure 1.2 en section 1.1.1) qui se trouve en dessous sous peine d'altérer définitivement la production future de l'arbre. Le chêne-liège a la faculté de reconstituer son écorce après levage et un individu produira en général 10 à 15 levées de qualité au cours de sa vie [158]. A cela nous pouvons exclure le premier écorçage, appelé « démasclage » qui consiste à retirer le premier liège lorsque l'âge de l'arbre avoisine les 25 ou 30 ans. Ce liège, appelé liège vierge est difficilement valorisable en bouchons du fait de sa densité irrégulière et son aspect crevassé. La seconde levée est également souvent mise de côté à cause de sa structure parfois encore irrégulière. Enfin, au bout de la troisième levée le liège possède les propriétés recherchées pour la fabrication de bouchons. Il est plus homogène, moins dense et moins crevassé. C'est ce qu'on appelle le liège de reproduction. La structure et la différenciation des deux types de liège est abordée plus en détail en section 1.3.2.

Des chiffres récents avancés par Demertzi et al. [162] et Palma et al. [163] mettent en évidence que le chêne-liège et par extension les suberaies, lorsque bien entretenus, agiraient comme un puit de carbone. La régénération du liège nécessite en effet la fixation de carbone élémentaire par la métabolisation de CO_2 atmosphérique. Ce processus fait écho aux chiffres avancés en section 1.1.2 concernant l'emprunte carbone simplifiée de la filière bois. Cette fixation pourrait atteindre, selon les simulations, 1 000 000 de tonnes d'équivalent CO_2 fixées par an par la filière (soit 5 tonnes de CO_2 par tonne de liège levée) en tenant compte des procédés industriels. L'industrie durable du liège semble donc être capable de s'inscrire dans une démarche écoresponsable tout en assurant une gestion appropriée de la ressource et des écosystèmes liés.

Usages et aspects économiques

Concernant les usages, le liège est principalement valorisé dans le secteur vinicole. Selon l'APCOR toujours [160], 73 % du liège est destiné à la fabrication de bouchons (41 % naturels et 32 % reconstitués). Le quart restant est partagé entre le secteur du bâtiment notamment en liège d'isolation

(24 %) et 3 % sont vendus comme matière première pour l'artisanat notamment. Knapic et al. [164] fournissent une revue détaillée de l'utilisation du liège dans le secteur de la construction.

Le marché mondial du liège brut s'élèverait à près de 2 milliards d'euros hors transformation ce qui équivaldrait à un prix d'achat moyen de 10 000 euros par tonne considérant la production mondiale actuelle. Cependant tous les lièges ne possèdent pas le même degré de qualité. Le liège valorisable en bouchons naturels doit remplir certaines conditions d'homogénéité et de densité pour permettre l'extrusion des cylindres directement dans la masse du liège. Les travaux de Lagorce-Tachon [165] portant sur le transport d'oxygène dans les bouchons de liège détaillent avec précision le procédé mis en œuvre dans ce cas-là. Le liège vierge issu de la première levée est de son côté peu valorisé et est souvent destiné au secteur de la construction sous forme de granulats ou de poudre [166] [167]. Son prix d'achat est généralement bas.

Cas de la Corse

La Corse est la première région productrice de liège en France. C'est également l'un des principaux territoires abritant la ressource. Selon Nicolai [168], la suberaie de Corse comptabiliserait 60 000 hectares au total mais en excluant les zones difficiles d'accès ou de faible densité, la superficie dite « productive » n'en ferait que 35 000. Dans son rapport de 2019, la production annuelle de liège en Corse est estimée à 1000 tonnes ce qui est qualifié de faible compte tenu de la superficie exploitable.

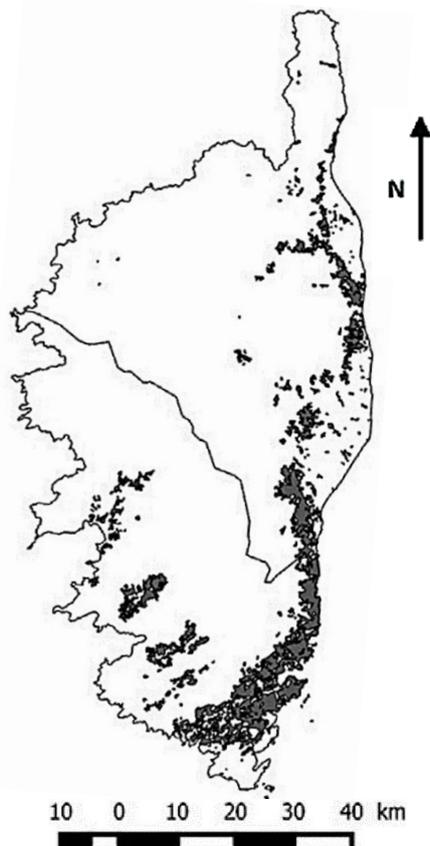


Figure 1.29 : Répartition géographique de *Quercus suber* L. en Corse (2019) adapté des travaux de Nicolai et des données du CNPF de Corse [168]

Les zones de production sont principalement situées dans la partie sud de l'île, comme représenté en figure 1.29, adaptée des travaux de Nicolai [168] et basée sur les données du CNPF (Centre National de la Propriété Forestière) de Corse. Cependant, un état général de déstructuration de la filière a été constaté au début des années 2010, faisant suite à plusieurs décennies d'abandon de la ressource et des infrastructures durant la seconde moitié du 20^{ème} siècle. Ce phénomène a mené à une perte significative de productivité des suberaies et des arbres les constituant, mais également à une perte de compétence dans la filière. Cela est principalement accompagné d'un reboisement généralisé des suberaies par du petit maquis et par le chêne-vert, ainsi qu'une perte de qualité des lièges non-levés (c.f., section [1.3.2](#)).

Selon les données du CNPF de Corse issues de leur rapport de 2015 sur la sensibilité du chêne-liège au changement climatique [15], 90 % du volume total insulaire sur pieds (soit environ 280 000 m³) seraient constitués de liège vierge, de rebuts ou de liège brûlé. Seuls 10 % (environ 30 000 m³) sont estimés comme valorisables en bouchons. Cette forte prédominance du liège vierge entrave la rentabilité de la filière mais également la volonté des acteurs de s'impliquer dans une relance progressive de cette dernière. De plus, il est important de noter que si la suberaie corse est vaste, selon les chiffres combinés de l'Inventaire Forestier National de 2023 (données IGN) [49] et du CNPF de Corse, près de 95 % seraient constitués de parcelles privées. Cela représente un obstacle supplémentaire à la redynamisation du secteur. Néanmoins, des coopératives de gestion forestière ont vu le jour au cours des années 2010 dans les principales régions productrices de liège pour pallier ce problème en mutualisant les investissements et la main d'œuvre afin de relancer l'exploitation et l'entretien de la ressource.

La situation générale montre donc qu'il existe une grande quantité de biomasse peu valorisée dans le secteur sylvicole et notamment du liège vierge. Un tissu socio-économique semble se reconstituer autour de la ressource, et une redynamisation de la filière est attendue dans les prochaines années. La remise en production des chênes-lièges laissés dans un état d'abandon va générer, de manière certaine, une quantité non-négligeable de liège vierge, de l'ordre de plusieurs centaines de tonnes par an. Apparaît donc la nécessité de trouver des voies de valorisation innovantes autour de cette ressource afin d'apporter un levier financier supplémentaire à la filière en pleine restructuration.

1.3.2. Structure cellulaire et macroscopique

Nous savons que le liège correspond à la partie la plus externe de l'écorce du chêne-liège (*Quercus suber* L.). Il est constitué de cellules mortes subérisées produites par l'assise subéro-phellodermique (ou phellogène). C'est un tissu épais, régénératif et anisotrope qui a pour rôle de protéger l'arbre des agressions extérieures. Ses directions et plans de structuration sont similaires à ceux du bois comme détaillé en section [1.1.1](#) et sont indiqués en figure 1.30 ci-après. Plusieurs théories ont voulu relier la production de liège épais par *Quercus suber* L. à son exposition fréquente aux incendies dans son bassin méditerranéen d'origine. Cette théorie ne fait cependant pas consensus bien que le matériau présente des avantages certains face au feu comme l'ont montré Molina et al. [169] ou encore Bahrani et Hashempour [170] dans leurs études respectives sur le comportement au feu du liège.

La structure du liège est bien décrite dans la littérature. Il est constitué de deux sous-structures : le phellème et les lenticelles. Le phellème correspond à la partie pleine du suber et en est le constituant majoritaire. C'est le tissu constitué des cellules hexagonales caractéristiques que nous décrivons plus en détail par la suite. Les lenticelles sont des canaux s'agençant dans la direction radiale du liège (c.f. figure 1.30) et qui occupent un rôle important dans les échanges gazeux entre l'atmosphère et la partie

vivante de l'arbre [171]. Selon Pereira [158], ces dernières peuvent représenter de 2 à 15 % du volume du liège. Plus elles sont nombreuses dans la structure moins le liège sera considéré comme de bonne qualité. Nous nous intéressons ici plus particulièrement aux cellules du phellème, caractéristiques du liège et majoritaires dans sa composition. La figure 1.30 ci-dessous adaptée des travaux de Gibson et al. [171] représente la structure macroscopique du liège. Nous observons son agencement autour de l'arbre à gauche ainsi que les différents plans et axes de structuration à droite. Sa croissance se fait principalement dans la direction radiale et ses cellules sont ordonnées dans un même sens. Elles possèdent une section hexagonale sur le plan radial et des sections rectangulaires dans les plans tangentiels et axiaux.

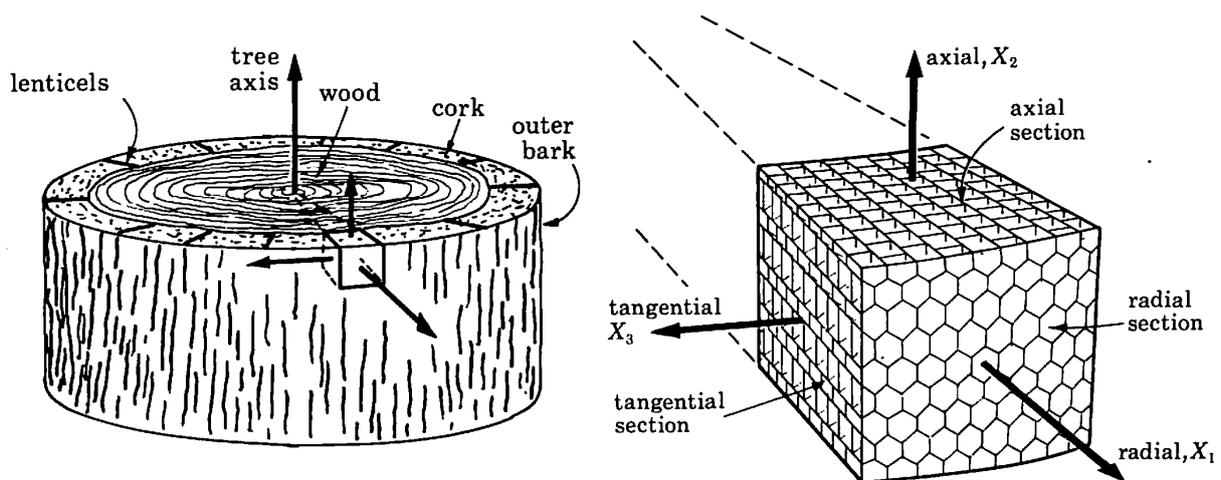


Figure 1.30 : Structuration du liège autour de l'arbre (gauche) ; plans et directions de structuration du liège (droite) ; adapté de Gibson et al. [171]

La première observation directe d'une cellule a été menée par Robert Hooke en 1665 sur un échantillon de liège. C'est de cette observation qu'a découlé le nom de « cellule » du fait de leur agencement similaire à des petites pièces. Les cellules de liège possèdent en effet une forme caractéristique que l'on peut apparenter à un prisme hexagonal. La figure 1.31 issue également des travaux de Gibson et al. [171] montre la structure d'une cellule de liège. Les dimensions moyennes observées y sont indiquées avec une longueur (L) de 40 μm et une largeur de côté (l) de 20 μm . Nous pouvons également noter l'aspect ondulé de la paroi qui possède une épaisseur (t) d'environ 1 μm .

Nous pouvons noter également que les cellules de liège sont dépourvues de cytoplasme et de tout autre organite assurant normalement le fonctionnement des cellules vivantes. Elles sont composées à plus de 80 % d'un volume creux rempli d'air ce qui confère au matériau une forte capacité d'isolation aussi bien phonique que thermique [164]. De part cette caractéristique, le liège est un matériau qualifié d'alvéolaire possédant une densité relativement faible. Cette dernière peut varier entre 120 et 450 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ en fonction de la qualité du matériau [158]. Par ailleurs, la densité des parois cellulaires est estimée par Gibson et al. à 1200 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ [171].

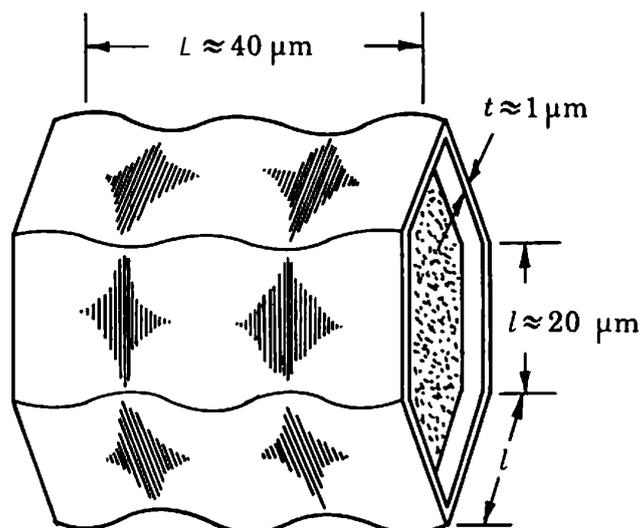


Figure 1.31 : Schéma simplifié de la structure d'une cellule de liège ; adapté de Gibson et al. [171]

Nous savons également que *Quercus suber* L. produit deux types de lièges : le liège vierge et le liège de reproduction. Si elles n'existent pas ou peu à l'échelle microscopique, des différences sont aisément observables à l'échelle macroscopique. Ici, le liège vierge apparaît comme très crevassé, irrégulier et plus dense que le liège de reproduction. Cet aspect est principalement dû aux contraintes radiales et axiales exercées lors de la croissance de l'arbre au cours de ses jeunes années. Le liège subit ainsi un stress mécanique qui a tendance à comprimer les cellules (augmentation de la densité), et à étirer sa structure ce qui crée des imperfections et aspérités notables [172]. Notons également que le liège vierge possède un volume plus important de lenticelles pour favoriser les échanges gazeux lors des phases de forte croissance de l'arbre. Lorsque ce premier liège est levé aux alentours de 25 ans d'âge, le suivant apparaît plus homogène car soumis à beaucoup moins de contraintes mécaniques de croissance. C'est le liège de reproduction. Il possède les caractéristiques clés pour la valorisation dans le secteur des obturateurs. Cependant, il est important de noter qu'un liège de reproduction non levé lorsque arrivé à maturité va continuer sa croissance et se détériorer peu à peu. On le qualifie alors de sur-épais, généralement au-delà de 5 cm d'épaisseur. Il perd alors de son homogénéité et tend à arborer à nouveau des irrégularités et imperfections. Il est donc nécessaire de lever le liège à intervalle régulier afin de préserver la qualité de la récolte. La figure 1.32 ci-après présente deux sections axiales d'un panneau de liège vierge (a.) et d'un panneau de liège de reproduction (b.) afin d'illustrer les différentes informations du paragraphe précédent. Nous pouvons y observer les différences notables au niveau de l'homogénéité mais aussi au niveau de la taille et de la répartition des lenticelles qui sont bien plus épaisses et irrégulières dans le liège vierge.

Un dernier aspect pouvant impacter la qualité de la ressource tient aux conditions environnementales biotiques et abiotiques. Tous les lièges de reproduction ne possèdent pas le même degré de qualité. Cela peut être dû notamment à l'entretien de la forêt, l'exposition, la présence d'espèces concurrentes ou nuisibles (champignons, insectes), le stress hydrique ou l'exposition récente à un incendie [15]. Les indices les plus fréquemment utilisés par l'industrie pour déterminer la qualité d'un liège sont la masse volumique, le nombre de lenticelles visibles et l'aspect général tenant compte de l'homogénéité, la rugosité ou la présence de bryophytes (mousses) sur la surface du liège [158].

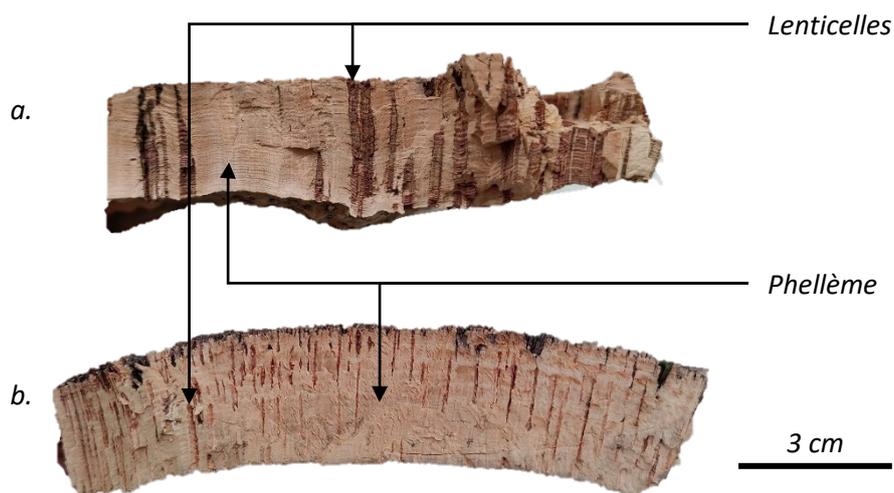


Figure 1.32 : Photographies des sections axiales des deux types de liège ; a. vierge ; b. reproduction

1.3.3. Composition chimique du liège : biopolymères et extractibles

La composition chimique du liège est bien décrite dans la littérature au travers de différentes études. Les principaux constituants de la paroi cellulaire sont la subérine, les polysaccharides (cellulose, hémicellulose) et les lignines. Leur abondance peut varier significativement en fonction de différents paramètres environnementaux et de l'état de santé de l'arbre. Helena Pereira a par exemple démontré dans deux études l'existence de variations en fonction de la provenance géographique du liège [173] [174]. Jové et al. [175] ont également mené d'importants travaux sur la composition et la variabilité chimique du liège.

Le tableau 1.5 ci-dessous fournit une vue d'ensemble des différents résultats rapportés dans les études les plus significatives sur la composition chimique globale du liège. Ce tableau est inspiré des travaux de Pintor et al. [176] qui propose une revue de littérature sur la capacité du liège à adsorber les polluants en y renseignant la composition moyenne du liège. Ces valeurs restent cependant influencées par les méthodes de dosage employées. Par exemple, la quantification de la subérine ou des lignines nécessite la mise en œuvre de techniques de dépolymérisation par des traitements chimiques relativement complexes [177].

Tableau 1.5 : Compositions moyennes des deux types de liège selon les principales études rapportées par Pintor et al. [176]

Référence	Masse (%)				
	Subérine	Lignines	Polysaccharides	Extractibles	Cendres
Liège vierge					
Caldas et al. [178]	45	27	12	10	5
Pereira [177]	45,3	21,1	12,8	19,2	1,2
Pereira [174]	38,6	21,7	18,2	15,3	0,7
Moyenne	42,9	23,2	14,4	14,8	2,3

Liège de reproduction					
Gil [179]	42	21,5	16	13	-
Caldas et al. [178]	48	29	12	8,5	2,1
Pereira [177]	34,1	26,3	26,1	13,7	2,6
Parameswaran [180]	33	13	6	24	-
Carvalho [181]	50	19	13	15	3
Conde et al. [182]	62	23	21	11	-
Jové et al. [175]	40	21	11	15	0,85
Cunha et al. [183]	41	24,9	18,4	11,4	0,89
Moyenne	44,1	21,8	15	14,2	2,1

Les valeurs moyennes calculées montrent peu de différences entre le liège vierge et le liège de reproduction. Cependant, seules deux études menées par Helena Pereira fournissent une description de la composition chimique des deux types de liège dans le même article et dans la même temporalité. Son article de 1988 [174] rapporte par exemple la composition de liège vierge et de liège de reproduction issus de la même localisation et déterminée selon les mêmes protocoles. Ces données sont rapportées dans le tableau 1.6 ci-dessous. Elles fournissent également des informations sur les extractibles en les classant en fonction du solvant utilisé pour les extraire ce qui peut donner des indications générales sur leur nature chimique.

Deux différences significatives sont observées. La première sur l'abondance de la subérine qui compte pour 35 % dans le liège vierge contre près de 40 % dans le liège de reproduction. La seconde sur la teneur en extractibles totaux avec près de 17 % pour le liège vierge contre 14 % pour le liège de reproduction. Des différences notables sont observées sur la nature supposée des extractibles. La fraction au dichlorométhane, très apolaire, serait majoritairement composée de cires, chaînes grasses et triterpènes. Le liège vierge en présenterait ainsi une plus forte teneur. Concernant les fractions à l'éthanol et à l'eau, elles seraient majoritairement constituées de composés phénoliques et d'acides gras. En combinant ces deux fractions, les deux types de lièges semblent présenter ici des valeurs similaires avec près de 9 % en masse.

Tableau 1.6 : Compositions des deux types de liège issus d'une même localisation ; adapté des données de Pereira [174]

Composants	Masse (%)	
	Liège vierge	Liège de reproduction
Subérine	35,2	39,4
Lignines	22,4	23
Polysaccharides	21,3	19,9
Extractibles totaux	16,9	14,2
- dont dichlorométhane	7,9	5,4
- dont éthanol	5,8	4,8
- dont eau	3,2	4
Cendres	0,9	1,2

Les valeurs moyennes calculées montrent dans tous les cas que la subérine est le composant majoritaire du liège avec entre 35 et 45 % de sa masse. C'est un composé qui occuperait un rôle de protection de la paroi cellulaire contre les agressions extérieures. La subérine montre par exemple un

fort caractère hydrophobe [184] mais aussi une faible dégradation thermique en dessous de 350°C comme l'on montré Shangguan et al. [185]. Sa structure exacte n'est pas connue et semble varier en fonction des espèces ou des conditions environnementales [158]. Le terme subérine fait donc plutôt référence à une famille d'oligomères plus qu'à une molécule unique. Les monomères issus de la dépolymérisation de la subérine du liège sont en revanche relativement bien connus et décrits dans la littérature au travers de différentes études [184] [186] [187] [188] [189]. Il existe donc un consensus global sur le fait qu'elle serait composée de deux domaines distincts dits poly-aliphatiques et polyphénoliques. La figure 1.33 présente une structure représentative de la subérine du liège rapportée par Gil et Moiteiro [190]. Le domaine polyphénolique est observé à gauche tandis que le domaine poly-aliphatique composé de diverses chaînes grasses (non exhaustives) peut être observé à droite. Selon plusieurs études, la subérine serait fixée à la paroi cellulaire par des liaisons covalentes avec les polysaccharides (cellulose et hémicelluloses). Aroso et al. [191] exposent de manière simplifiée les principaux monomères issus de la subérine du liège dans leur revue de 2017.

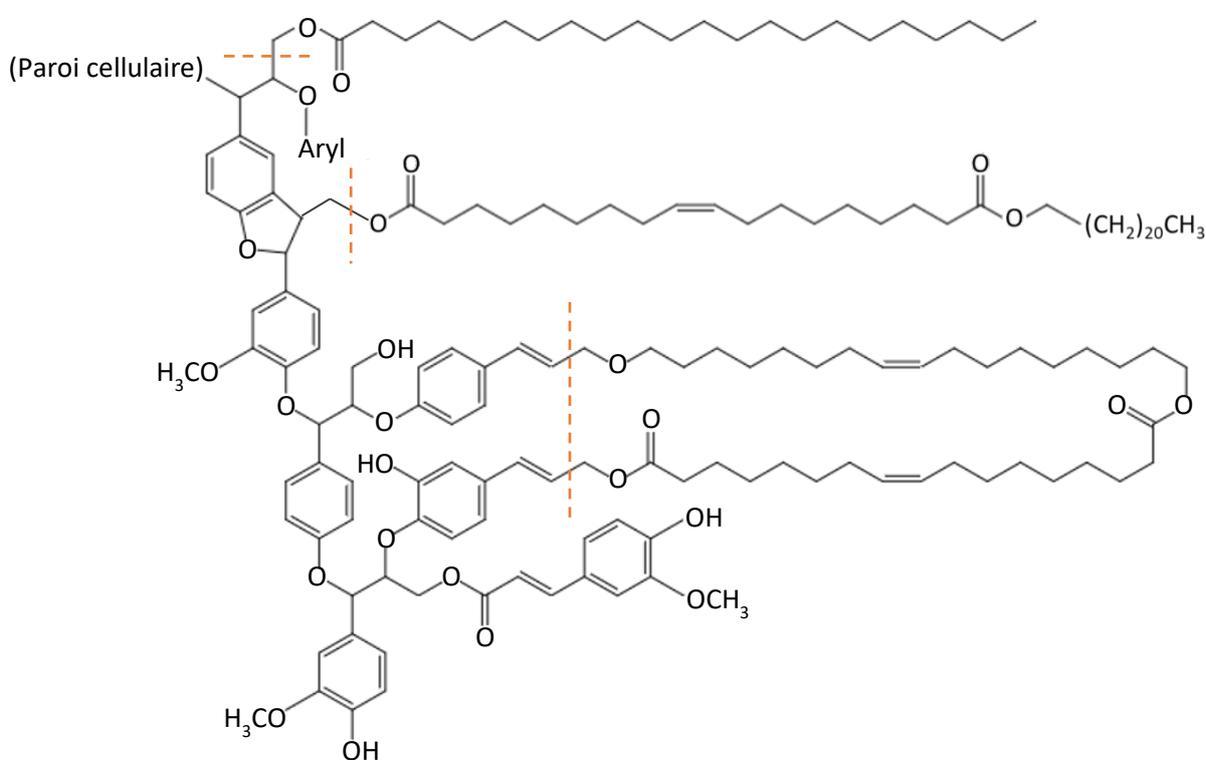


Figure 1.33 : Modèle de la structure de la subérine du liège ; domaine poly-phénolique à gauche des tirets ; domaine poly-aliphatique à droite des tirets ; adapté des travaux de Gil et Moiteiro [190]

Les lignines représentent le second constituant principal du liège, entre 20 et 25 % de sa masse totale. Les polysaccharides, cellulose et hémicelluloses, en représentent 16 à 20 % et sont le dernier constituant majeur de la paroi cellulaire. Ces biopolymères ont déjà été décrits dans la section 1.1.2 sur la composition du bois et leur agencement est similaire à celui y étant décrit.

Enfin, le liège contient des composés extractibles libres c'est-à-dire non liés chimiquement aux biopolymères de la paroi cellulaire. Ces derniers sont facilement extraits lors de l'exposition du liège à un solvant ou mélange de solvants. Ils comptent selon les chiffres rapportés pour 14 à 17 % de la masse

du liège en moyenne. De nombreuses études ont été menées afin d'identifier et quantifier les différentes molécules issues des extraits du liège. Parmi celles-ci, les études de Mota et al. [192] ainsi que les deux revues de Carriço et al. de 2018 [193] et de 2023 [194] se démarquent en fournissant une synthèse des principaux travaux d'identification menés.

Deux principales familles de composés extractibles ont été identifiées dans le liège : les composés aliphatiques et les composés phénoliques. Les aliphatiques représentent en moyenne 5 à 8 % de la masse du liège et sont solubles dans les solvants apolaires comme le dichlorométhane ou l'hexane [158]. Les principaux composants identifiés sont des triterpènes qui en représenteraient en moyenne la moitié. Les travaux de Castola et al. de 2002 [195] et 2005 [196] ainsi que Sousa et al. [197] fournissent des éléments sur l'élucidation de la fraction terpénique des extraits de liège. Les principaux terpènes identifiés sont la friedéline, la bétuline et l'acide bétulinique. Les terpénoïdes peuvent parfois présenter des propriétés antibactériennes ou pharmacologiques. La figure 1.34 ci-dessous présente la structure de la friedéline, composant majoritaire de la fraction aliphatique du liège.

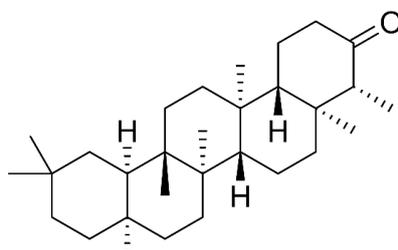


Figure 1.34 : Structure moléculaire de la friedéline, triterpène majoritaire du liège

Hormis les terpénoïdes, la fraction aliphatique comprend une forte diversité d'alcane, d'acides gras, d'alcools gras et de triglycérides. La plupart de ces composés seraient soit issus du métabolisme secondaire responsable de la biosynthèse de la subérine soit de l'hydrolyse de certains fragments du domaine aliphatique de la subérine. Ces composés ne présentent que peu d'intérêt pour la valorisation du liège dans les productions à forte valeur ajoutée.

La seconde famille d'extractibles identifiés dans le liège regroupe les composés phénoliques. Ces derniers sont des métabolites secondaires aromatiques constitués au minimum d'une unité phénol. Ils présentent une forte diversité de structures et sont issus de la voie métabolique du shikimate [14]. Ils sont très abondants dans les différents tissus des végétaux et occupent diverses fonctions et leur biosynthèse peut être stimulée par des facteurs biotiques ou abiotiques. Vermerris et Nicholson [139] ont proposé une revue des méthodes de classification et des différentes familles de composés phénoliques connues.

Dans le monde végétal, les composés phénoliques existent souvent sous une forme glycosylée, c'est-à-dire liés à une unité monosaccharidique. Pour des raisons de simplification et de cohérence, les composés sont souvent identifiés en fonction de leur fragment aglycone dépourvu de l'unité monosaccharidique afin de ne pas complexifier l'identification des extraits. De plus, lors de l'analyse par spectrométrie de masse, la plus couramment utilisée (c.f. section 1.3.4), les liaisons avec ces unités sont souvent rompues, permettant l'observation des ions caractéristiques du composé phénolique aglycone correspondant. Cela a notamment été observé dans le cas des composés glycosylés de l'acide ellagique dans les travaux de Santos et al. de 2013 [198] et Touati et al. [199] sur l'identification des composés phénoliques du liège.

Concernant les extraits de liège, deux principales classes de composés phénoliques ont été identifiées : les acides phénoliques et les ellagitanins représentant 6 à 9 % de la masse du liège [158]. Certaines études rapportent aussi la présence de flavonoïdes et de coumarines dans une proportion assez faible [200] [201]. Le tableau 1.7 fait état des principaux travaux de quantification des composés phénoliques du liège de reproduction. Aucune étude concernant le liège vierge n'a été menée à ce jour.

Tableau 1.7 : Principaux travaux de quantification et d'identification des composés phénoliques majoritaires du liège de reproduction

Composé	Classe chimique	Quantification [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (liège sec)]	Référence
Acide gallique	Acides phénoliques	931,01	Touati et al. [199]
		736,48	Santos et al. (2013) [198]
		241,6	Santos et al. (2010a) [200]
		30,6	Santos et al. (2010b) [200]
		18,3	Conde et al. (1997) [201]
		12	Conde et al. (1998) [202]
Acide ellagique		2031,5	Santos et al. (2010b) [200]
		1576,9	Santos et al. (2010a) [200]
		1246,46	Santos et al. (2013) [198]
		1060,47	Touati et al. [199]
		228,4	Conde et al. (1997) [201]
		192	Conde et al. (1998) [202]
Acide protocatéchique		1414,51	Touati et al. [199]
		118,3	Santos et al. (2010a) [200]
		79,26	Santos et al. (2013) [198]
		48,8	Conde et al. (1997) [201]
		44	Conde et al. (1998) [202]
		17,5	Santos et al. (2010b) [200]
Acide caféique	112,09	Touati et al. [199]	
	57,6	Santos et al. (2010a) [200]	
	12,9	Santos et al. (2010b) [200]	
Castalagine	Ellagitanins	842	Reis et al. [203]
		834	Cadahia et al. [204]
		418	Conde et al. (1998) [202]
Vescalagine		514	Cadahia et al. [204]
		346	Reis et al. [203]
		58	Conde et al. (1998) [202]
Grandinine		297	Cadahia et al. [204]
		193	Reis et al. [203]
		172	Conde et al. (1998) [202]
Roburine A		258	Reis et al. [203]
		52	Cadahia et al. [204]
		51	Conde et al. (1998) [202]
Roburine E		190	Reis et al. [203]
		119	Cadahia et al. [204]
		78	Conde et al. (1998) [202]
Castalagine/Vescalagine		490,89	Touati et al. [199]

La plupart des composés observés et quantifiés dans les différentes études sont issus de la même voie métabolique. L'acide gallique est la molécule à la base de cette voie et est un des analytes majoritaires. C'est un acide phénolique possédant trois fonctions hydroxyles ce qui lui confère un fort potentiel anti-radicalaire. C'est par ailleurs le standard utilisé pour les dosages de polyphénols totaux qui sont exprimés en équivalents acide gallique (EqAG). Les acides protocatéchiques et caféiques sont les deux autres acides phénoliques de forte abondance dans les extraits de liège.

L'acide ellagique, le composé le plus abondant dans la plupart des études, est le dimère de l'acide gallique. Par ailleurs, l'acide hexahydroxydiphénique (HHDP), également dimère de l'acide gallique et intermédiaire métabolique entre l'acide gallique et l'acide ellagique est observé dans certaines études [199] [205] [203]. La figure 1.35 ci-dessous présente la structure de ces trois composés.

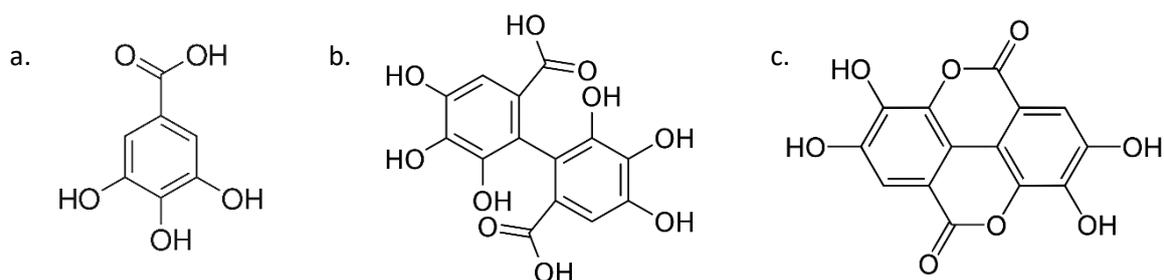


Figure 1.35 : Structures chimiques des acides phénoliques majoritaires du liège : a. acide gallique ; b. acide hexahydroxydiphénique ; c. acide ellagique

Les ellagitanins présents dans le liège sont dérivés de l'acide hexahydroxydiphénique et appartiennent à la famille des tanins hydrolysables. La castalagine et la vescalagine sont les deux ellagitanins majoritairement observés dans les différentes études. Ces deux composés ont la particularité d'être deux diastéréoisomères dont la conformation est étudiée dans les travaux de Vivas et al. [206]. Leur séparation et quantification peut représenter un défi analytique du fait de leur forte ressemblance. La roburine A, également abondante dans le liège, est le dimère de la vescalagine. La figure 1.36 présente la structure chimique des ellagitanins les plus abondants dans le liège. Les unités d'acide gallique à la base de leur structure sont aisément discernables et sont au nombre de cinq.

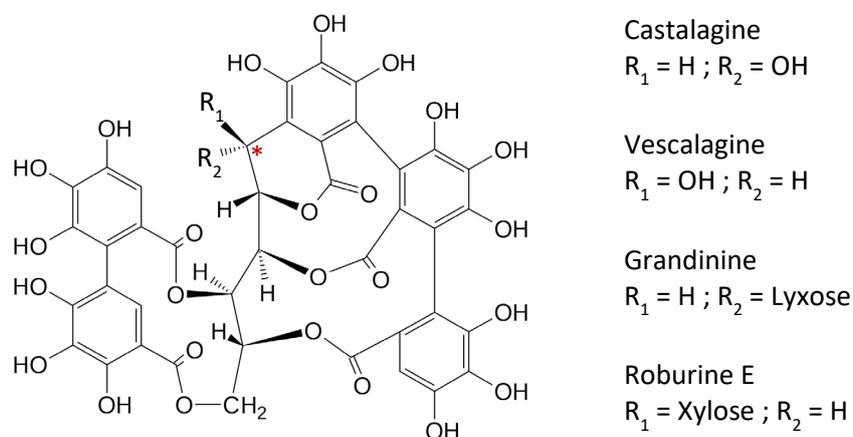


Figure 1.36 : Structures chimiques des ellagitanins majoritaires du liège

Parmi les ellagitanins, la grandinine et la roburine E sont des dérivés glycosylés de la castalagine greffés respectivement d'une unité lyxose et xylose. Les liaisons entre les fragments phénoliques et monosaccharidiques sont ici de type carbone-carbone plus dure à rompre que les liaisons éthers usuellement observées dans les composés phénoliques glycosylés. Ces derniers sont donc considérés comme à part entière lors de l'analyse par spectrométrie de masse.

1.3.4. Procédés d'extraction et d'analyse des métabolites d'intérêt : tanins et polyphénols

L'extraction des composés phénoliques issus d'une matrice végétale est un procédé extensivement étudié qui fait l'objet de nombreux développements, y compris dans le milieu industriel. De manière générale, les méthodes mises en œuvre visent à mettre en contact un solvant sélectionné, selon les affinités des composés cibles, avec la matrice végétale préalablement conditionnée. Diverses techniques permettent d'augmenter le rendement des extractions. Cependant le choix primordial demeure celui du solvant qui déterminera la nature des composés extraits.

Dans le cas de l'extraction des composés phénoliques, ces derniers possèdent généralement une bonne affinité avec les solvants polaires du fait de leurs nombreuses fonctions phénols, hydroxyles et acides carboxyliques. Les alcools simples comme le méthanol et l'éthanol sont souvent utilisés en mélange binaire avec l'eau dans des proportions variables. Le cas du liège n'est pas singulier et la plupart des études citées en section 1.3.3 concernant l'analyse des composés phénoliques utilisent des solvants hydroalcooliques. Le tableau 1.8 ci-dessous recense les différentes méthodes employées ainsi que les principaux résultats concernant le rendement et le dosage des polyphénols totaux par le réactif de Folin-Ciocalteu lorsqu'ils sont mentionnés.

La méthode d'extraction mise en œuvre est un paramètre crucial qui peut influencer fortement le rendement. Cependant, la plupart des études significatives menées jusqu'à présent sur le liège se concentrent uniquement sur la macération mécanique réalisée sur des temps longs de l'ordre de 24 h.

En comparant les données du tableau 1.7 et du tableau 1.8 nous remarquons que les techniques utilisées par Santos et al. (2013 [198] et 2010b [200]) ainsi que Touati et al. [199] ont permis d'obtenir des rendements d'extraction significativement supérieurs aux autres travaux cités. Le dosage des polyphénols totaux suit également la même tendance. Ces trois études mettent en œuvre une technique de macération sous agitation mécanique pendant 24 h sur un liège épuisé au dichlorométhane (extraction Soxhlet, 6 h) afin de le débarrasser des composés aliphatiques. À la différence des autres études décrites dans le tableau 1.8, ces dernières ne comprennent pas d'étape de rinçage du macérat par extraction liquide – liquide. Selon les données du tableau 1.7 (c.f. section 1.3.3), ces trois mêmes méthodes permettent une extraction plus efficace des principaux acides phénoliques et notamment de l'acide gallique. Concernant l'acide ellagique, ce dernier semble avoir une meilleure affinité dans les mélanges hydroalcooliques à plus forte proportion de méthanol (plus apolaires). En effet, Santos et al. [200] [198] rapportent une concentration massique de 1500 à 2000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de liège sec lors de l'utilisation de méthanol à 80 % contre 1250 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ lors de l'utilisation de méthanol à 50 %.

Par ailleurs, concernant l'extraction des ellagitanins, seules 4 études rapportées dans le tableau 1.7 fournissent des données de quantification. Les chiffres rapportés par Reis et al. [203] ainsi que Touati et al. [199] montrent une bonne capacité d'extraction de la castalagine et de la vescalagine par les solvants binaires de moyenne polarité comme le méthanol à 50% et l'acétone à 60 %.

De manière générale, la méthode mise en œuvre Touati et al. [199] semble montrer une meilleure capacité d'extraction des principaux composés phénoliques du liège avec une bonne récupération des acides phénoliques mais aussi des ellagitannins. Cependant, la plupart des méthodes citées demeurent rudimentaires en exploitant uniquement la macération simple et ne comportent pas d'aspects exploratoires concernant les paramètres d'extraction employés. De plus, l'utilisation quasi-systématique de méthanol qui est un solvant cancérigène et toxique ne permet pas d'inscrire le protocole dans une démarche de chimie verte.

Tableau 1.8 : Principales études d'extraction des composés phénoliques du liège

Référence	Solvant utilisé	Méthode extraction	Rendement (%)	Polyphénols totaux [mg _(EqAG) ·g ⁻¹ (liège sec)]
Touati et al. [199]	Méthanol : Eau (50 : 50) *	Agitation 24h	10,14	79,8
Santos et al. (2013) [198]			5,93	19,94
Santos et al. (2010a) [200]	① Méthanol * ② Eau	① Agitation 6h ② Reflux 6h	3,7	10,6
Santos et al. (2010b) [200]	① Méthanol : Eau (80 : 20) * ② Diéthyléther	① Agitation 24h ② ELL	1,2	2,4
Conde et al. (1997) [201]	① Méthanol : Eau (80 : 20) ② Diéthyléther		5,46	4,8
Conde et al. (1998) [202]			3,55	8,2
Cadahia et al. [204]			-	4,8
Reis et al. [203]	① Acétone : Eau (60 : 40) * ② Acétate d'éthyle	① Agitation 9,5h ② ELL	-	-
Fernandes et al. (2009) [207]	① Ethanol : Eau (12 : 88) ② Acétate d'éthyle	① Macération statique 72h ② ELL	-	-
Fernandes et al. (2011) [205]			-	-
ELL = extraction liquide – liquide ; * = liège au préalable épuisé des composés aliphatiques au dichlorométhane (soxhlet)				

Méthodes d'extractions applicables et optimisation des paramètres

La mise œuvre de techniques d'extraction innovantes peut dans un tel contexte représenter une opportunité significative pour le développement de méthodes plus efficaces permettant une meilleure récupération des composés d'intérêt. Oreopoulou et al. [208] proposent dans leurs travaux de 2019 une revue générale des méthodes conventionnelles et innovantes ainsi que des paramètres appliqués à l'extraction des composés phénoliques. Le tableau 1.9 ci-dessous recense les principales techniques, leur principe de fonctionnement succinct ainsi que les avantages et inconvénients liés à leur mise en œuvre. Ce tableau n'est pas exhaustif et il existe d'autres méthodes exploratoires faisant l'objet d'une recherche active comme l'extraction par champ électrique pulsé ou l'extraction assistée par enzyme. Ces dernières demeurent marginales et complexes à exploiter.

Tableau 1.9 : Principales techniques d'extraction (conventionnelles et innovantes) des composés phénoliques : principe, avantages et inconvénients.

	Technique	Principe	Avantages	Inconvénients
Conventionnelles	Macération statique (M)	Contact solvant – matrice simple	- Mise en œuvre facile - Faible cout énergétique	- Rendements faibles - Temps (6 à 48 h)
	Macération mécanique (MM)	Contact solvant – matrice sous agitation	- Peu de matériel - Diversité de solvants	- Consommation de solvants
	Soxhlet (ES)	Epuisement par extractions successives à chaud	- Epuisement de la matrice - Moins de solvant - Température stable	- Solvant unique - Temps (≈ 8h) - Peu de contrôle paramétrique - Température fixe (reflux)
Innovantes	Assistée par ultrasons (EUS)	Cavitation et déstructuration cellulaire par les US	- Meilleurs rendements potentiels - Peu de matériel - Temps (30 à 60 min)	- Echauffement incontrôlé - Phénomène peu uniforme
	Assistée par micro-ondes (EMO)	Cinétique d'extraction accélérée par les MO	- Meilleurs rendements potentiels - Temps (quelques minutes)	- Echauffement rapide et incontrôlé - Appareillage couteux - Choix des solvants
	Assistée par pression (ASE*)	Pression et température en dessous du point critique du solvant.	- Meilleurs rendements potentiels - Moins de solvant - Temps (10 à 60 min) - Contrôle paramétrique - Meilleure pénétration du solvant	- Appareillage couteux - Quelques solvants proscrits
	Fluides supercritiques (EFS)	Conditions de pression et de température au-delà du point critique du solvant.	- Solvants (CO ₂ ; H ₂ O) non toxiques et abondants - Hauts rendements potentiels - Meilleure pénétration du solvant	- Mise en œuvre complexe - Appareillage couteux - Cout énergétique - Diversité de solvants faible - Temps variable (de l'ordre de l'heure)
* ASE = Accelerated Solvent Extraction				
Références et revues de littérature : EUS [209] [210] [211] ; EMO [212] [213] ; ASE [214] [215] [216] ; EFS [217] [218]				

En dehors des techniques conventionnelles, les techniques dites innovantes ont souvent recours à un appareillage spécifique plus ou moins couteux et difficile à mettre en œuvre. La contrepartie est quasi-systématiquement un gain significatif du rendement ou une diminution marquée du temps nécessaire pour mener à bien l'extraction. De nombreux travaux proposent une étude comparative de plusieurs techniques appliquées à une même matrice végétale afin de déterminer le gain dans l'extraction des composés phénoliques de manière expérimentale [219] [220] [221]. Les travaux de Mašković et al. [220] ont par exemple déterminé que la technique d'extraction assistée par pression à l'eau montrait le meilleur potentiel de récupération des composés phénoliques de la sarriette commune. Cependant,

ces résultats sont largement influencés par la matrice végétale étudiée et les paramètres d'extraction sélectionnés. Or, il n'existe pas, à l'heure actuelle, d'étude comparative portant sur l'optimisation de l'extraction des composés phénoliques du liège et en particulier du liège vierge. Une telle étude permettrait d'explorer des voies nouvelles pour la valorisation de cette agro-ressource en établissant de nouveaux protocoles expérimentaux optimisés.

Par ailleurs, l'optimisation d'une méthode d'extraction dans le cas de matrices végétales est dépendante de nombreux paramètres. Nous pouvons notamment citer par ordre décroissant d'importance :

- Nature du solvant ou mélange de solvants ;

Le choix du solvant est crucial et orienté selon l'affinité des composés ciblés [222] [223]. La caractéristique principale qui déterminera les types de composés extraits par un solvant est sa polarité [224]. D'autres aspects doivent cependant être pris en compte comme sa toxicité ou sa réactivité.

- Temps d'extraction ;

Le temps de mise en œuvre de l'extraction est très dépendant de la technique employée. Cependant, un temps plus long aura tendance à offrir de meilleurs rendements et ce jusqu'à ce que l'équilibre entre la phase solvantée et la phase solide soit atteint. Le temps minimal permettant d'atteindre ce plateau est souvent recherché lors de l'optimisation d'une méthode.

- Température d'extraction ;

La température dans le milieu d'extraction est un paramètre pouvant augmenter grandement le rendement d'une technique et diminuer également le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre décrit précédemment. Toutefois, une augmentation trop importante de la température peut dégrader des composés thermosensibles [225] [226].

- Rapport solide – solvant ;

La quantité de solvant mise en contact avec une masse donnée de matériel peut jouer un rôle important dans le rendement d'extraction [227]. Une quantité de solvant trop faible peut causer un mauvais transfert des composés cibles par effet de saturation. A l'inverse, une quantité trop élevée peut causer l'extraction de composés non-ciblés et engendrer une consommation de solvant élevée.

- Facteurs propres à la matrice végétale.

Enfin, certains paramètres liés à la matrice végétale peuvent influencer dans une moindre mesure la qualité et le rendement d'une extraction. C'est notamment le cas de la granulométrie des particules dans le cas où celle-ci est broyée. En effet, la diminution de la taille des particules a tendance à permettre une augmentation du rendement par augmentation de la surface d'échange entre les deux phases [228] [229].

Bien que le rendement soit un indicateur important de l'efficacité d'une méthode, il ne fournit pas d'information sur la structure et la nature chimique des composés présents dans un extrait. Ainsi, la sélection d'une méthode d'extraction et l'optimisation des paramètres liés peuvent être guidées par des techniques de caractérisation plus ou moins complexes des extraits obtenus.

Le dosage des polyphénols totaux par le réactif de Folin-Ciocalteu [230] ainsi que l'évaluation de l'activité antioxydante [175] [176] d'un extrait sont de bons indicateurs de la concentration en composés phénoliques. Ces dosages spectrophotométriques sont rapides à mettre en œuvre en permettant d'effectuer plusieurs mesures simultanément et représentent ainsi un atout majeur dans

la phase de développement. Ils sont ainsi souvent employés dans l'optimisation des méthodes d'extraction ciblées. Cependant, seule la nature chimique des composés majoritaires sont révélés et une analyse fine est parfois nécessaire afin d'élucider, d'identifier et de quantifier les constituants des extraits obtenus.

Analyse fine des composés phénoliques des extraits

Les extraits naturels sont des mélanges souvent qualifiés de complexes. L'analyse fine de ces derniers vise de manière générale à identifier puis quantifier dans la mesure du possible les différents analytes. Dans le cas des composés phénoliques, la chromatographie en phase liquide couplée est l'outil le plus adapté à la séparation et l'identification des mélanges complexes [233] [234].

La séparation est majoritairement menée en phase inverse sur une colonne de silice greffée (C_8 ou C_{18}) et à l'aide de solvants polaires comme l'eau, le méthanol et l'acétonitrile [224] [235]. La détection est par la suite menée par couplage avec des détecteurs unitaires ou branchés en série. Le couplage CLHP – DAD – SM est souvent employé et repose sur l'utilisation d'un détecteur UV-Visible à barrettes de diodes (DAD) en série avec un spectromètre de masse (SM).

Le DAD fournit des informations cruciales sur la famille chimique des composés élués mais est également souvent utilisé pour la quantification des composés. En effet, la réponse des détecteurs UV-Visible est moins bruitée qu'en spectrométrie de masse et l'intensité des pics est souvent proportionnelle à la concentration du composé dans le mélange. Chaque famille de composé est caractérisée par des maximums d'absorbance à des longueurs d'ondes spécifiques.

Par ailleurs, le spectromètre de masse permet une ionisation des composés élués et fournit des informations structurales précises pour l'identification de ces derniers. L'observation de l'ion moléculaire $[M - H]^-$ est une première indication importante permettant de valider la masse moléculaire du composé. La fragmentation de cet ion, en cas d'ionisation plus forte, produit des ions fils spécifiques au composé observé. La connaissance du schéma de fragmentation et des ions caractéristiques d'une molécule permettent de valider son identification [236]. Le tableau 1.10 ci-dessous consigne les informations d'identification des principaux composés majoritaires des extraits de liège obtenus dans la bibliographie.

Tableau 1.10 : Principales caractéristiques des composés majoritaires du liège pour leur identification et quantification par CLHP

Composé	$[M-H]^-$	MS^2 (m/z) par abondance relative [Références]	λ_{max} (nm) [Références]
Acide gallique	169	125 [198] [199]	270 [205]
Acide ellagique	301	284, 257, 229 [198] [199]	250, 273 [205]
Acide protocatéchique	153	109 [198] [199]	259, 293 [205]
Acide caféique	179	135 [198] [199]	322 [205]
Castalagine	933	631, 569, 897 [203] [205]	238 [203]
Vescalagine	933	915, 871, 569 [203] [205]	
Grandinine	1065	975, 931, 987 [203]	
Roburine E	1065	975, 1029, 931 [203]	
Roburine A	1850	915, 871, 569 [203]	

1.4. Conclusion de chapitre, objectifs de thèse et plan du manuscrit

Ce chapitre a permis de mettre en évidence le contexte scientifique général dans lequel s'inscrivent les travaux présentés dans ce manuscrit. L'étude bibliographique a dans un premier temps montré l'intérêt grandissant du bois comme matériau écoresponsable dans les domaines de la construction et de l'aménagement. Les prédictions indiquent une nette augmentation de son utilisation dans le monde au cours des prochaines décennies. Le bois demeure cependant sensible au risque incendie et peut par conséquent représenter un point de vulnérabilité lors de différents *scenarii* d'exposition au feu (milieu domestique, interfaces forêt – habitat). Son comportement est néanmoins extensivement étudié. Ainsi, la compréhension globale des phénomènes liés à sa dégradation ont permis de définir des voies d'amélioration de sa résistance lors de l'exposition à une source de chaleur. Dans ce cadre, certaines mesures cruciales tenant à différents aspects (allumabilité, consumabilité, combustibilité) doivent être investigués comme le dégagement d'énergie ou l'inflammation. Le calorimètre à cône s'établit comme le principal outil permettant de telles mesures à l'échelle du matériau.

La seconde partie de ce chapitre visait à présenter une revue de la littérature scientifique liée aux aspects généraux de l'ignifugation des matériaux. Parmi les différents mécanismes étudiés, le charbonnement et l'intumescence présentent plusieurs intérêts. Ces retardateurs de flamme reposent sur un effet synergique entre des acides inorganiques et des polyols (sources de carbone riches en fonctions hydroxyles) permettant la formation d'une couche charbonnée isolante et expansive sous l'effet de la chaleur. Dans certains cas, ces systèmes permettent d'exacerber la capacité naturelle d'un matériau à produire du charbon. Pour le bois par exemple, deux modes d'ignifugation basés sur le mécanisme d'intumescence sont principalement employés : le traitement de surface par un revêtement intégrant une formulation RF ou l'imprégnation d'agents ignifuges dans la masse du bois (traitement sous vide). La première technique présente l'intérêt d'être plus facilement applicable, peu onéreuse, versatile et robuste. L'étude bibliographique a également permis de montrer l'intérêt de l'utilisation de différents composés biosourcés dans ces formulations et notamment des composés phénoliques et tanins. Ces derniers ont fait l'objet de nombreuses études ayant en effet montré leur fort potentiel de charbonnement révélant ainsi des possibilités d'intégration de ces composés dans des systèmes intumescents. Les principales caractéristiques garantant des propriétés des composés phénoliques sont l'abondance en fonctions hydroxyles réactives et la présence de noyaux aromatiques.

Les composés phénoliques sont naturellement abondants dans la biomasse végétale sous forme de biopolymères (lignines) ou d'extractibles et il est possible d'envisager leur extraction par traitement chimique d'une matrice végétale. De nombreux travaux récents se focalisent sur l'utilisation de la biomasse (coproduits, sous-produits) issue de l'agriculture afin de la valoriser dans des productions à forte valeur ajoutée. Cette démarche permet également de proposer des alternatives naturelles aux produits pétrochimiques usuellement employés. La dernière partie de cette étude bibliographique visait ainsi à montrer le potentiel du liège vierge (*Quercus suber* L.) comme source de composés phénoliques extractibles à fort potentiel pour l'intégration dans des RF intumescents. Le liège vierge, précurseur du liège de reproduction, apparaît comme une biomasse peu valorisée et abondante sur les territoires abritant des suberaies. La revue de la littérature a permis de montrer que ce dernier reste peu étudié et qu'il n'existe que peu d'études portant sur sa composition chimique et notamment la caractérisation de sa fraction phénolique.

Ainsi, les travaux présentés dans ce manuscrit ont pour but d'investiguer l'apport potentiel d'extraits naturels de liège vierge dans des formulations intumescents. Ces systèmes seront appliqués au matériau bois par un revêtement de surface afin d'améliorer son comportement face au feu.

Chapitre 2 : Matériel et méthodes

Ce deuxième chapitre consigne les différents protocoles, méthodes et techniques mis en œuvre pour mener à bien les travaux présentés dans ce manuscrit. Pour répondre à la problématique générale soulevée précédemment et appréhender au mieux les objectifs décrits, trois axes d'expérimentations ont été définis. Le premier vise à développer et optimiser une méthode de récupération des extractibles du liège vierge ; notamment des composés phénoliques ; puis à les caractériser chimiquement. Le deuxième axe a pour objectif d'intégrer différents extraits dans des formulations intumescents et de mener une étude comparative aux petites échelles : matière et macroscopique. Le troisième et dernier axe se focalise sur l'intégration des formulations retenues dans des peintures adaptées au matériau bois et sur l'évaluation de leur performance au feu par différents tests à l'échelle matériau puis à la pleine échelle (échelle du terrain).

Table des matières – Chapitre 2

Table des figures – Chapitre 2	83
Tableaux – Chapitre 2.....	84
2.1. Matériel végétal et produits.....	85
2.1.1. Échantillonnage et conditionnement du liège	85
2.1.2. Solvants et produits de référence.....	87
2.2. Méthodes d'extraction et appareillages	88
2.2.1. Extraction	89
2.2.2. Rendements et conservation des extraits obtenus	91
2.3. Analyse chimique	91
2.3.1. Dosages spectrophotométriques.....	91
2.3.2. Fractionnement et purification sur colonne	94
2.3.3. Identification des métabolites par chromatographie liquide couplée	94
2.4. Analyses thermogravimétriques à l'échelle matière.....	96
2.5. Formulations intumescents : développement et comportement au feu à l'échelle macroscopique du mélange ternaire.....	97
2.5.1. Présentation du calorimètre à cône.....	97
2.5.2. Formulations intumescents.....	99
2.5.3. Conditionnement sous forme de pastilles	99
2.5.4. Conditions expérimentales	100
2.5.5. Mesures de performance de l'intumescence à l'échelle macroscopique.....	100
2.6. Analyse des couches carbonnées.....	101
2.6.1. IRTF du solide	101
2.6.2. Microscopie électronique à balayage et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie	102
2.7. Formulation de peintures.....	102
2.7.1. Composants et proportions	103
2.7.2. Protocole de dispersion et caractérisation des peintures	103
2.8. Essais de réaction au feu des peintures intumescents à l'échelle matériau.....	105
2.8.1. Conditionnement et caractéristiques du substrat	105
2.8.2. Application de peinture et caractérisation du revêtement	107
2.8.3. Conditions expérimentales d'exposition à un flux de chaleur	109
2.8.4. Performance et métrologie associée	111
2.9. Evaluation des performances à la pleine échelle.....	112
2.9.1. Présentation de la plateforme d'expérimentation EXPLORII.....	112
2.9.2. Supports d'évaluation de performance	114
2.9.3. Conditions expérimentales et acquisition de données.....	115

Table des figures – Chapitre 2

Figure 2.1 : Panneau de liège vierge brut récolté (vue de la face externe du liège).....	85
Figure 2.2 : Liège vierge après nettoyage. Plan radial (gauche) et axial (droite) ; A. phellème ; B. lenticelles	86
Figure 2.3 : Profil granulométrique du broyat de liège selon la taille des particules (% _{masse}) ; a. brut ; b. épuré	86
Figure 2.4 : Processus et paramètres d'optimisation pour l'extraction assistée par pression	90
Figure 2.5 : Schéma simplifié du fonctionnement de l'extracteur assisté par pression	91
Figure 2.6 : Calibration de l'absorbance en fonction de la concentration massique en acide gallique	92
Figure 2.7 : Courbe de calibration de l' AUC_{nette} en fonction de la concentration en Trolox	93
Figure 2.8 : Gradient de solvant pour l'élution des composés par la méthode A.....	95
Figure 2.9 : Gradient de solvant pour l'élution des composés par la méthode B.....	96
Figure 2.10 : Schéma simplifié du calorimètre à cône	98
Figure 2.11 : Configuration expérimentale au calorimètre à cône à l'échelle macroscopique	100
Figure 2.12 : Schéma du modèle d'écoulement laminaire lors d'une dispersion (documentation VMA)	104
Figure 2.13 : Cinétique de perte de masse du bois de sapin conditionné à 25 °C ; 40 % HR.....	106
Figure 2.14 : Dispositif d'application de peinture au pistolet basse pression ; a. vue de face ; b. vue de côté.....	107
Figure 2.15 : Schéma à l'échelle des plaques notées X_n^{TC} équipées de thermocouples ; hachure = pièce à débiter	108
Figure 2.16 : Schéma de découpe pour l'observation au MEB sur la pièce débitée en figure 2.15....	108
Figure 2.17 : Dispositif expérimental pour la série X_n (non-intrusive)	109
Figure 2.18 : Dispositif expérimental pour la série X_n^{TC} (intrusive)	110
Figure 2.19 : Schéma de la plateforme EXPLORII ; a. vue du dessus ; b. maison instrumentée vue de face ; c. vue de côté ; A, B et C = emplacements de fenêtres / volets	113
Figure 2.20 : Schéma d'agencement des peintures sur un volet en bois.....	115
Figure 2.21 : Mesures de direction de vent et paramètres associés ; A = vent favorable ; B = vent latéral ; C = vent défavorable	116

Tableaux – Chapitre 2

Tableau 2.1 : Récapitulatif des produits et réactifs chimiques utilisés.....	87
Tableau 2.2 : Composés standards utilisés dans la caractérisation chimique des extraits de liège vierge	88
Tableau 2.3 : Mélanges de solvants neutres utilisés lors de l'optimisation de la méthode d'extraction	88
Tableau 2.4 : Différents éluants utilisés pour la séparation par chromatographie sur colonne	94
Tableau 2.5 : Composants et proportions (ratio en masse) des différentes formulations testées	99
Tableau 2.6 : Principales fonctions et bandes d'absorption IR étudiées dans nos travaux	101
Tableau 2.7 : Récapitulatif des avantages et inconvénients des deux modes d'imagerie au MEB.....	102
Tableau 2.8 : Différentes formulations de peintures étudiées dans nos travaux.....	103
Tableau 2.9 : Résultats d'analyse élémentaire et pouvoir calorifique du bois de sapin ; brut = matrice non séchée ; sec = matrice séchée.....	106
Tableau 2.10 : Emissivités moyennes calculées pour les différentes peintures formulées sur la gamme spectrale de la caméra infrarouge	111
Tableau 2.11 : Conditions initiales pour chacun des essais menés.....	117

2.1. Matériel végétal et produits

2.1.1. Échantillonnage et conditionnement du liège

La majorité du liège vierge a été récoltée de manière aléatoire au sein des stocks régionaux de SylvaCoop¹ ; coopérative locale d'exploitation et de gestion forestière ; et ce avec la collaboration du CNPF (Centre National de la Propriété Forestière) de Corse². Ce liège a lui-même été récolté sur l'ensemble des terrains adhérents à la coopérative au cours de l'été 2020, sans distinction géographique. Ce protocole assure donc une homogénéité de composition chimique en permettant de s'affranchir d'une potentielle variabilité chimique liée à la provenance locale du liège comme cela a pu être montré par l'étude de Castola et al. [195] sur le territoire corse. D'autres études ont mis en lumière une variabilité géographique dans les concentrations en métabolites issus du liège notamment par Pereira et al. [174] et Conde et al. [202].

Le matériel végétal récolté a été conservé en intérieur à une température de 20 °C et une humidité relative (% HR) comprise entre 40 et 60 % ainsi qu'à l'abri de l'humidité et de l'exposition directe du soleil. Un panneau de liège vierge brut est montré en figure 2.1.



Figure 2.1 : Panneau de liège vierge brut récolté (vue de la face externe du liège)

Le liège brut est tout d'abord brossé afin d'enlever les mousses et impuretés présentes à sa surface. Nous pouvons ainsi observer les tissus caractéristiques du liège ; phellème et lenticelles ; en figure 2.2. Ce liège nettoyé est ensuite réduit en granulat à l'aide d'un broyeur à ciseaux *PX-MFC 90D (Kinematica, Suisse)* équipé d'un tamis de 2 mm. La température du liège à l'intérieur de la chambre de broyage est surveillée par l'insertion d'une sonde PT100 toutes les minutes afin d'éviter un échauffement trop important (> 100 °C) de la matrice qui engendrerait une dégradation des composés phénoliques d'intérêt pouvant survenir dès 100 °C [237]. La vitesse de broyage maximale est ainsi fixée à 3000 rotations par minute (rpm) et permet un broyage constant sans échauffer le liège au-delà du seuil fixé précédemment. La granulométrie du broyat obtenu a été déterminée par tamisages successifs et le profil suivant a pu être représenté (c.f. figure 2.3). Ce dernier montre une prédominance des particules de taille comprise entre 1,12 et 2 mm avec près de 32 % du broyat et un pourcentage cumulé des particules comprises entre 0,8 et 2 mm d'environ 60 % (c.f. figure 2.3.a.).

¹ SylvaCoop, 7 avenue Xavier Luciani – 20250 Corte – Mail : info@sylvacoop.corsica

² CRPF de Corse, 9 cours Jean Nicoli – 20090 Ajaccio – Tél : 04 95 23 76 94 – corse@crpf.fr

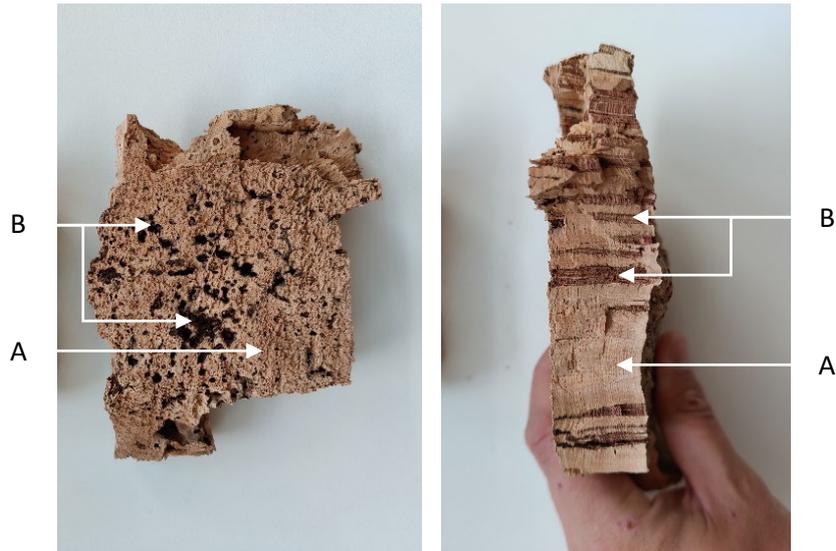


Figure 2.2 : Liège vierge après nettoyage. Plan radial (gauche) et axial (droite) ; A. phellème ; B. lenticelles

Pour les besoins de la phase d'extraction, les particules de taille inférieure à 0,2 mm ont été retirées du broyat final. Ces dernières tendent à s'agglomérer et sédimenter au contact des solvants, ce qui peut diminuer les rendements d'extraction comme l'ont soulevé Vuong et al. [238] dans leur étude de 2011 portant sur l'optimisation des conditions d'extraction des catéchines (polyphénols) du thé vert. Cet effet peut s'intensifier lors d'une extraction sans agitation mécanique avec l'extracteur assisté par pression (ASE) utilisé dans notre étude. De plus, ces particules obstruent les filtres d'extraction de l'appareil ce qui constitue un frein technique duquel nous devons nous affranchir. Dans ce broyat épuré, les particules comprises entre 0,8 et 2 mm représentent 65 % de la masse totale recalculée (c.f. figure 2.3.b.).

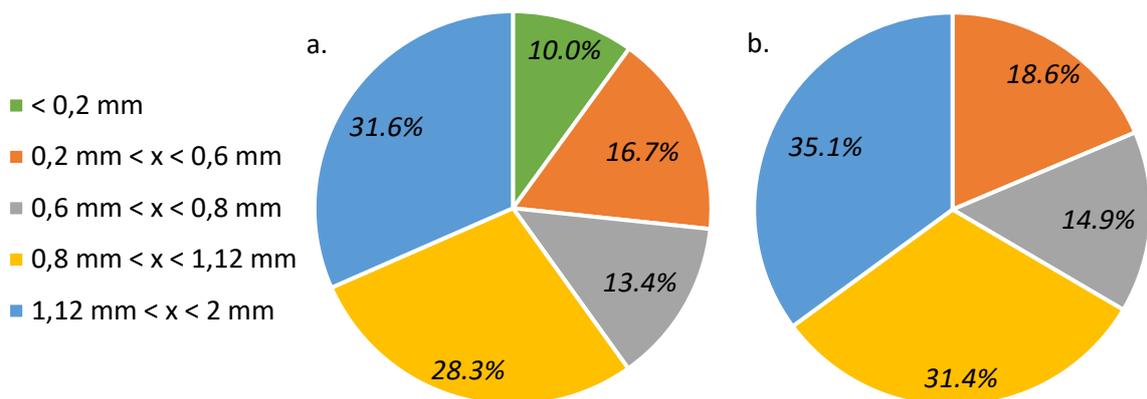


Figure 2.3 : Profil granulométrique du broyat de liège selon la taille des particules (%_{masse}) ; a. brut ; b. épuré

La masse volumique du liège vierge brut non-broyé a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre sur 10 échantillons différents de taille homogène. La moyenne sur 10 mesures a permis d'établir une masse volumique de $401 \pm 66 \text{ kg.m}^{-3}$. Cette valeur est supérieure aux données de la bibliographie qui rapportent une masse volumique maximale d'environ 250 kg.m^{-3} [167] [172]. Ces variations peuvent être causées par l'âge du liège vierge récolté qui subit à chaque nouvelle année de nouvelles contraintes mécaniques lors de la croissance de l'arbre comme évoqué en section 1.3.2 [239]. Ces contraintes sont à la source d'un écrasement des cavités des cellules qui se retrouvent ainsi déformées et compactées [240]. Un liège vierge récolté plus tardivement aura donc une masse volumique plus élevée. De même, cette dernière est nettement supérieure à celle du liège de reproduction qui se situe usuellement entre 150 et 200 kg.m^{-3} [241]. L'humidité relative du liège broyé a également été déterminée à l'aide d'un dessiccateur à lampe halogène XM-60 HR (Precisa, Suisse) par l'exposition d'un échantillon de broyat à une température de 105 °C jusqu'à ce que sa perte de masse soit nulle. La moyenne sur 10 mesures a mis en évidence une teneur en eau de $6.31 \pm 0.47 \%$ aux conditions de stockage mentionnées précédemment ce qui est cohérent avec les mesures issues des données de la bibliographie rapportées par Pires et al. [242] et Lagorce-Tachon et al. [243].

2.1.2. Solvants et produits de référence

Cette sous-section a pour objectif de fournir un référencement des différents produits chimiques utilisés dans le cadre des travaux décrits ci-après. Les deux tableaux suivants consignent les informations des produits et réactifs (c.f. tableau 2.1) et des produits standards de référence (c.f. tableau 2.2). Dans le cas de l'acide gallique, deux types de produit ont été utilisés ; d'une part un produit de référence de haute pureté dans les études de précision (chromatographie liquide, analyse thermogravimétrique et étude à l'échelle macroscopique) et d'autre part un produit moins pur et moins onéreux dans les études à plus grande échelle comme la formulation de peintures.

Tableau 2.1 : Récapitulatif des produits et réactifs chimiques utilisés

Nom	N°CAS	Fabriquant	Grade/Pureté	Index	Conservation
Pentaérythritol	115-77-5	Alfa Aesar	> 98 %	À partir de <u>2.4</u>	Ambiante
Polyphosphate d'ammonium	68333-79-9	Clariant	n.a		
Mélatamine	108-78-1	Sigma-Aldrich	n.a		
Acide gallique (anhydre)	149-91-7	Apollo Scientific	n.a	À partir de <u>2.5</u>	
Réactif de Folin-Ciocalteu	7732-18-5	Sigma-Aldrich	n.a	Section <u>2.3.1</u>	+ 4 °C
AAPH	2997-92-4	Acros Organics	98 %		
Trolox	53188-07-1	Acros Organics	97 %		
Fluorescéine	2321-07-5	Sigma-Aldrich	95 %		
Acide formique	64-18-6	VWR Chemicals	> 99 %	Section <u>2.3.3</u>	Ambiante

Tableau 2.2 : Composés standards utilisés dans la caractérisation chimique des extraits de liège vierge

Nom	N°CAS	Fabriquant	Grade/Pureté	Index	Conservation
Acide gallique	149-91-7	Alfa Aesar	> 99 %	Sections <u>2.3</u> à <u>2.4</u>	+ 4 °C
Castalagine	24312-00-3	Supelco	n.a	Section <u>2.3.3</u>	- 20 °C
Vescalagine	36001-47-5	Supelco	n.a		
Acide ellagique	476-66-4	Supelco	n.a		
Acide protocatéchique	99-50-3	Alfa Aesar	> 98 %		+ 4 °C
Aldéhyde protocatéchique	139-85-5	Alfa Aesar	> 98 %		
Acide caféique	331-39-5	Alfa Aesar	> 98 %		

Les solvants organiques utilisés pour cette étude sont de grade analytique garant d'une haute pureté. L'eau utilisée est de qualité ultrapure avec une conductivité électrique de 0,055 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ obtenue à l'aide d'un appareil *Milli-Q Direct 16 Water Purification System (Millipore, USA)*.

2.2. Méthodes d'extraction et appareillages

Trois techniques ont été investiguées pour le développement d'une méthode d'extraction optimisée du liège vierge :

- Macération sous agitation mécanique (MM)
- Extraction assistée par ultrasons (EUS)
- Extraction assistée par pression (ASE)

Cinq solvants ont été utilisés pour chaque méthode et sont détaillés dans le tableau 2.3 ci-dessous. Dans le cas des extractions dites statiques (MM et EUS), le même ratio en masse solide-solvant de 20 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ a été conservé. Ce ratio permet une extraction significativement plus efficace qu'un ratio de 10 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ tout en permettant une économie de solvant non-négligeable que ne permet pas un ratio de 30 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ [227] [244]. Dans le cas de l'extraction par pression, le procédé de contact peut être qualifié de dynamique. Le mouvement du solvant, même s'il comprend une phase stationnaire plus ou moins longue, se rapproche du principe de percolation et implique le passage du solvant au travers d'un milieu poreux constitué du matériel végétal. Le volume utilisé lors de l'emploi de cette technique, et par extension le ratio solide-solvant, ne peut pas être modifié du fait de la limite imposée par la taille des cellules d'extraction à haute pression. Le volume de rinçage post-stationnaire peut cependant être modulé afin d'augmenter la récupération des analytes.

Tableau 2.3 : Mélanges de solvants neutres utilisés lors de l'optimisation de la méthode d'extraction

Nomenclature	Solvant A	Solvant B	Solvant C	Solvant D	Solvant E
% H₂O	100	75	50	25	0
% Ethanol	0	25	50	75	100

Dans le développement de la méthode d'extraction, seuls des solvants à impact environnemental faible voir nul ont été utilisés afin d'inscrire le protocole dans une démarche de chimie « verte » durable. Cette démarche vise à réduire les déchets chimiques produits, leur toxicité mais également le volume de solvant utilisé lors du protocole et l'énergie déployée lors de sa réalisation. Toutes ces prérogatives justifient en partie la volonté d'utiliser des technologies innovantes comme l'extraction assistée par pression en vue d'étudier la portabilité de la méthode à des échelles industrielles.

2.2.1. Extraction

La macération sous agitation mécanique est la méthode d'extraction la plus simple à mettre en œuvre et nécessite généralement le temps de contact le plus important. Les conditions expérimentales utilisées sont les suivantes ; 10 g de liège vierge sont mis en contact avec 200 mL de solvant (ratio de $20 \text{ mL.g}_{(\text{végétal sec})}^{-1}$) sous agitation à 180 rpm et à température ambiante pendant 6 heures. Cette durée permet d'atteindre le plateau d'équilibre au-delà duquel le rendement d'extraction n'est plus impacté par la durée de l'extraction [244].

Dans le cas de l'extraction assistée par ultrasons, l'appareil utilisé est un sonicateur homogénéiseur à sonde immerisible *UP400St (Hielscher, Allemagne)*. La fréquence de sonication est fixée à 24 kHz (non-réglable) et la puissance de sonication à 100 W [245]. Le ratio de $20 \text{ mL.g}_{(\text{végétal sec})}^{-1}$ est conservé et 20 g de liège sont mis en contact avec 400 mL de solvant comme indiqué dans l'étude de Martínez-Patiño et al. [246]. La densité de puissance ainsi induite dans le milieu est de 250 W.L^{-1} sans tenir compte de la dissipation d'énergie, ce qui en concordance avec les paramètres définis par Dimitrov et al. [247]. Le temps d'extraction est fixé à 30 minutes et un seuil de température de 80 °C a été défini au-delà duquel la sonication cesse le temps que la température du macérat redescende [248]. Le principe de base de l'extraction assistée aux ultrasons repose sur l'utilisation d'ondes ultrasonores à haute fréquence pour induire des vibrations mécaniques dans le milieu d'extraction. Ces vibrations génèrent des ondes de pression et de décompression dans le milieu d'extraction, créant des bulles microscopiques. Lorsque ces bulles atteignent une taille critique, elles implosent, créant des forces de cisaillement et des turbulences locales. Ce phénomène est connu sous le nom de cavitation [210].

Ces deux dernières techniques ont été utilisées pour permettre une étude comparative avec la technique d'extraction assistée par pression. Elles n'ont pas fait l'objet d'une optimisation poussée et les paramètres ont été sélectionnés selon les données issues d'une revue de littérature rigoureuse. Elles représentent toutes deux des techniques d'extraction plus conventionnelles et relativement étudiées et permettent ainsi d'évaluer l'apport potentiel de l'extraction assistée par pression [249].

L'extraction assistée par pression est menée avec un appareil *Dionex ASE 350 (Accelerated Solvent Extractor ; Thermo Scientific, USA)*. Les conditions d'extractions ont fait l'objet d'une optimisation guidée par trois métriques clés : le rendement d'extraction en masse, la concentration en équivalent acide gallique (EqAG – dosage de polyphénols totaux) et le potentiel anti-radicalaire (ORAC) en équivalent Trolox (EqT), tous trois décrits en section 2.3.1.

L'extracteur assisté par pression fonctionne en 5 étapes clés. L'échantillon est tout d'abord chargé dans une cellule étanche en inox munie d'un filtre en partie basse. La cellule est ensuite disposée dans un four à la température de consigne définie par la méthode. Du solvant est injecté dans la cellule jusqu'à atteindre la pression de consigne de l'appareil puis la cellule est scellée pendant un temps donné dit de phase stationnaire pendant laquelle se déroule l'extraction. Puis la vanne statique est

ouverte pour laisser échapper le filtrat en partie basse vers une bouteille de récupération hermétique. Enfin, un volume défini de solvant, dit de rinçage, est passé dans la cellule vers le récupérateur.

Dans notre étude, l'ordre d'optimisation des paramètres de la méthode est fixé comme suit : nature du solvant > température d'extraction > temps de phase statique. Ces paramètres ont par ailleurs été évoqués lors de la description des techniques d'extraction de métabolites des plantes en section 1.3.4. Comme indiqué dans la figure 2.4 ci-dessous, cinq températures et trois temps de phase statique différents ont été testés.

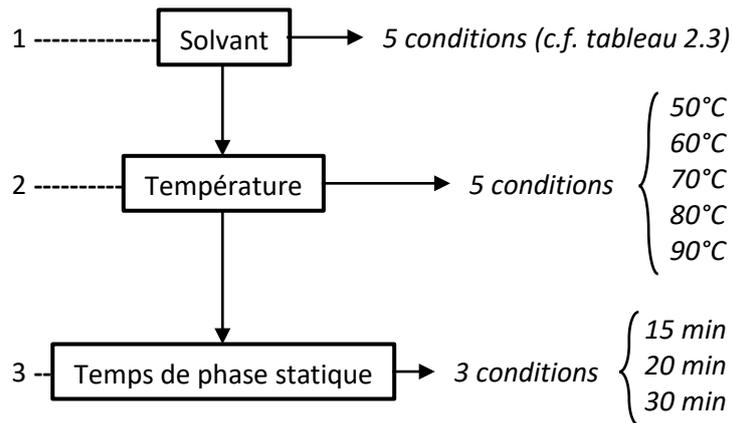


Figure 2.4 : Processus et paramètres d'optimisation pour l'extraction assistée par pression

Les conditions initiales utilisées pour l'évaluation de l'efficacité des différents solvants avant optimisation (étape 1) sont de 70 °C pour un temps de phase statique de 20 min. Les 5 solvants utilisés ont été décrits précédemment en début de section 2.2 (c.f. tableau 2.3).

La pression d'extraction n'est pas modulable et est fixée à 100 bars. Les travaux d'optimisation de la méthode sont menés à l'aide de cellule d'extraction de 22 mL pouvant contenir une masse de broyat de liège de 2 ± 0.1 g par extraction. Ces petites cellules permettent d'effectuer de nombreux essais en limitant la consommation de végétal et de solvant. Une fois la méthode optimisée, des cellules plus grandes, de 100 mL pouvant contenir une masse de 10 ± 0.5 g de liège sont utilisées. Chaque macérat est filtré lors de son évacuation de la cellule par un fritté métallique en acier inoxydable surmonté d'un filtre de cellulose dans le cas des mélanges de solvants contenant de l'éthanol ou d'un filtre de fibre de verre dans le cas des extractions à l'eau.

Le volume de solvant injecté dans la cellule n'est pas contrôlable car dépendant du volume occupé par le végétal et de la pression à atteindre. En revanche, la quantité de solvant utilisée pour le rinçage du substrat à l'issue de la phase statique est fixé à 50 % du volume de la cellule. Cette étape va permettre une meilleure récupération des extractibles d'intérêt. En moyenne, la quantité de solvant totale utilisée par l'appareil lors de l'utilisation de cellules de 100 mL a été mesurée à $16,8 \text{ mL} \cdot \text{g}(\text{végétal sec})^{-1}$. Un schéma simplifié du fonctionnement de l'extracteur assisté par pression est présenté en figure 2.5.

Une étude du pourcentage d'épuisement de la matrice végétale est également menée par la suite. Deux extractions successives sont pour cela réalisées aux conditions initiales définies précédemment pour évaluer l'apport d'une seconde extraction successive sur le rendement final.

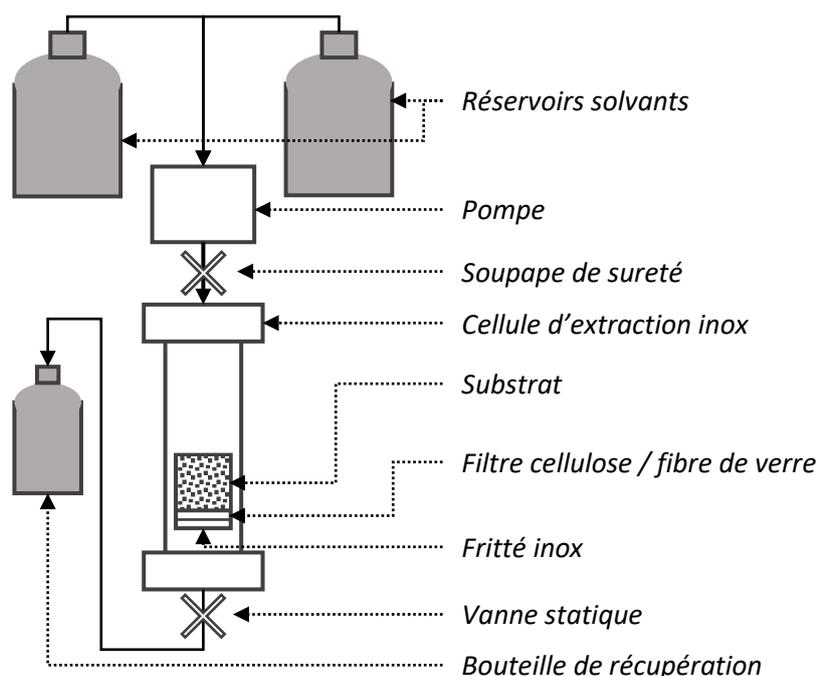


Figure 2.5 : Schéma simplifié du fonctionnement de l'extracteur assisté par pression

2.2.2. Rendements et conservation des extraits obtenus

Les macérats obtenus sont filtrés par décantation sur papier filtre cellulosique (*Whatman, Royaume-Uni*) et traités à l'évaporateur rotatif à 60 °C jusqu'à évaporation complète du solvant afin d'obtenir une poudre brute. Ce procédé permet également de calculer le rendement massique de chaque extraction en $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ et en $\text{mg}\cdot\text{g}(\text{végétal sec})^{-1}$. Chaque échantillon réduit à l'état de poudre est conservé au congélateur à - 20 °C.

2.3. Analyse chimique

L'analyse chimique des extraits obtenus est une étape clé dans la caractérisation de ces derniers et la construction d'une méthode d'extraction optimisée permettant de cibler des analytes spécifiques. Ces derniers sont dans notre cas les composés phénoliques (acides phénoliques et tannins principalement) du liège vierge. Le ciblage d'une famille de molécules particulière peut être guidé par une méthode de dosage spectrophotométrique rapide et reproductible.

2.3.1. Dosages spectrophotométriques

Les composés cibles de notre étude sont les composés phénoliques. Ainsi, nous mettons en œuvre la méthode de dosage des phénols totaux par le réactif de Folin-Ciocalteu. Cette technique spectrophotométrique nous permet d'évaluer la concentration totale en fonctions phénols dans nos différents extraits.

Elle repose sur la réduction d'un mélange d'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et d'acide phosphomolybdique ($H_3PMO_{12}O_{40}$) ; lors de l'oxydation des phénols ; en mélange d'oxydes bleus de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}). La coloration bleue induite est caractérisée par une absorbance maximale (λ_{max}) aux environs de 750 nm proportionnelle à la quantité de fonctions phénols oxydées. Le standard utilisé pour construire la gamme de calibration est l'acide gallique. Cette méthode est dérivée des travaux de Singleton et al. [230] et Prior et al. [232], elle est réalisée en milieu légèrement basique à l'aide d'une solution de Na_2CO_3 à 7,5 %.

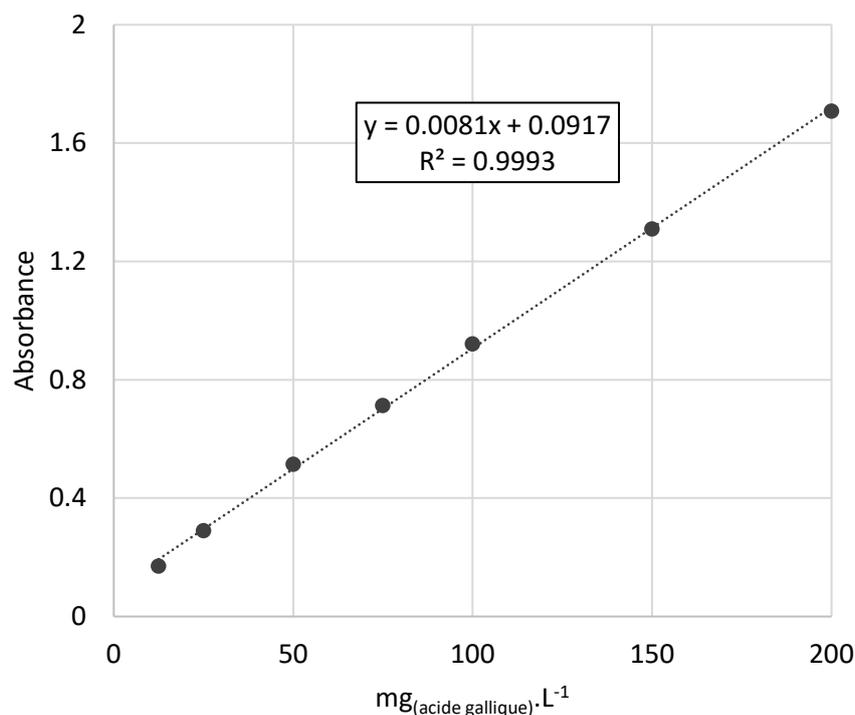


Figure 2.6 : Calibration de l'absorbance en fonction de la concentration massique en acide gallique

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un lecteur de microplaques 96 puits *Infinite M200 PRO* (Tecan, Suisse) permettant des lectures d'absorbance et de fluorescence. L'appareil permet également un contrôle de la température d'incubation et de l'agitation. Les lectures d'absorbance sont effectuées après un temps d'incubation de 30 min à 25 °C et après agitation.

Les analyses sont tripliquées et exprimées en milligrammes d'équivalent en acide gallique (EqAG) par milligrammes d'extrait sec [$mg_{(EqAG)} \cdot mg_{(extrait)}^{-1}$] en utilisant la courbe de calibration provenant de la régression linéaire des valeurs obtenues pour l'acide gallique (c.f. figure 2.6).

La seconde méthode spectrophotométrique utilisée dans nos travaux a pour but de valider le résultat précédent en révélant le potentiel antiradicalaire (et par extension antioxydant) des différents extraits testés. En effet, la méthode de dosage des polyphénols totaux n'est pas entièrement spécifique des composés phénoliques et peut également réagir avec d'autres analytes dans des proportions faibles mais pouvant être significatives [232] [234]. Ainsi l'utilisation d'une seconde méthode est indispensable pour la validation du résultat.

Le potentiel antiradicalaire des extraits a été évalué par la méthode *ORAC* (*Oxygen Radical Absorbance Capacity*). Cette dernière est basée sur la mesure de l'oxydation de la fluorescéine par les radicaux issus de la dégradation thermique de l'AAPH [2,2'-azobis (2-amidino-propane) dihydrochloride] survenant au-dessus de 35 °C. En présence de composés antioxydants, la dégradation de la fluorescéine est retardée notamment par leur pouvoir anti-radicalaire. La méthode est basée sur les travaux préliminaires de Ghiselli et al. [231] et a été standardisée par les travaux de Prior et al. [232]. L'expérimentation se déroule sous incubation à 37 °C. La cinétique de décomposition de la fluorescéine est évaluée dans un blanc, puis en présence de standard ou d'extrait à une concentration connue. La fluorescence est mesurée à une longueur d'onde d'émission de 530 nm toutes les minutes pendant 90 min avec une longueur d'onde d'excitation de 485 nm.

La courbe de décomposition obtenue est d'abord utilisée pour calculer l'*AUC* (*Area Under Curve* – aire sous la courbe cinétique) par l'équation (2.1) suivante :

$$AUC = 1 + \frac{f_1}{f_0} + \frac{f_2}{f_0} + \frac{f_n}{f_0} + [\dots] + \frac{f_{90}}{f_0} \quad (2.1)$$

Avec f_0 la fluorescence à $t_{0 \text{ min}}$ et f_n la fluorescence à $t_n \text{ min}$.

Le résultat est ensuite exprimé en AUC_{nette} par l'équation (2.2) suivante :

$$AUC_{nette} = AUC_{\text{échantillon}} - AUC_{\text{blanc}} \quad (2.2)$$

Le Trolox (acide 6-hydroxy-2,5,7,8-tétraméthylchromane-2-carboxylique), un analogue de la vitamine E, est utilisé pour construire la gamme de calibration qui exprime l' AUC_{nette} en fonction de la concentration en Trolox (c.f. figure 2.7). Les AUC_{nettes} des extraits sont finalement reportées sur la courbe d'étalonnage. Les potentiels *ORAC* sont exprimés en millimolaires d'équivalent Trolox (EqT) par grammes d'extrait sec [$\text{mmol}_{(\text{EqT})} \cdot \text{g}_{(\text{extrait})}^{-1}$].

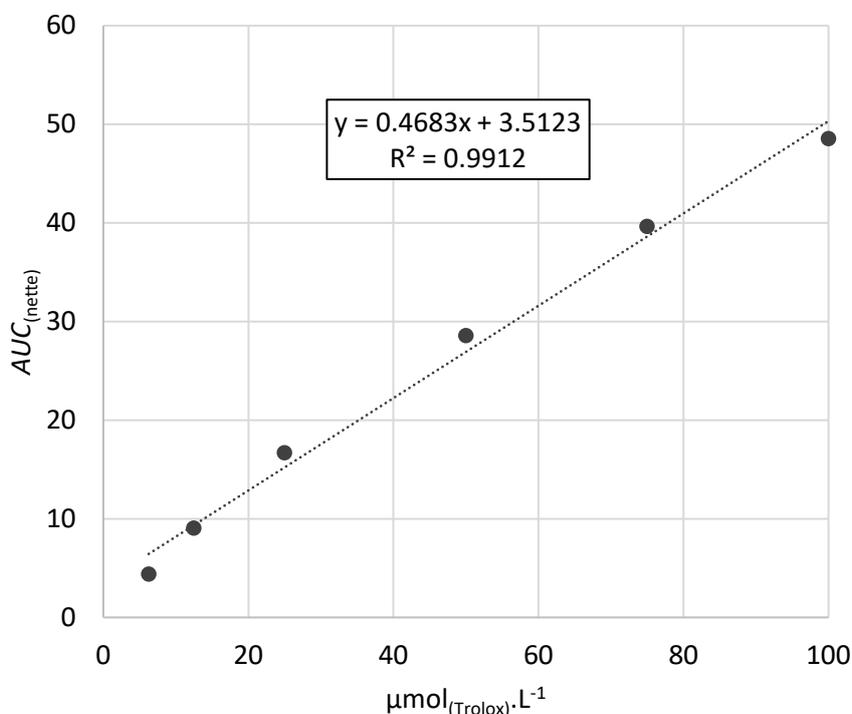


Figure 2.7 : Courbe de calibration de l' AUC_{nette} en fonction de la concentration en Trolox

Ces dosages spectrophotométriques permettent d'évaluer rapidement le potentiel de nos différents extraits. Ils constituent ainsi, avec le rendement massique d'extraction, une indication de l'abondance en fonctions phénols facile à mettre en œuvre, répétable et reproductible. Cependant, cette méthode de criblage ne donne aucune information avancée sur la composition chimique fine des échantillons. Une étude plus poussée par fractionnement et chromatographie liquide couplée à de la spectrométrie de masse peut être envisagée pour parfaire l'identification des molécules actives de nos extraits et de leurs constituants.

2.3.2. Fractionnement et purification sur colonne

Un fractionnement par chromatographie sur colonne ouverte de silice (SiO_2) a été réalisé sur l'extrait de liège A (100 % eau). Pour cela, 1 g de poudre cristalline d'extrait a été placé entre deux fines couches de sable de mer (*VWR Chemicals*) en tête de 40 g de gel de silice (taille des pores : 60 Å ; taille de particules : 63 – 200 µm) préalablement conditionné au solvant. La vitesse d'élution est fixée à 1 mL.min⁻¹. La colonne utilisée a un diamètre de 2,4 cm pour une longueur de silice de 27 cm. L'élution est menée par gradient de 100 mL de solvants de polarité et de force d'élution croissante comme définis dans le tableau 2.4.

Tableau 2.4 : Différents éluants utilisés pour la séparation par chromatographie sur colonne

N°	Solvants	Ratio (%)
1	Dichlorométhane	100
2	Dichlorométhane : Méthanol	80 : 20
3	Dichlorométhane : Méthanol	20 : 80
4	Méthanol	100
5	Méthanol : Eau	80 : 20
6	Méthanol : Eau	65 : 35
7	Méthanol : Eau	50 : 50
8	Méthanol : Eau	20 : 80
9	Eau	100

La phase mobile est récupérée dans des tubes de 10 mL, séchée à l'évaporateur rotatif à 60 °C et pesée. Tous les tubes issus d'un même solvant sont regroupés en une seule fraction tant que cette dernière ne dépasse pas les 160 mg, auquel cas une nouvelle fraction est créée. La séparation n'a pas été guidée par chromatographie sur couche mince. Le protocole a été établi et optimisé selon les recommandations issues des travaux de Houghton et Raman [250].

2.3.3. Identification des métabolites par chromatographie liquide couplée

Les fractions ou extraits d'intérêt ont été analysés par chromatographie couplée à un spectromètre de masse simple quadripôle *Acquity QDa* (*Waters, USA*) et un détecteur à barrette de diodes *PDA 2998* (*Waters, USA*). La séparation est menée sur une colonne de silice greffée en C_{18} de dimension 250 × 4.5 mm (diamètre interne) avec une taille de particules de 5 µm (*Waters, USA*). Deux méthodes de

séparation sont retenues. La première (méthode A, c.f. figure 2.8) est utilisée pour la séparation et l'analyse de tous les composés élués, y compris les analytes non-identifiés et inconnus. La seconde (méthode B, c.f. figure 2.9), plus rapide, est mise en œuvre pour la quantification des composés standards listés dans le tableau 2.2. Les modes de détection couplés à ces deux méthodes de séparation sont décrits ci-dessous.

La méthode d'analyse du spectromètre de masse définit un balayage de 100 à 1250 Da avec un mode d'ionisation par électro-nébulisation négative (*ESI*-) et une fréquence d'acquisition de 2 Hz. Le voltage du cône est fixé à 15 V. Deux modes de détection sont utilisés :

- Le mode *scan* permet la détection de tous les fragments dans les bornes de masses définies par la méthode au cours de l'analyse. C'est un mode dit *full scan* qui ne trie pas le signal reçu et permet ainsi d'observer tous les ions et par extension tous les composants élués.
- Le mode *selective ion monitoring (SIM)* trie les ions selon les paramètres définis par l'utilisateur. Ce mode est utilisé pour la détection des composés issus de notre banque de standards (c.f. tableau 2.2) par l'observation des ions moléculaires caractéristiques.

Le détecteur à barrette de diode balaie de 190 à 600 nm avec une résolution de 1,2 nm et une fréquence d'acquisition de 2 Hz. Les deux méthodes de séparation utilisent les deux solvants suivants : A = Eau : Acétonitrile (99 : 1) + acide formique 0.05 % et B = Acétonitrile + acide formique 0.05 %. Le débit d'élution est fixé à 1,2 mL.min⁻¹ pour un volume d'injection de 10 µL. Les gradients utilisés pour les deux méthodes de séparation décrites précédemment sont définis en figure 2.8 et figure 2.9.

L'identification des molécules est assurée par l'observation de l'ion moléculaire au temps de rétention correspondant à celui du composé standard sur les signaux du spectromètre de masse et du détecteur à barrette de diodes. La quantification des composés standards connus est réalisée, pour chacun d'eux, par la construction d'une gamme de calibration en 6 points exprimant la concentration de l'échantillon en fonction de l'aire sous la courbe du signal observé sur le spectromètre de masse en mode *SIM*.

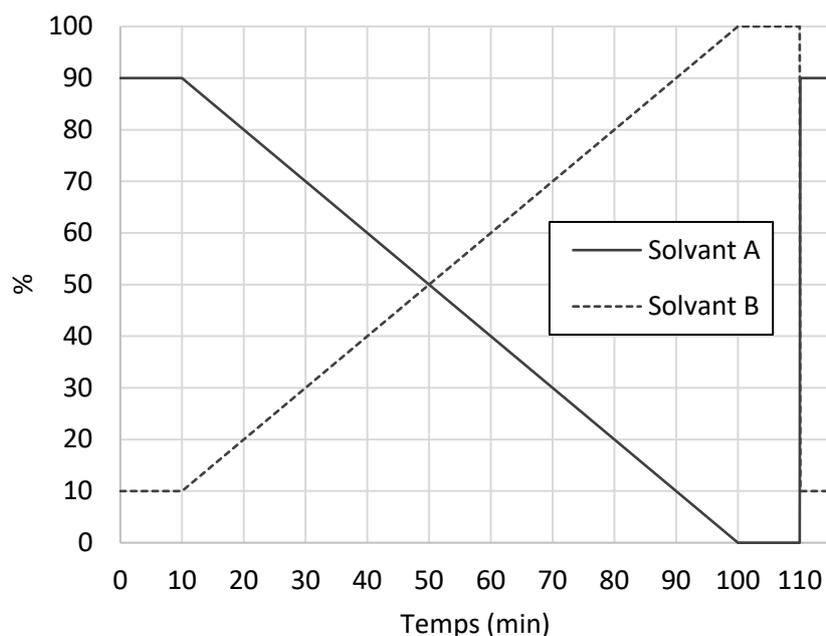


Figure 2.8 : Gradient de solvant pour l'élution des composés par la méthode A

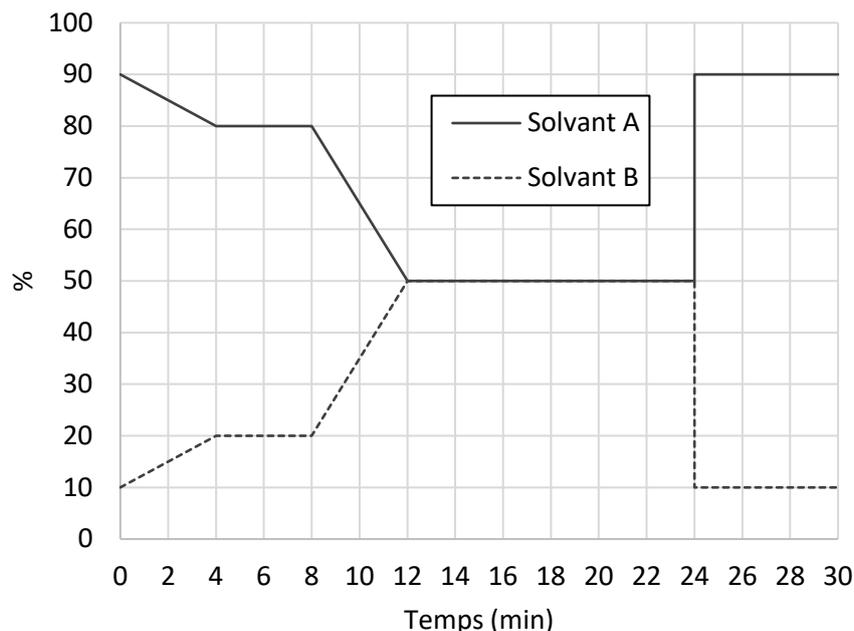


Figure 2.9 : Gradient de solvant pour l'élution des composés par la méthode B

2.4. Analyses thermogravimétriques à l'échelle matière

L'analyse de la dégradation thermique de nos extraits en vue de leur intégration dans une formulation retardateur de flamme est une étape clé dans le travail de caractérisation physico-chimique. L'appareillage mis en œuvre pour les mesures de dégradation thermique des échantillons est un analyseur thermogravimétrique *TGA 8000* (*Perkin Elmer, USA*) équipé d'une ultra-microbalance optique à suspente et alimenté en gaz à débit variable. Le gaz de purge de la balance est le diazote (pureté 5.0), son débit volumique est réglé à $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Les gaz de balayage utilisés sont le diazote et l'air (grade laboratoire avec filtre à humidité) et leur débit volumique est réglé à $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La plage de chauffe du four s'étend de la température ambiante à $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ avec une vitesse de chauffe réglable de $0.1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ à $500 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (théorique). L'appareil dispose d'un échantillonneur automatique et deux types de nacelles peuvent être utilisés : céramique ou platine.

L'appareil est couplé à un analyseur infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) *Spectrum 3* (*Perkin Elmer, USA*) à balayage continu ainsi qu'un ensemble chromatographe en phase gazeuse *Clarus 690* couplé à un spectromètre de masse *SQ8* (*Perkin Elmer, USA*) permettant l'analyse des gaz de combustion et de pyrolyse ainsi que des composés organiques volatils issus de la dégradation thermique de l'échantillon. Le couplage CPG-SM permet uniquement l'analyse du mélange gazeux injecté à un temps donné et ne permet pas d'analyse cinétique contrairement à l'IRTF.

L'analyseur IRTF nous permet de tracer le profil Gramm-Schmidt qui consigne les données d'émission de gaz au cours du temps d'analyse. Ce profil exprime l'intégrale du signal infrarouge et est donc un témoin de la transmittance totale au cours du temps. Superposé à la perte de masse ou à sa dérivée au cours du temps, il permet d'identifier les principaux gaz émis lors de la dégradation thermique mais également la masse perdue y étant associée. Nous pouvons ainsi identifier les principales réactions de dégradation d'un échantillon, comme par exemple une déshydratation ou une décarboxylation.

Dans notre méthode, la plage de température balayée s'étend de 150 °C à 900 °C avec un gradient de température de 20 °C.min⁻¹ [251] [252]. L'analyse est menée sous flux d'azote et une combustion sous air est effectuée à 1100 °C pendant 2 minutes à la fin de chaque analyse pour débarrasser le four et la nacelle des résidus d'échantillons. Les nacelles sont ensuite nettoyées à l'éthanol pour éliminer les cendres résiduelles. Chaque analyse est menée sur des échantillon de 5 mg dans une nacelle de platine. La poudre ou le mélange de poudre est auparavant conditionné à l'aide d'un broyeur cryogénique sous flux d'azote liquide *Cryomill (Retsch, Allemagne)* garantissant l'homogénéité granulométrique de l'échantillon. Au préalable de chaque analyse, l'échantillon placé dans la nacelle est porté à 105 °C en isotherme jusqu'à ce que sa masse reste constante pour garantir sa déshydratation. Le spectre infrarouge des émissions est obtenu sur 4 acquisitions avec une fréquence de 0.17 Hz (ce qui revient à 1 moyenne toutes les 6 secondes) durant toute l'analyse. La plage de longueur d'onde s'étend de 4000 à 600 cm⁻¹ avec une résolution de 1 cm⁻¹ et un fond est effectué au préalable sur une moyenne de 16 acquisitions. Dans le cas d'un échantillon contenant du polyphosphate d'ammonium, l'IRTF n'est pas utilisé car trop vulnérable aux dépôts de produits phosphorés pouvant corroder les fenêtres *KBr* et les lignes de transfert vers l'analyseur IRTF.

Dans le cas des mélanges intumescents testés, le polyphosphate d'ammonium (*AP 422, Clariant*) et la source de carbone sont mélangés dans des proportions 3 : 1 (c.f. section 1.2.3 relative aux mécanismes d'intumescence) et la mélamine n'est pas incluse pour prévenir le potentiel gonflement en dehors de la nacelle de l'analyseur thermogravimétrique. Nous pouvons rappeler que la mélamine n'intervient pas directement dans la réaction chimique de polymérisation au cœur de la réaction d'intumescence. Son absence diminue le gonflement mais ne modifie pas la dynamique réactionnelle globale du mélange entre la source d'acide et la source de carbone.

2.5. Formulations intumescences : développement et comportement au feu à l'échelle macroscopique du mélange ternaire

Les différentes études menées à l'échelle matière ne fournissent pas à elles seules assez d'éléments concluants pour l'évaluation de la performance d'un extrait ou d'une formulation. Le passage à l'échelle macroscopique est indispensable pour l'observation du phénomène d'intumescence. Le calorimètre à cône demeure l'outil le plus adapté pour l'exposition d'échantillons à un flux de chaleur constant et contrôlé.

2.5.1. Présentation du calorimètre à cône

Le calorimètre à cône est un appareil clé dans l'évaluation du comportement au feu des matériaux. Il est équipé de plusieurs éléments dont une résistance chauffante en forme de cône tronqué pouvant soumettre des densités de flux jusqu'à 100 kW.m⁻² à 25 mm et contrôlée par un fluxmètre. Il est également équipé d'une balance permettant de contrôler la masse de l'échantillon au cours de l'essai, d'une résolution de l'ordre de 0.01 g. Le troisième élément clé du calorimètre à cône est sa hotte et son conduit d'évacuation des fumées permettant une analyse des gaz émis au cours de l'essai. Son volume d'extraction des gaz de combustion est fixé à 24 L.s⁻¹. L'appareil utilisé dans notre étude est un *iCone²⁺ (Fire Testing Technology, Royaume-Uni)* basé sur le principe de calorimétrie à déplétion en oxygène qui stipule que le pouvoir calorifique d'un matériau est lié à la quantité d'oxygène nécessaire à sa combustion [70]. Il permet donc une mesure de la concentration en dioxygène par un détecteur

paramagnétique et, par extension, des évaluations précises de la puissance dégagée ou *Heat Release Rate (HRR)* en fonction notamment de la concentration relative en dioxygène dans les fumées émises par l'échantillon.

Additionnellement, le calorimètre à cône est équipé de volets rabattables, d'un allumeur piézoélectrique permettant de piloter l'inflammation, d'un analyseur infrarouge non dispersif (IRND) permettant l'analyse du CO et du CO_2 ainsi que d'un laser Hélium-Néon qui permet la mesure de l'extinction optique (opacité) à une longueur d'onde de 633 nm et mesurant ainsi le dégagement de particules lors de l'essai. Un schéma simplifié du calorimètre à cône est proposé en figure 2.10 ci-dessous.

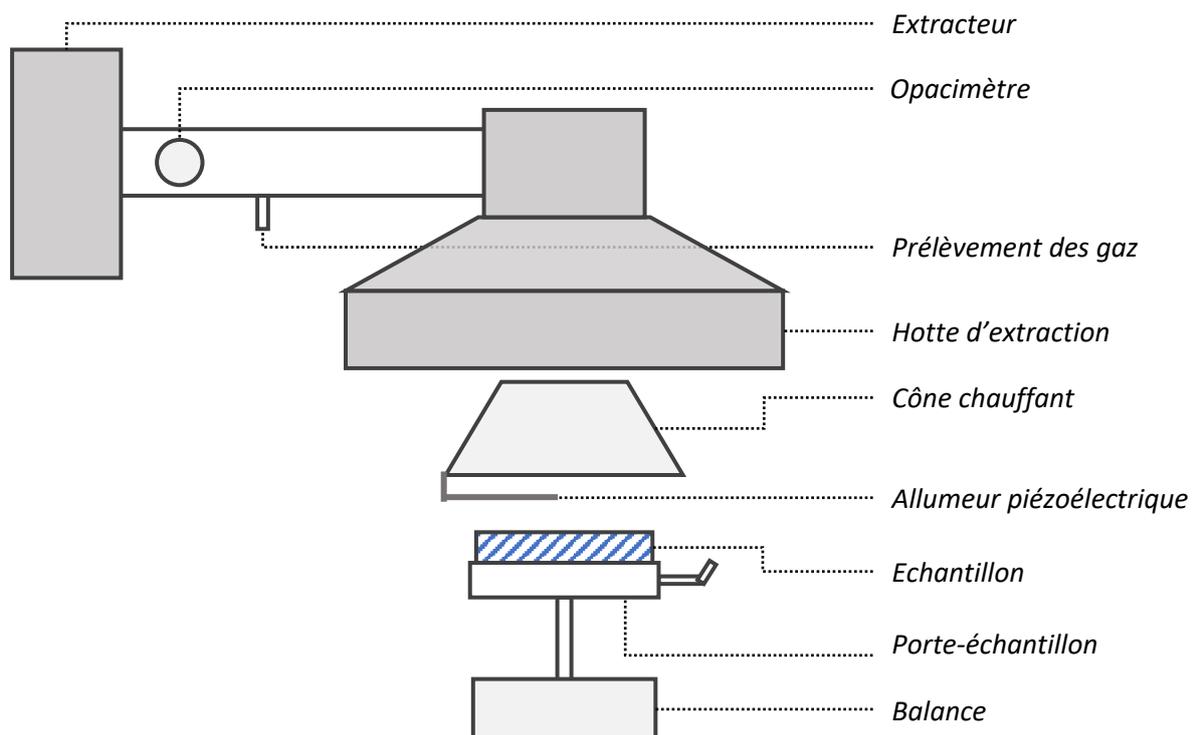


Figure 2.10 : Schéma simplifié du calorimètre à cône

Lors d'un essai, l'échantillon est pesé puis placé dans un porte-échantillon à une distance précise de la résistance : usuellement 25 mm ou 60 mm. L'utilisateur contrôle les paramètres d'ouverture des volets, de positionnement de l'allumeur et contrôle visuellement l'ignition et l'extinction si elles surviennent. Il est important de noter que les essais menés au calorimètre à cône peuvent être liés à la norme *ISO 5660-1* [66]. Cependant, la procédure détaillée dans ce document peut parfois faire l'objet de modifications ou d'adaptations pour un besoin analytique particulier.

La norme stipule également qu'un essai doit être mené jusqu'à ce qu'une de ces deux conditions soit remplie :

- 2 minutes après l'extinction des flammes et lorsque la perte de masse moyenne sur une période d'une minute est inférieure à 150 g.m^{-2} ; ou
- 60 minutes se sont écoulées.

Les essais menés dans nos travaux sont configurés en dehors du cadre normatif strict fixé par le document cité précédemment. L'intégralité des essais sont menés avec une irradiance fixée à 50 kW.m⁻² à 60 mm de distance à la résistance pour permettre aux intumescentiels de se développer pleinement. Les protocoles détaillés utilisés ainsi que les métriques relevées sont décrits dans les conditions expérimentales en section 2.5.4 pour l'étude à l'échelle macroscopique et 2.8.3 pour l'étude des peintures.

2.5.2. Formulations intumescentes

L'étude du potentiel de nos extraits à l'échelle macroscopique a pour but d'identifier des paramètres et comportements clés pour l'intégration dans un retardateur de flamme intumescent. Nous cherchons pour cela à tester nos différents extraits dans des formulations. Nous utilisons, comme à l'échelle matière, le polyphosphate d'ammonium *Clariant Exolit*[®] AP 422 comme source d'acide et la mélamine comme agent gonflant. Les proportions massiques, pour chaque formulation sont les suivantes : 20 % de source de carbone, 20 % d'agent gonflant et 60 % de précurseur d'acide (ratios 1 : 1 : 3). La source de carbone témoin est le pentaérythritol et l'acide gallique est également testé comme standard biosourcé. Les différentes formulations réalisées et testées sont consignées dans le tableau 2.5 suivant.

Tableau 2.5 : Composants et proportions (ratio en masse) des différentes formulations testées

	Source de carbone (1)	Agent gonflant (1)	Source d'acide (3)
Formulation A	<i>Extrait A</i>	<i>Mélamine</i>	<i>Polyphosphate d'ammonium (AP 422)</i>
Formulation B	<i>Extrait B</i>		
Formulation C	<i>Extrait C</i>		
Formulation D	<i>Extrait D</i>		
Formulation E	<i>Extrait E</i>		
Formulation Standard	<i>Acide gallique</i>		
Formulation Témoin	<i>Pentaérythritol</i>		

2.5.3. Conditionnement sous forme de pastilles

Le comportement face à un flux de chaleur et la performance des formulations intumescentes sont investigués à l'échelle macroscopique afin d'observer le phénomène de gonflement caractéristique recherché. Pour cela, les différentes formulations ont été conditionnées sous forme de pastilles compressées à l'aide d'une presse hydraulique manuelle (*Specac Ltd, Royaume-Uni*). Le protocole s'établit comme suit. Les différents composants sont incorporés dans les ratios définis puis mélangés et broyés au broyeur cryogénique sous flux d'azote liquide. Pour chaque échantillon, 2 grammes de formulation sont disposés dans un moule à pastiller de 13 mm de diamètre puis soumis à 10 tonnes de pression pendant 1 min. La pastille est évacuée puis son homogénéité est contrôlée visuellement par l'absence de rainures et par sa coloration qui ne doit pas présenter de sur-pigmentation qui serait témoin d'une mauvaise uniformité. Son intégrité structurelle est également évaluée et doit lui permettre d'être manipulée à la main sans se désagréger.

2.5.4. Conditions expérimentales

Les pastilles sont placées au centre d'une plaque de céramique recouverte d'une feuille d'aluminium et disposée dans un porte-échantillon horizontal (c.f. figure 2.11). La distance à la résistance est de 60 mm à partir de la face supérieure de la pastille. L'irradiance est fixée à 50 kW.m^{-2} . L'essai n'est pas piloté par l'igniteur et sa durée est fixée à 15 minutes à la fin desquelles l'échantillon est retiré, mesuré et conservé hermétiquement. La masse au cours de l'essai ainsi que toutes les métrologies associées au dégagement de gaz ne sont pas exploitées du fait de la faible taille de l'échantillon.

Une caméra est placée à 50 cm dans le plan de la face supérieure de la pastille et est configurée pour capturer 1 image par seconde afin de mesurer l'expansion au cours de l'essai et ce jusqu'à l'affaissement de la meringue formée en dehors du champ de mesure de la caméra.

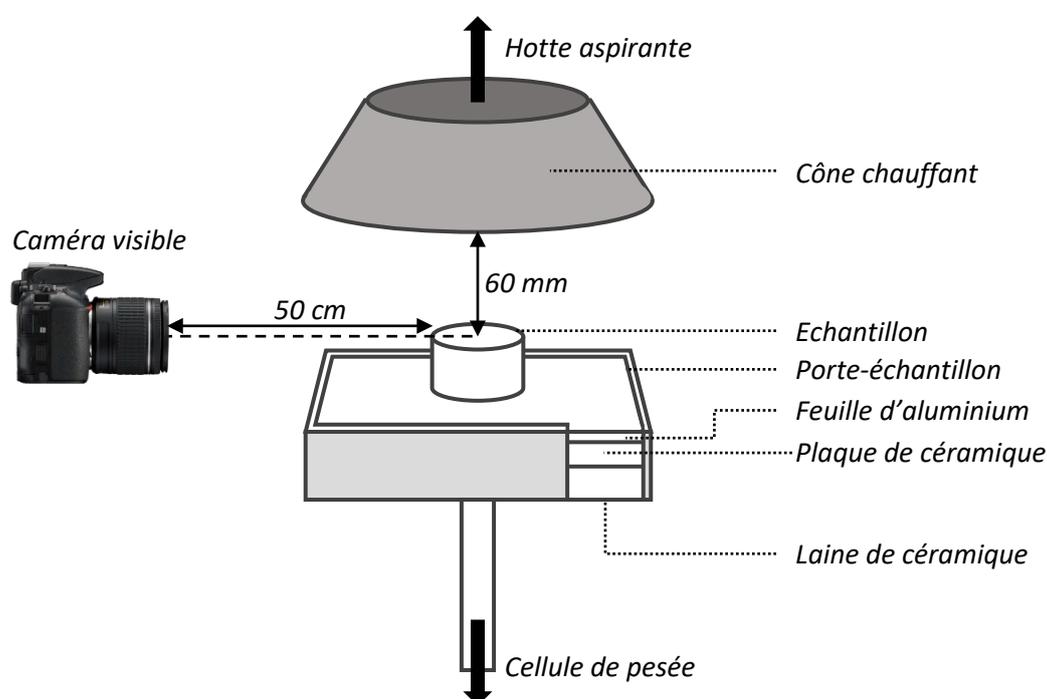


Figure 2.11 : Configuration expérimentale au calorimètre à cône à l'échelle macroscopique

2.5.5. Mesures de performance de l'intumescence à l'échelle macroscopique

Afin d'évaluer les performances des différentes formulations testées, différents paramètres ont été définis :

- Temps d'initialisation de la réaction d'intumescence (s) ;
- Expansion maximale du char (cm) ;
- Vitesse d'expansion du char (mm.s^{-1}).

L'expansion du char est un caractère important, témoin de l'efficacité de l'intumescence. Il convient de noter que le char tend à s'affaisser en dehors du plan de la mire pendant son développement ce qui empêche les mesures d'expansion par traitement image au-delà du temps auquel l'affaissement est constaté. La taille finale des meringues après 15 min d'exposition est déterminée par des mesures manuelles. La vitesse d'expansion instantanée est mesurée par traitement d'image à l'aide d'un code informatique et est exprimée en mm.s^{-1} .

Le temps d'initialisation de la réaction correspond à l'instant d'observation de la première micro-intumescence en surface de l'échantillon, caractérisée par un gonflement localisé de faible hauteur. Cette micro-intumescence est à différencier de l'intumescence pleinement développée qui n'est plus localisée mais généralisée sur toute la surface de l'échantillon.

2.6. Analyse des couches carbonnées

Les couches carbonnées issues de la réaction d'intumescence sont également étudiées afin d'évaluer le caractère chimique des liaisons formées lors de la polymérisation entre la source de carbone et la source d'acide.

2.6.1. IRTF du solide

Les analyses infrarouges à transformée de Fourier en phase solide ont été menées sur un appareil *Spectrum 2* (Perkin Elmer, USA). Pour cela, une portion de l'échantillon est disposée sur le cristal de transmission et la force appliquée est constante et identique pour chaque nouvelle analyse (échelle arbitraire). Le spectre est acquis sur 16 accumulations de 4000 à 400 cm^{-1} avec une résolution de 1 cm^{-1} et un fond est effectué au préalable. Cette méthode d'analyse nous donne des informations générales sur les liaisons chimiques caractéristiques et par extension sur la formation ou non d'un réseau aromatique phosphocarboné. Mais elle demeure destructive du fait que le char soit écrasé et aucune information sur la structure dans l'espace ne peut ainsi être exploitée. Le tableau 2.6 consigne les principales fonctions et bandes d'absorption correspondantes étudiées dans nos travaux.

Tableau 2.6 : Principales fonctions et bandes d'absorption IR étudiées dans nos travaux

Fonction	Longueur d'onde (cm^{-1})	Références bibliographiques
C – C (ar)	1630 ; 1584	[124] ; [253]
P – O – C	1160 ; 976 ; 1000-1100	[124] ; [253] ; [254]
PO₃	995 ; 1015	[124] ; [255]
PO₄	1189 ; 1149	[254] ; [255]
P – O	923 ; 942	[254] ; [98]
P = O	1200-1250 ; 1288 ; 1280 ; 1220	[254] ; [255] ; [253] ; [98]
P – OH	960	[255]
P – O – C (ar)	1030 ; 1015	[255] ; [253]
P – O – P	1090 ; 880 ; 1082 ; 882 ; 747	[255] ; [253] ; [98]

2.6.2. Microscopie électronique à balayage et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

L'imagerie par microscopie électronique à balayage (MEB) a été menée sur un appareil *SU-8200* (*Hitachi, Japon*) équipé d'un spectroscope de rayons X à dispersion d'énergie (SXDE ou *EDXS - energy-dispersive X-ray spectroscopy*) permettant l'analyse élémentaire de l'échantillon. Cette technique est basée sur le principe fondamental qui confère à chaque élément un spectre d'émission électromagnétique singulier. L'émission des rayons X par les éléments est stimulée par un faisceau d'électrons focalisé.

Deux modes d'acquisition d'image sont envisageables par MEB (c.f. tableau 2.7) :

- Par électrons rétrodiffusés : ce mode permet d'observer principalement les différences de compositions chimiques sur l'échantillon du fait que les éléments plus lourds réémettent plus d'électrons que les plus légers, créant des zones de surbrillance (nuances de gris).
- Par électrons secondaires : ce mode est très sensible aux variations de surface de l'échantillon et permet d'obtenir des données topographiques mais n'offre cependant aucune information liée à la composition chimique. Le caractère moins énergétique du rayonnement émis par l'échantillon permet également une meilleure résolution.

Tableau 2.7 : Récapitulatif des avantages et inconvénients des deux modes d'imagerie au MEB

Electrons	Rétrodiffusés	Secondaires
Topographie	-	+
Composition chimique	+	-
Résolution	-	+

Le mode d'imagerie et l'échelle utilisés sont spécifiés directement sur l'ensemble des clichés présentés dans ce manuscrit. Les échantillons observés sont découpés au scalpel dans la tranche et métallisés à l'or/palladium sous vide. Ce procédé de métallisation vise à déposer une couche de quelques nanomètres d'atomes de métal pour assurer la conduction des électrons lors de l'observation. Enfin, les analyses SXDE permettent d'obtenir un spectre d'abondance en masse ou en nombre d'atome dans une zone d'analyse donnée.

2.7. Formulation de peintures

L'intégration des formulations intumescents retenues dans un revêtement pour le bois permet d'envisager l'étude de leur comportement à l'échelle matériau. C'est une étape clé pour l'applicabilité de la solution ignifuge en conditions réelles. Cette sous-section vise à renseigner le lecteur sur les composants de peintures sélectionnés ainsi que le protocole de dispersion mis en place. Des mesures de rhéologie (viscosité) et du résidu sec des peintures ont été effectuées ainsi qu'une caractérisation du revêtement obtenu par microscopie électronique à balayage et spectroscopie SXDE (c.f. section 2.6.2).

2.7.1. Composants et proportions

Les différentes peintures formulées sont composées de la même base et seule la source de carbone est modifiée. Le liant choisi est un copolymère vinylique fourni par *Synthomer*³ de dénomination commerciale *Emultex*TM. Il s'agit d'un colloïde en solution aqueuse composé d'acétate de vinyle et de néodécanoate de vinyle (nom commercial : *Veova 10*). Sa température de transition vitreuse est de 12 °C et sa viscosité à 20 °C est de 1100 mPa.s⁻¹. Son résidu sec est de 55 % en masse.

Les proportions de formulation sont exprimées en masse uniquement. L'eau ultrapure est utilisée comme solvant (c.f. section 2.1.2) et les systèmes intumescents intégrés respectent les proportions 1 : 1 : 3 entre la source de carbone, l'agent gonflant et la source d'acide. Les proportions entre le liant vinylique sec et le mélange intumescent dans son ensemble sont de respectivement 1 : 2. Le liant sous forme colloïdale est donc intégré en tenant compte de son résidu sec pour que cette proportion soit respectée une fois la peinture séchée. Enfin, aucun additif n'est intégré pour garantir une formulation simplifiée et ainsi permettre une meilleure compréhension des phénomènes observés. Le tableau 2.8 ci-après détaille la composition des différentes peintures et formulations étudiées.

Tableau 2.8 : Différentes formulations de peintures étudiées dans nos travaux

	Liant	Source de carbone	Agent gonflant	Source d'acide
Peinture S (Standard)	<i>Emultex</i> TM	<i>Acide gallique</i>	<i>Mélatamine</i>	<i>APP 422</i>
Peinture T (Témoin)		<i>Pentaérythritol</i>		
Peinture A (Extrait liège A)		<i>Extrait A de liège</i>		
Peinture APP		-		
Liant		-		
<p><i>Note : la composition exacte de la peinture commerciale, notée TFG, n'a pas été obtenue du fournisseur mais les fiches de sécurité indiquent la présence de dipentaérythritol (source de carbone) et de polyphosphate d'ammonium (source d'acide) entre autres composants.</i></p>				

Une peinture, *Teknosafe Flame Guard 2467-10* (*Teknos, Finlande*), issue du commerce (notée peinture TFG) est également étudiée afin de fournir un point de comparaison pour nos peintures formulées. Sa composition exacte n'est pas connue mais il s'agit d'une peinture en phase aqueuse spécialement conçue pour les matériaux bois (c.f. tableau 2.8). Le même protocole de caractérisation et d'application décrit plus bas est appliqué à cette peinture.

2.7.2. Protocole de dispersion et caractérisation des peintures

Nos peintures sont dispersées selon un protocole adapté des travaux de Pimenta et al. [118] qui repose sur un ajout successif des différents composants dans un volume d'eau. Dans notre cas, le volume d'eau initial est équivalent au volume de liant colloïdal prévu dans la formulation. L'agent gonflant, le liant vinylique, la source de carbone et la source d'acide sont par la suite successivement

³ Synthomer France SAS, 704 rue Pierre et Marie Curie – 60170 Ribecourt-Dreslincourt – Tél : 03 44 75 85 00 – info@synthomer.com

incorporés, dans cet ordre, sous agitation constante à 300 rpm à l'aide d'un disperseur *Dispermat CV3-Plus* (VMA, Allemagne) équipé d'un disque de dispersion de 50 mm. Le processus est réalisé dans un pot en inox de 1 litre à double paroi.

Après ajout de tous les composants, la peinture est mise sous agitation à 1000 rpm pendant 20 min afin de garantir la bonne dispersion des composants. Lors de ce processus, le modèle d'écoulement laminaire, aussi appelé effet *doughnut* (en référence à la forme de l'écoulement observé au sein du récipient), est optimal pour garantir la bonne dispersion des particules dans le solvant. La figure 2.12 ci-dessous montre que ce modèle permet une recirculation globale moins turbulente de la peinture. C'est l'effet que nous recherchons lors de la phase d'agitation à 1000 rpm. Dans le cas où la viscosité de la peinture ne permet pas l'observation de l'effet de dispersion laminaire, de l'eau y est progressivement ajoutée jusqu'à observation du phénomène.

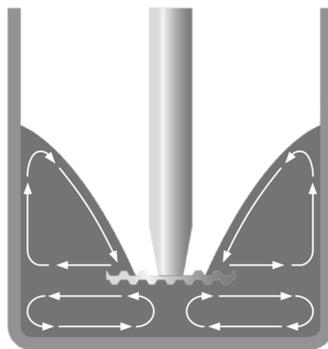


Figure 2.12 : Schéma du modèle d'écoulement laminaire lors d'une dispersion (documentation VMA)

Il est normalement recommandé d'augmenter la vitesse de rotation et ainsi la force mécanique induite dans le milieu jusqu'aux limites de maintien du modèle d'écoulement laminaire. Cependant, ce processus peut induire une augmentation de la température du milieu et favoriser la formation d'une émulsion, surtout dans le cas d'une formulation en phase aqueuse. Nous fixons donc notre vitesse maximale à 1000 rpm. La dispersion terminée, la peinture est stockée à température ambiante et à l'abri de la lumière dans un récipient hermétique pour un minimum de 24 h afin de permettre à une éventuelle émulsion parasite de se dissiper.

L'application des peintures formulées est réalisée par l'utilisation d'un pistolet à peinture basse pression de technologie *HVLP* (*High Volume Low Pressure*) *FinishControl 3500* (Wagner, Allemagne). Les différents protocoles sont décrits de manière plus détaillée en section 2.8.2 pour l'étude à l'échelle matériau et en section 2.9.2 pour l'étude à la pleine échelle.

Les pistolets à peinture basse pression peuvent imposer un taux de cisaillement assez élevé aux formulations à appliquer. Nos peintures à base de copolymère vinylique sont des fluides non-newtoniens rhéofluidifiants. Leur viscosité dynamique décroît donc avec l'augmentation du taux de cisaillement. Nous cherchons donc à mesurer et ajuster leur viscosité dynamique à un taux de cisaillement élevé afin de garantir un écoulement optimal lors de l'application au pistolet à peinture basse pression.

Nos mesures sont réalisées avec un viscosimètre *LDV2T Low Vicosity* (Brookfield, USA) dans des conditions strictement identiques. Le mobile utilisé est le mobile LV2 (n°62 – Réf Brookfield) avec un

taux de cisaillement appliqué de 100 s^{-1} . Les mesures sont tripliquées et effectuées sur des échantillons de peinture de 100 mL à une température de 20 °C et après 30 secondes de rotation du mobile selon un protocole issu de la norme *ISO 2555* faisant référence aux mesures de viscosité des dispersions par rotation de cylindre [256].

La viscosité est ajustée à $200 \pm 20 \text{ mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ en ajoutant de l'eau ultrapure si nécessaire, cette valeur étant considérée comme standard dans l'industrie [121]. À savoir qu'une viscosité trop faible peut causer un brouillard diffus et des coulures lors de l'application sur le support. À l'inverse une viscosité trop élevée peut être à l'origine de difficultés d'application et empêcher le recouvrement uniforme du substrat. A l'issue de ce processus, le résidu sec non-volatil de chaque peinture est déterminé sur trois échantillons de 1 mL au dessiccateur à lampe halogène à une température de 105 °C selon un protocole issu de la norme *ISO 3251* [257].

2.8. Essais de réaction au feu des peintures intumescentes à l'échelle matériau

Le calorimètre à cône est l'objet principal de nos travaux de caractérisation du potentiel de nos différentes peintures intumescentes. Comme défini précédemment en section 2.5.1, le calorimètre à cône permet à la fois des essais strictement normés basés sur la norme *ISO 5660-1* mais il permet également une grande liberté dans la conception de protocoles expérimentaux innovants. Le but de notre étude à l'échelle matériau est d'une part de permettre l'évaluation de la performance de nos peintures dans des conditions proches du cadre normatif mais aussi de concevoir et d'exploiter des mesures et indices moins courants comme décrits en section 2.8.4.

2.8.1. Conditionnement et caractéristiques du substrat

Des tasseaux de sapin blanc (*Abies alba* Mill.) ont été poncés à grain fin (240) puis débités en échantillons de $12 \times 10 \times 2 \text{ cm}$ (L (longueur) \times l (largeur) \times h (hauteur)). Ces tasseaux ont été stockés à température ambiante (20 °C) et à une humidité comprise entre 40 et 60 % HR. Une fois découpés, les échantillons sont conditionnés un minimum de 10 jours dans une enceinte de stabilité climatique *KBF 1020* (Binder, Allemagne) à une température de 25 °C et une humidité relative ambiante fixée à 40 % HR. Cette durée a été évaluée comme la durée minimale nécessaire pour atteindre la phase stationnaire autour de laquelle la masse du bois, notée m , ne varie plus significativement ($\Delta m \leq 0.01 \text{ \%}_{\text{masse}}/\text{jour}$). Ce protocole est issu de la norme *ISO 554* [258] relative au conditionnement en atmosphères normales, elle-même mentionnée dans la norme *ISO 5660-1* [66] relative aux essais normés du calorimètre à cône. Trois échantillons de bois ont pour cela été pesés toutes les 12 heures environ pendant 14 jours. Les résultats sont fournis en figure 2.13 avec la masse adimensionnée moyenne des trois échantillons en fonction du temps en heures. Le temps de 10 jours retenu est cohérent avec les observations de Ishimaru et al. [259], issues de leurs travaux sur les propriétés physiques du bois conditionné sous atmosphère contrôlée.

L'humidité relative moyenne en intérieur étant comprise entre 40 et 60 % HR, le conditionnement du bois à 40 % HR mène à une perte de masse causée par la déshydratation du substrat, c'est le phénomène de désorption. En condition d'humidité relative atmosphérique inférieure à 40 % HR, la cinétique de conditionnement du bois aurait impliqué un gain de masse dû à sa réhydratation ou adsorption.

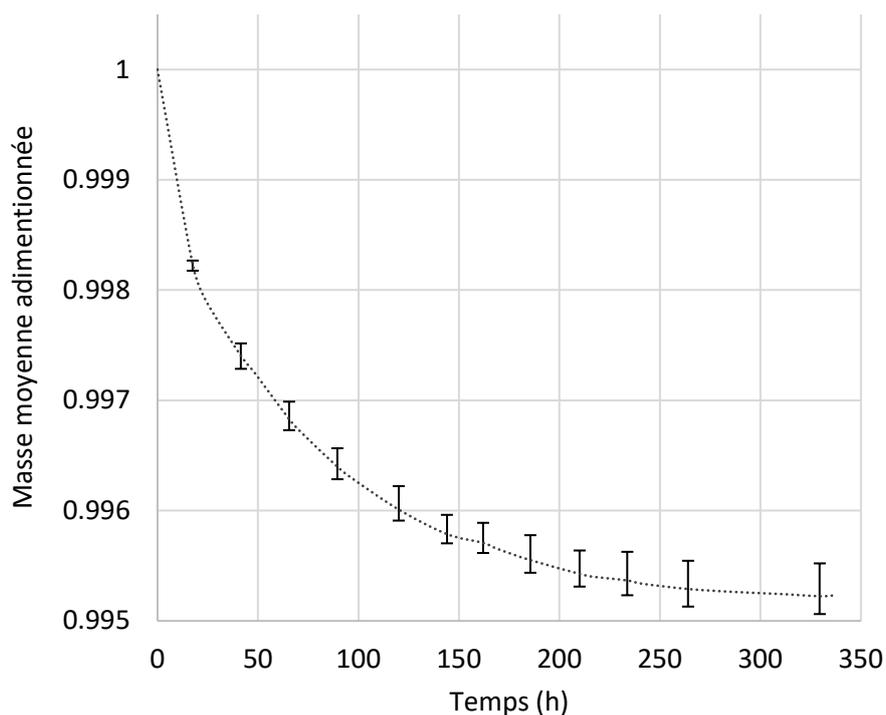


Figure 2.13 : Cinétique de perte de masse du bois de sapin conditionné à 25 °C ; 40 % HR

Le bois de sapin utilisé dans notre étude a fait l'objet d'une analyse élémentaire et physico-chimique par l'entreprise SOCOR⁴. Les résultats sont consignés dans le tableau 2.9 ci-dessous.

Tableau 2.9 : Résultats d'analyse élémentaire et pouvoir calorifique du bois de sapin ; brut = matrice non séchée ; sec = matrice séchée

Paramètre	Valeur (brut)	Valeur (sec)	Méthode
Humidité totale	9,8 %	-	Séchage en étuve - Interne
Cendres à 550 °C	0,3 %	0,3 %	Calcination - Interne
C total	45,4 %	50,3 %	Microanalyseur - NF EN ISO 16948
H total	6,81	6,33	
N total	< 0,1 %	< 0,1 %	
S total	0,01 %	0,014 %	Chromatographie ionique - Interne
Cl total	< 0,007 %	< 0,007 %	
O total	-	43 %	Calcul
PCS	16496 J.g ⁻¹	18292 J.g ⁻¹	Calorimétrie - NF EN ISO 18125
PCI	15098 J.g ⁻¹	16990 J.g ⁻¹	Calcul - NF EN ISO 18125

Les résultats de l'analyse élémentaire sont en adéquation avec les valeurs de la littérature retrouvées par exemple dans les travaux de Batiot et al. [260] avec 47,39 % de carbone (sec), 6,18 % d'hydrogène et 40,69 % d'oxygène.

⁴ SOCOR, Rue Barack Obama – ZAC du Luc – 59187 Dechy – Tél : 0327943370 – contact@socor.fr

2.8.2. Application de peinture et caractérisation du revêtement

Les différentes peintures formulées lors de nos travaux sont appliquées au pistolet basse pression sur des plaques de sapin conditionnées comme défini précédemment. Pour chaque peinture, le revêtement est appliqué simultanément sur une série de 8 plaques (échantillons) disposées en ligne et ce afin de diminuer le biais de reproductibilité. Les échantillons sont inclinés avec un angle de 45° (c.f. figure 2.14) afin de faciliter l'utilisation du pistolet à peinture. Plusieurs passages sont effectués à vitesse constante et sur toute la longueur en maintenant la buse parallèle au substrat et à une trentaine de centimètres des échantillons.

Deux types de plaques sont considérées parmi les 8 échantillons afin de mener deux séries d'expérimentations différentes au calorimètre à cône : 5 plaques de bois seront utilisées pour une analyse calorimétrique de réaction au feu (notées X_n) et 3 plaques sont équipées de thermocouples chemisés de type K de 1 mm d'épaisseur disposés en face avant et arrière (notées X_n^{TC} et détaillées en figure 2.15) afin d'investiguer leur comportement thermique. Les 5 plaques de la série X_n sont pesées préalablement. Dans le cas des plaques de la série X_n^{TC} , la peinture est appliquée par-dessus le thermocouple situé en face avant. Ce protocole de mesure de température a été inspiré par les travaux de Duquesne et al. [124] dans leur caractérisation de revêtements intumescents pour substrats métalliques.

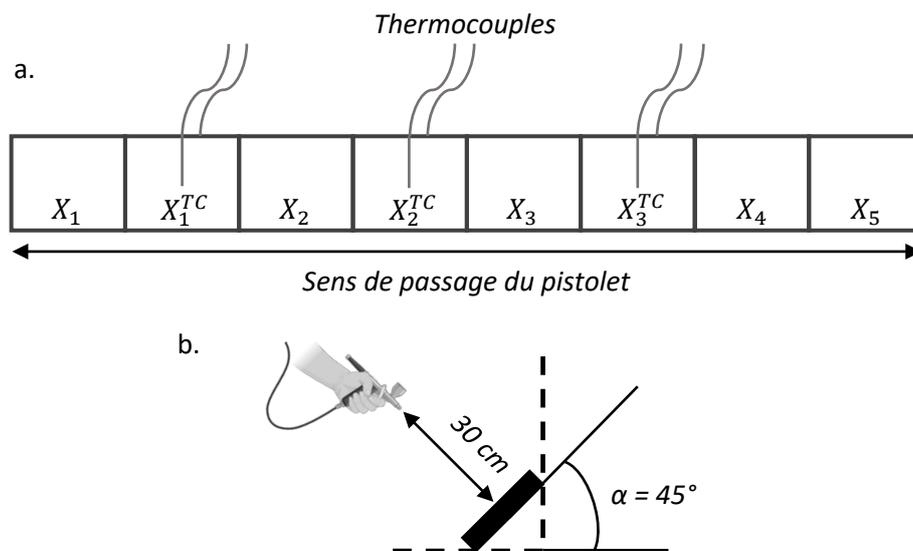


Figure 2.14 : Dispositif d'application de peinture au pistolet basse pression ; a. vue de face ; b. vue de côté

La masse de peinture humide appliquée est mesurée sur les plaques X_n en tenant compte du résidu sec de chaque peinture déterminé précédemment afin de calculer la masse sèche théorique qui sera obtenue. Cette masse humide est ajustée selon la formulation appliquée pour obtenir une masse de peinture surfacique après séchage de $250 \pm 25 \text{ g.m}^{-2}$. La peinture étant appliquée simultanément sur les 8 plaques, ce protocole nous permet de nous assurer de l'application d'une masse surfacique homogène sur tous les échantillons.

Lors de la phase de séchage, les échantillons sont placés à l'enceinte climatique à 25 °C et 40 % HR pendant 72 h. La masse finale de chaque plaque de la série X_n est mesurée pour déterminer avec exactitude la masse surfacique de peinture sèche appliquée. Toute plaque n'étant pas comprise dans notre objectif de $250 \pm 25 \text{ g.m}^{-2}$ est écartée.

Pour chaque échantillon, l'excédent de $10 \times 2 \times 2 \text{ cm}$ ($L \times l \times h$) indiqué en hachures sur la figure 2.15 est débité. Nous obtenons donc des plaques peintes de dimensions $10 \times 10 \times 2 \text{ cm}$ ($L \times l \times h$) adaptées pour les expérimentations au calorimètre à cône. Chaque élément découpé est étiqueté et conservé pour permettre la caractérisation de la couche de peinture.

La caractérisation du revêtement de surface pour chaque peinture, hormis pour la peinture APP et le liant seul (c.f. tableau 2.8), est menée au microscope électronique à balayage sur des copeaux découpés au scalpel comme défini en figure 2.16. L'épaisseur du revêtement est mesurée en cinq points et des analyses au spectroscope de rayons X à dispersion d'énergie permettent d'identifier les différents composants du revêtement et leur répartition. La pénétration de la peinture dans le bois est également évaluée par cette méthode en quantifiant les atomes de phosphore dans différentes zones. Un paragraphe plus détaillé sur l'imagerie et l'analyse au MEB – SXDE est proposé en section 2.6.2.

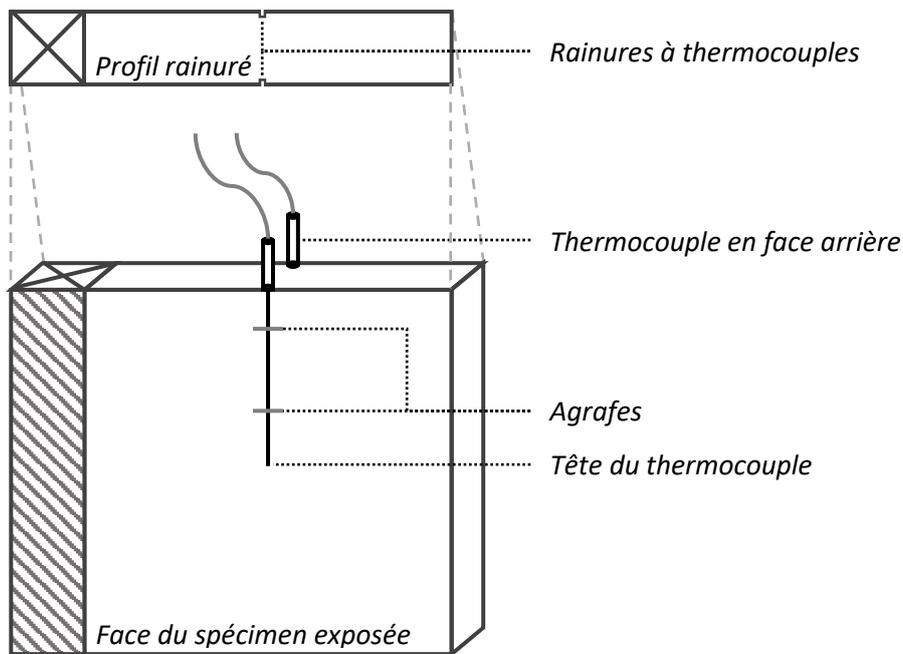


Figure 2.15 : Schéma à l'échelle des plaques notées X_n^{TC} équipées de thermocouples ; hachure = pièce à débiter

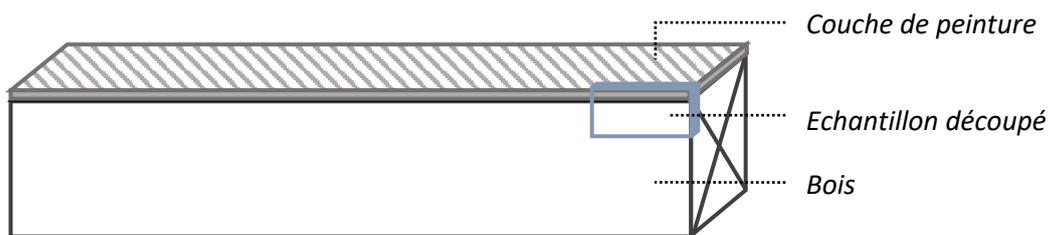


Figure 2.16 : Schéma de découpe pour l'observation au MEB sur la pièce débitée en figure 2.15

2.8.3. Conditions expérimentales d'exposition à un flux de chaleur

Tous les essais présentés dans ce manuscrit sont réalisés à une irradiance de 50 kW.m^{-2} à une distance de 60 mm du cône chauffant et sont pilotés par l'allumeur piézoélectrique jusqu'à ce qu'un allumage soutenu soit observé. Les effets de flash caractéristiques des échantillons ignifugés [111] ne sont pas comptabilisés comme des allumages et la flamme doit être installée sur la surface du substrat pour considérer le temps d'ignition comme correct. Selon la norme *ISO 5660-1*, l'allumeur doit être remis en place si la flamme ne s'auto-entretient pas plus de 60 secondes sur l'échantillon. De même, la norme stipule qu'un allumage au sens strict est caractérisé par une flamme dont le temps de résidence est supérieur à 4 secondes. En-deçà de cette durée, tout allumage est dit transitoire ou regroupé sous le terme de *flashing* [66]. Enfin, les échantillons sont enveloppés d'une feuille d'aluminium recouvrant les côtés et la face arrière puis sont disposés sur un porte-échantillon au creux duquel de la laine céramique est placée.

Les échantillons sont exposés au calorimètre à cône selon deux protocoles distincts. Le premier protocole s'inscrit plus étroitement dans le cadre normatif. Les essais sont menés sur les plaques de la série X_n décrites en section 2.8.2 avec la chambre vitrée fermée et aucun élément intrusif n'est utilisé (c.f. figure 2.17). Une caméra est placée à 50 cm de distance dans le plan de la plaque et une autre est placée en hauteur afin de filmer la surface de l'échantillon dans sa globalité. Les gaz sont analysés par la baie d'acquisition mais aussi par un analyseur IRTF *Antaris IGS* (*Thermo Scientific, USA*) branché en série permettant de mesurer la concentration et l'émission de certains composés d'intérêt. Les échantillons sont exposés jusqu'à ce qu'une des deux conditions définies en section 2.5.1 soit remplie.

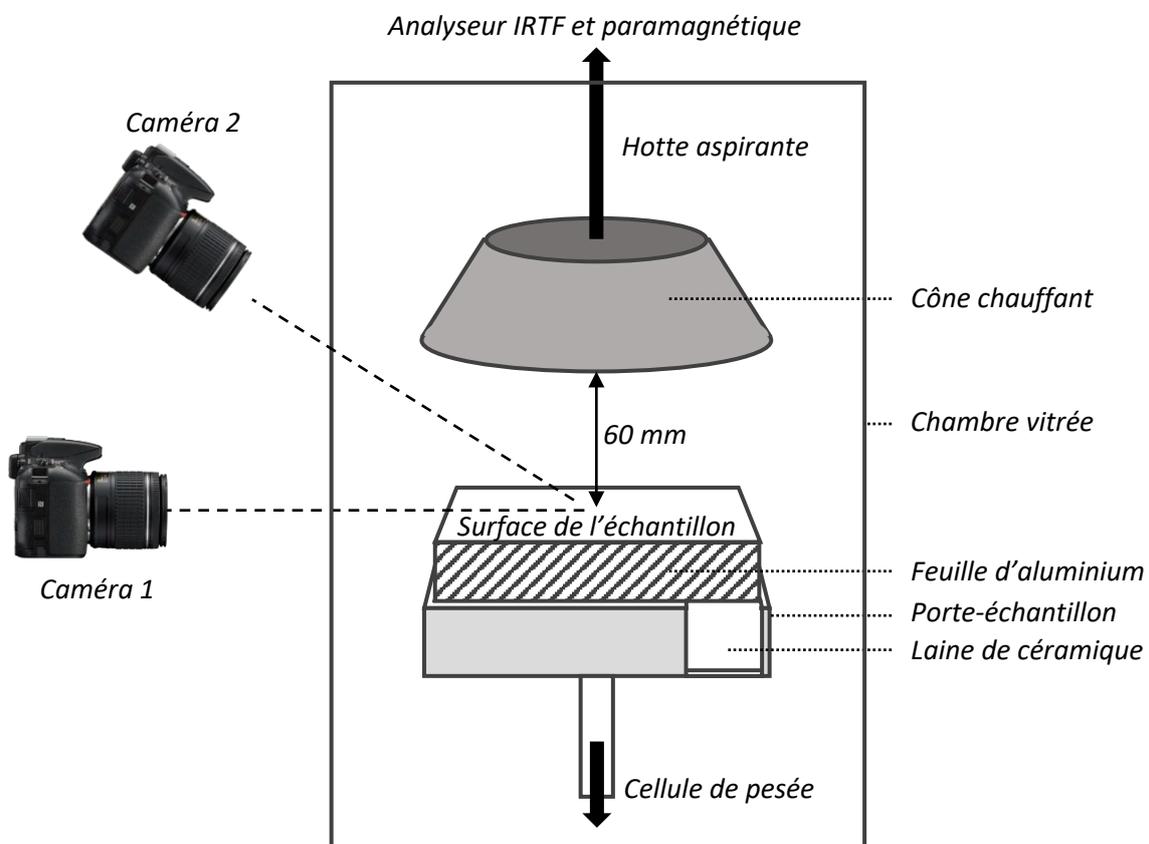


Figure 2.17 : Dispositif expérimental pour la série X_n (non-intrusif)

Le second dispositif, montré en figure 2.18 fait intervenir des mesures intrusives avec l'utilisation des plaques de la série X_n^{TC} décrites en section 2.8.2. Comme mentionné précédemment, ces dernières sont équipées de deux thermocouples visant à mesurer la température des deux faces pendant l'expérimentation. Cependant, l'utilisation de thermocouples nécessite de mener l'essai avec la chambre vitrée ouverte et empêche les mesures de perte de masse. Le temps d'exposition est ici fixé à 15 min au-delà desquelles l'échantillon est retiré et placé sous cloche hermétique afin de ralentir puis stopper progressivement sa dégradation.

Cette deuxième série d'expérimentation fait également intervenir une caméra infrarouge T650SC (Teledyne FLIR, USA) pour la mesure de température en surface de la plaque et en surface de la couche intumescente se développant au cours de l'essai. Cette dernière est disposée dans l'axe de la plaque à un angle de 25° , le maximum possible dans notre configuration sans compromettre l'observation de l'échantillon. La plage de température mesurable utilisée est de 100 à 600 °C et la fréquence d'acquisition est de 7.5 Hz. La gamme spectrale de la caméra se situe entre 7,5 et 13 μm .

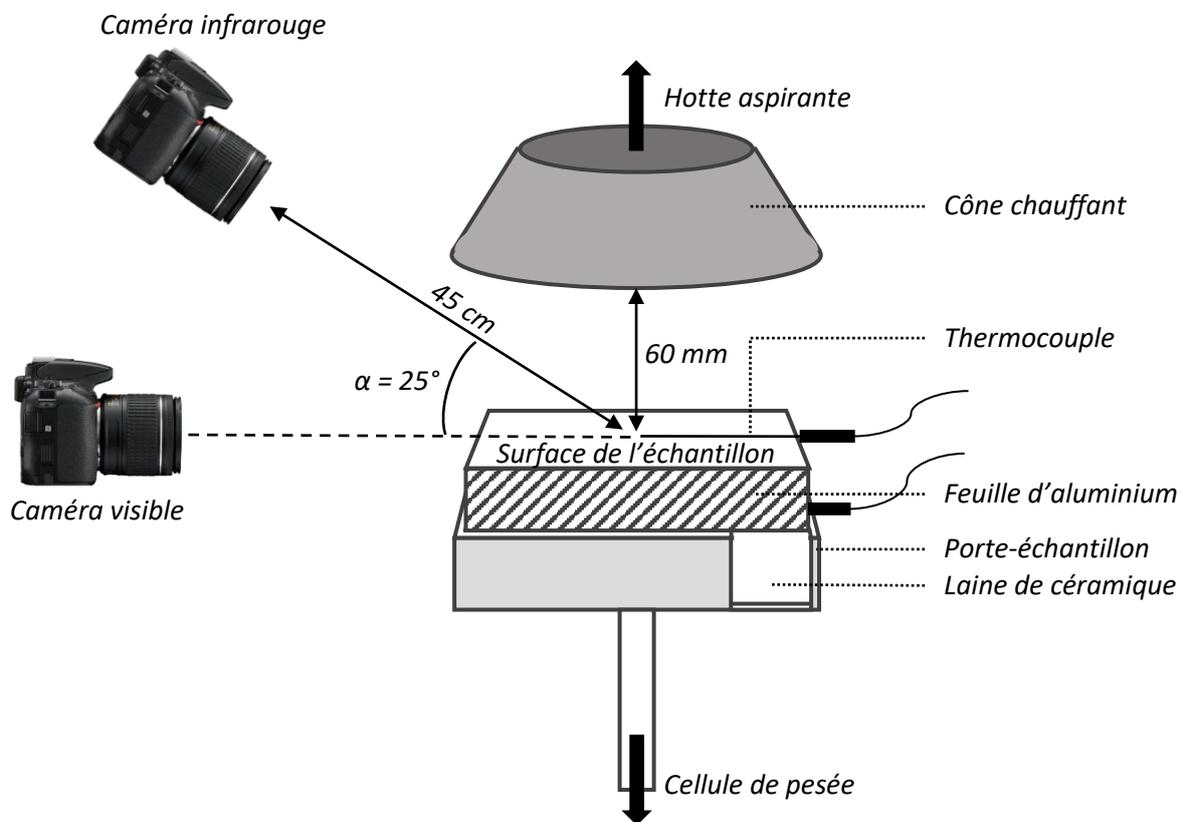


Figure 2.18 : Dispositif expérimental pour la série X_n^{TC} (intrusive)

Pour les deux dispositifs expérimentaux présentés en figure 2.17 et figure 2.18, l'allumeur piézoélectrique n'est pas représenté mais est bien présent lors des expérimentations. Il est situé à 5 cm de distance à l'aplomb du centre de la surface de l'échantillon.

Pour garantir l'exactitude des mesures réalisées, les émissivités hémisphériques de nos 4 revêtements issus des peintures Standard (S), Témoin (T), Extrait de liège (A) et Teknosafe Flame Guard (TFG) (c.f. tableau 2.8) ont été calculées à partir des mesures en 5 points de la réflectivité directionnelle

hémisphérique. Deux mesures sont effectuées : la première pour la plaque sans exposition à un flux de chaleur (échantillon vierge) et la seconde après une durée d'exposition de 10 s à une irradiance de 50 kW.m⁻² au calorimètre à cône. Au-delà de ce temps, le développement de la couche intumescence permet d'approximer la valeur d'émissivité de la surface mesurée à celle du résidu carbonneux autour de 0,95 [261]. Les mesures sont réalisées à l'aide d'un spectromètre IRTF *Vertex (Bruker, USA)* sur une plage de 1,66 à 25 μm. Nous considérons pour notre calcul que la transmittivité est nulle sur nos échantillons, en accord avec les mesures de Dupleix et al. [262].

L'absorptivité directionnelle spectrale est obtenue par la relation définie par l'équation (2.3) suivante :

$$\alpha_{\lambda} = 1 - \rho_{\lambda} \quad (2.3)$$

Avec α_{λ} l'absorptivité directionnelle spectrale et ρ_{λ} la réflectivité hémisphérique spectrale.

Nous utilisons enfin la loi du rayonnement de Kirchhoff qui stipule qu'émissivité et absorptivité sont égales à l'équilibre thermique [263]. Les valeurs moyennes obtenues dans la gamme spectrale de la caméra thermique sont consignées dans le tableau 2.10.

Tableau 2.10 : Emissivités moyennes calculées pour les différentes peintures formulées sur la gamme spectrale de la caméra infrarouge

	Peinture TFG	Peinture T	Peinture A	Peinture S
$\epsilon_{t = 0 s}$	0,975	0,961	0,985	0,965
$\epsilon_{t = 10 s}$	0,942	0,94	0,946	0,952

Après 10 s d'exposition à 50 kW.m⁻² nous observons une baisse de l'émissivité moyenne sur nos échantillons due à un noircissement généralisé de la surface qui marque l'initialisation du carbonnement et de l'intumescence. Cependant, les différences observées d'une peinture à l'autre sont de l'ordre de ± 1 % dans les deux configurations. De même, le noircissement de la surface a une incidence faible sur l'émissivité des échantillons qui diminue en moyenne de 3 %.

Concernant le bois brut, la valeur d'émissivité dans la gamme spectrale retenue est de 0,9 en concordance avec les résultats exprimés par Terrei et al. dans leur étude sur l'auto inflammation de l'épicéa [264] ainsi que Dupleix et al. dans leur étude sur l'absorptivité d'échantillons de bois dans l'infrarouge moyen [262]. Il est important de noter que cette valeur tendra rapidement vers la valeur d'émissivité du résidu carbonneux du fait du noircissement rapide du bois brut lors de l'exposition à un flux de 50 kW.m⁻². Une valeur moyenne d'émissivité fixée à 0,95 sur l'ensemble des essais semble permettre une approximation correcte dans tous les *scenarii*.

2.8.4. Performance et métrologie associée

Différentes mesures sont effectuées lors des essais au calorimètre à cône. La première série (X_n) a pour but de mesurer avec précision le dégagement d'énergie de l'échantillon avec tout d'abord l'exploitation du *HRR*. Plusieurs données en découlant sont utilisées pour caractériser au mieux le comportement et l'apport des différentes peintures. Les paramètres clés définis sont :

- *PHRR (Peak of Heat Release Rate)*, la valeur maximale de la puissance dégagée (kW.m^{-2}) et le temps auquel cette valeur maximale est atteinte t_{PHRR} (s) ;
- *THR_{fl} (Total Heat Release)*, l'énergie dégagée (intégrale du signal de puissance) sur le temps de résidence de la flamme (J.m^{-2}) ;
- *FIGRA (Fire Growth Rate)*, l'accélération maximale de la production d'énergie (W.s^{-1} ou J.s^{-1}).

La perte de masse au cours de l'essai est également étudiée ainsi que la production de gaz associée. C'est notamment le cas du monoxyde de carbone (CO) du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'ammoniac (NH_3) avec les données d'abondance (en ppm) au cours du temps.

La seconde série d'expérimentations (X_n^{TC}) vise à effectuer des mesures thermiques comme la température de surface de l'échantillon à l'aide d'une caméra infrarouge ainsi que la température sous la couche intumescence et en face arrière de l'échantillon à l'aide de thermocouples type K greffés en surface. Ces mesures nous permettent de déterminer la température de surface de la peinture lors de l'initialisation de l'intumescence ainsi que son homogénéité. Elles assurent une meilleure compréhension des phénomènes observés. La température du bois sous le revêtement est une donnée importante que l'on met également en œuvre lors de l'évaluation des performances à la pleine échelle décrite en section suivante. Cette information nous permet d'évaluer le pouvoir isolant de la couche intumescence produite.

En parallèle, la caméra visible plane permet d'effectuer des mesures de hauteur des couches intumescences au cours du temps et de déterminer leur expansion maximale, leur vitesse de croissance ainsi que le début de l'affaissement de la couche expansive formée.

Enfin, les échantillons issus de cette seconde série d'expérimentations sont conservés à la fin de l'essai afin d'effectuer des mesures de front de pyrolyse et de carbonisation au sein du bois après 15 min d'exposition. Pour cela, les plaques sélectionnées sont découpées en leur milieu et photographiées. La distance entre la surface exposée de l'échantillon et les fronts de pyrolyse et de carbonisation est mesurée sur toute la largeur de l'échantillon (10 cm) à l'aide d'un code informatique. Différents résidus issus de la couche intumescence des revêtements testés sont photographiés au microscope électronique à balayage comme défini en section 2.6.1.

2.9. Evaluation des performances à la pleine échelle

Des essais à la pleine échelle ont également été réalisés dans des conditions proches d'un incendie de forêt pleinement développé. Servant de démonstration de faisabilité, le protocole mis en œuvre a pour objet d'évaluer l'apport des mesures effectuées dans la compréhension et l'évaluation des phénomènes d'intumescence à cette échelle.

2.9.1. Présentation de la plateforme d'expérimentation EXPLORII

EXPLORII (**EXP**érimentations de sensibiLisation et de f**OR**mation aux **Risques Incendies** dans les **I**nterfaces) est une plateforme d'essai à la pleine échelle pensée pour déterminer les sollicitations thermiques engendrées par la combustion de végétations ornementales au voisinage d'habitations, mesurer la puissance dégagée par un feu pleinement développé de ces mêmes végétaux et évaluer la réaction au feu d'éléments de construction y faisant face. Le site reproduit des conditions typiques

d'interfaces forêt – habitat qui représentent des zones à risque en cas de feu de végétation. La plateforme est constituée d'une pente de $5 \times 6 \text{ m}^2$ ($L \times l$) avec une inclinaison de 20° au sommet de laquelle se trouve une parcelle plane équipée d'une cellule de pesée. Plusieurs cages d'un volume de 1 m^3 peuvent être disposées sur cette cellule de pesée, puis chargées en végétaux pour former une haie artificielle. Une terrasse de $3 \times 6 \text{ m}^2$ ($L \times l$) sépare la haie d'une construction en maçonnerie courante dont la façade comprends trois fenêtres pouvant être équipées de volets sur la face exposée au feu. Plusieurs fluxmètres radiatifs et totaux (*Medtherm, USA* et *Captec, France*) ainsi que des thermocouples de type K (*Mesurex, France* et *TC S.A., France*) sont placés en différents points de la façade. Un schéma détaillé et à l'échelle de la plateforme EXPLORII est fourni en figure 2.19. Ce schéma consigne les dimensions importantes ainsi que le positionnement des éléments et des capteurs.

Trois types de fenêtres sont disposés sur la façade de la construction exposée au feu, afin d'évaluer la réaction des ouvrants face à un feu de végétation menaçant la structure :

- Fenêtre en PVC en position A
- Fenêtre en aluminium en position B
- Fenêtre en bois en position C

Ces fenêtres peuvent être équipées de volets constitués des mêmes matériaux cités plus haut. Des thermocouples de surface de type K, indiqués sur la figure 2.19, sont disposés au centre sur la face exposée de chaque vitre.

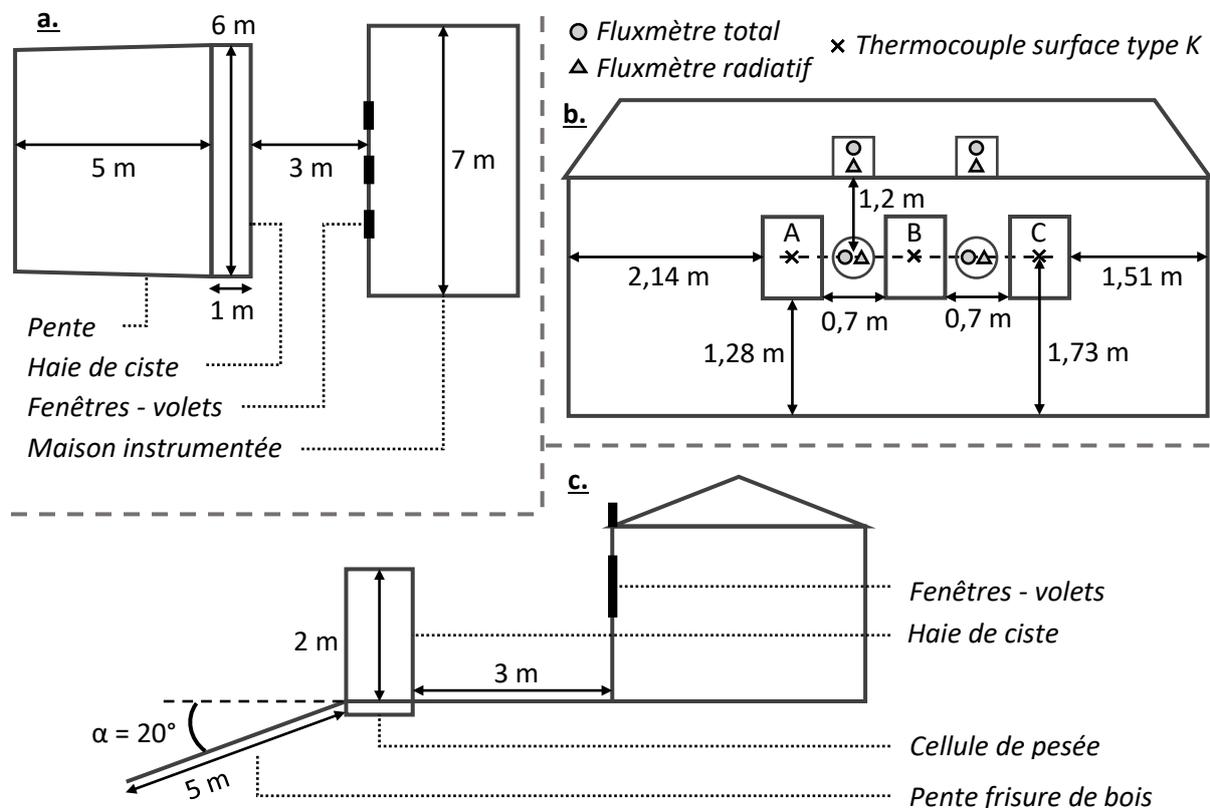


Figure 2.19 : Schéma de la plateforme EXPLORII ; a. vue du dessus ; b. maison instrumentée vue de face ; c. vue de côté ; A, B et C = emplacements de fenêtres / volets

Les essais sont filmés par trois caméras : une en vue latérale, une en vue de trois-quarts (côté gauche en regardant la maison) et une en vue aérienne depuis l'arrière de la pente. La plateforme est, de plus, équipée d'un anémomètre 3D et de plusieurs anémomètres 2D à ultrasons permettant de mesurer la vitesse et la direction du vent. Ces derniers éléments ne sont pas représentés sur la figure 2.19 mais une description détaillée et complète de la plateforme EXPLORII peut être trouvée dans les travaux de Tihay-Felicelli et al. [265].

2.9.2. Supports d'évaluation de performance

Les essais à la pleine échelle ont été pensés pour tester la performance des revêtements intumescents sur des volets en bois de sapin fournis par une menuiserie locale. Les volets utilisés ont une dimension de 60 × 98 cm (l × h) et sont placés devant une fenêtre en aluminium en position centrale, notée B sur la figure 2.19. Ce positionnement assure théoriquement une exposition optimale du volet à un flux de chaleur plus homogène que sur les côtés notés A et C. Cette position assure également un encadrement du volet par 8 fluxmètres dont 4 radiatifs et 4 totaux, également indiqués sur la figure 2.19, ce qui permet d'évaluer avec plus de précision la densité de flux de chaleur impactant le volet.

Les emplacements A et C sont équipés de fenêtres sans volets comme décrit en section 2.9.1 et ne sont pas investigués dans notre étude.

Les trois peintures sélectionnées pour les essais à la pleine échelle sont la peinture Standard (S), la peinture Témoin (T) et la peinture *Teknosafe Flame Guard* (TFG). La peinture A n'a pas pu être investiguée à cette échelle faute de quantité suffisante. Pour chaque essai réalisé, les trois peintures sont appliquées sur différentes zones du même volet comme montré en figure 2.20 selon l'agencement suivant :

- Zone V : bois vierge
- Zone S : peinture Standard
- Zone T : peinture Témoin
- Zone TFG : peinture *Teknosafe Flame Guard*
- Zones hachurées : non investiguées

La masse surfacique (notée σ) de revêtement après séchage de la peinture est d'environ 250 g.m⁻² avec une incertitude due à l'impossibilité de peser avec précision le volet après séchage. Pour l'application, une masse déterminée de peinture humide (notée m_p) est pulvérisée sur la zone en tenant compte de son résidu sec (noté r_{sec} et exprimé en %) déterminé précédemment par dessiccation. L'équation (2.4) suivante est utilisée :

$$m_p = \frac{100\sigma S}{r_{sec}} \quad (2.4)$$

Avec S la surface à couvrir en m².

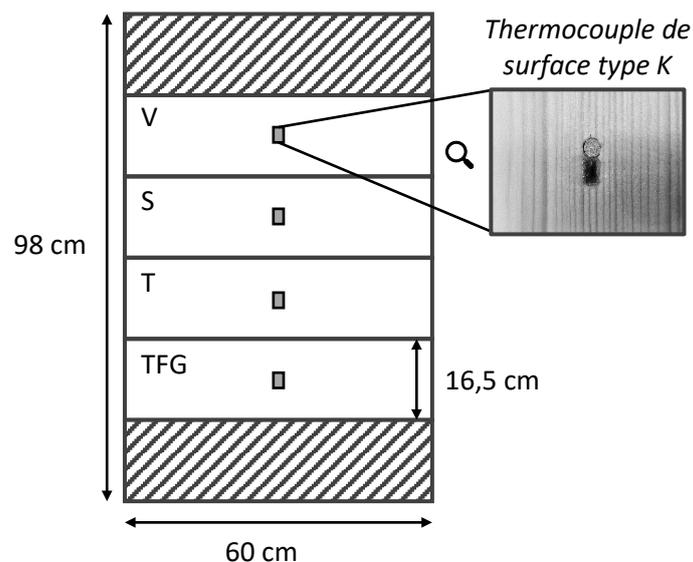


Figure 2.20 : Schéma d'agencement des peintures sur un volet en bois

Chaque zone définie est équipée d'un thermocouple de surface de type K collé à l'aide d'un point de résine époxy dans une encoche creusée dans le bois comme montré dans la figure 2.20. Le thermocouple est placé au centre de la zone et la peinture est appliquée au-dessus du thermocouple. Ce dernier permettra l'acquisition de données de température de surface du bois sous la couche de peinture intumescente se développant au cours de l'essai. Le thermocouple en zone vierge V est directement exposé au flux de chaleur issu du front de feu.

L'utilisation d'un volet à quatre zones permet de s'affranchir de la grande variabilité inhérente aux expérimentations à la pleine échelle notamment dans le développement du feu de végétation. La vitesse et la direction du vent jouent en effet un rôle majeur dans le déroulement de l'essai et peuvent mener à une inclinaison et un angle de flamme différents d'un essai à l'autre qui auront un impact sur la densité de flux reçue par les zones exposées.

2.9.3. Conditions expérimentales et acquisition de données

Nos essais ont été tripliqués et menés selon un protocole qui débute par l'installation d'une haie de ciste de $6 \times 1 \times 2 \text{ m}^3$ ($L \times l \times h$) possédant une masse volumique apparente de 8 kg.m^{-3} . La teneur en eau foliaire moyenne (ratio de la masse d'eau à la masse sèche) du ciste a été mesurée avant chaque essai à l'aide d'un dessiccateur pour plusieurs feuilles cueillies aléatoirement dans la haie (c.f. tableau 2.11). Une litière de frisure de bois de $5 \times 6 \text{ m}^2$ ($L \times l$) a été disposée sur la pente avec une masse surfacique de 1 kg.m^{-2} pour une masse totale de combustible de 126 kg (haie + litière). L'humidité de la frisure est également mesurée par dessiccation comme pour le ciste.

Le ciste est choisi pour construire une haie artificielle car il est très abondant aux interfaces forêt – habitats au sein des territoires méditerranéens et notamment dans les écosystèmes constitués d'un maquis dominant.

L'allumage de la frisure est réalisé à la base de la pente par un expérimentateur à l'aide d'une torche. L'essai est photographié à une fréquence d'une image par seconde par les trois caméras et les données

de vent (vitesse, direction), de flux, de température et de masse (haie) sont enregistrées à une fréquence de 1 Hz durant toute la durée de l'essai et ce jusqu'à extinction complète du combustible. La température et l'humidité relative atmosphérique sont relevées avant chaque essai.

Deux données clés sont investiguées dans nos travaux à savoir la température du bois sous la peinture intumescente et sur la zone vierge ainsi que les densités de flux radiatifs et totaux imposées à la façade exposée. Les temps d'allumage et d'extinction de la haie sont relevés de même que ceux du volet s'ils surviennent. Nous pouvons noter que quatre différentes phases peuvent être observées lors d'un essai à savoir : la propagation du feu dans la litière, l'allumage de la haie, la combustion de la haie et la phase d'extinction de la haie.

Les différents paramètres définissant les conditions initiales de nos trois essais sont consignés dans le tableau 2.11 ci-après. La direction et la vitesse du vent sont renseignées à partir des données de l'anémomètre central situé à 6 m de hauteur à la base de la pente. Ce dernier est en effet plus représentatif du vent moyen du fait de sa hauteur en étant moins influencé par les effets de gradient observables près du sol. L'angle de direction nul est dans l'axe de la pente comme défini dans la figure 2.21 et les mesures de direction de vent (notée θ) en découlent. De même, le taux de vent favorable est déterminé par le nombre de mesures d'angle dont la direction est comprise entre -45° et $+45^\circ$.

L'angle moyen de séparation de la flamme par rapport au sol β est déterminé par traitement image de l'allumage de la haie jusqu'au début de sa phase d'extinction.

Enfin, l'intensité de turbulence du vent (en %) est calculée à partir des données de l'anémomètre 2D situé en bas de la pente [265] par l'équation (2.5) suivante :

$$I = 100 \frac{U_{RMS}}{\bar{U}} \quad (2.5)$$

Avec \bar{U} la moyenne arithmétique et U_{RMS} la moyenne quadratique de la norme de la vitesse du vent.

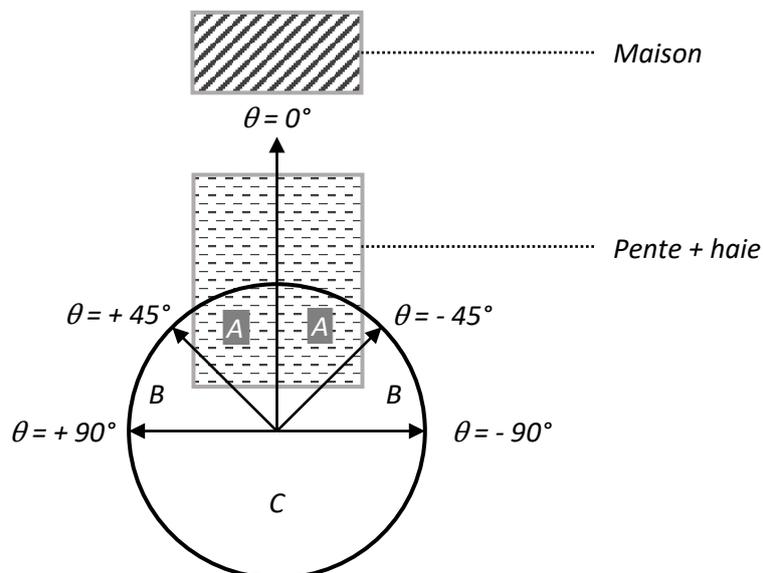


Figure 2.21 : Mesures de direction de vent et paramètres associés ; A = vent favorable ; B = vent latéral ; C = vent défavorable

Tableau 2.11 : Conditions initiales pour chacun des essais menés

Paramètres	Essai 1	Essai 2	Essai 3
Température ambiante (°C)	25,3 °C	26,8 °C	27,4 °C
Humidité relative ambiante (% HR)	57,7 %	53,8 %	54,2 %
Teneur en eau foliaire ciste (%)	34,6 %	47,3 %	28,1 %
Teneur en eau de la frisure (%)	4,8 %	6,3 %	5,2 %
Direction moyenne du vent θ (°)	-14,48 °	-14,46 °	-9,78 °
Vitesse moyenne du vent ($m.s^{-1}$)	1,91 $m.s^{-1}$	2,06 $m.s^{-1}$	2,58 $m.s^{-1}$
Intensité de la turbulence (%)	31,6 %	35,39 %	30,24 %
Taux de vent favorable (%)	100 %	90,9 %	98,19 %
Inclinaison moyenne de la flamme β (°)	37,62 °	38,34 °	33,12 °

Compte-tenu du caractère extrêmement aléatoire des paramètres météorologiques mesurés, nos trois essais semblent relativement homogènes hormis pour la vitesse moyenne du vent qui augmente au cours de la journée. Or, la vitesse du vent a un impact considérable sur l'inclinaison de la flamme et la puissance dégagée lors de la combustion de la haie. Un vent plus fort et plus favorable permet une plus forte sollicitation thermique de la façade et par extension des volets et fenêtre.

Chapitre 3 : Extraction des composés phénoliques du liège vierge : optimisation, caractérisation chimique et analyse thermogravimétrique des extraits

Ce chapitre consigne les principaux éléments relatifs à l'extraction et à la caractérisation des composés phénoliques issus du liège vierge qui seront par la suite utilisés comme additifs dans des formulations ignifuges biosourcées. Le premier chapitre de ce manuscrit a permis de montrer l'intérêt de ces molécules pour de telles applications ainsi que l'apport potentiel du liège vierge comme biomasse peu valorisée riche en composés ciblés. Le deuxième chapitre, relatif aux techniques et méthodes mises en œuvre, a donné la possibilité au lecteur d'appréhender plus aisément les résultats exprimés ici.

Ce chapitre se concentre dans un premier temps sur la sélection d'une technique d'extraction adaptée à la problématique en menant une étude comparative de différents procédés conventionnels et innovants. Plusieurs indicateurs seront utilisés afin de guider la sélection vers un procédé permettant d'inscrire le protocole dans une démarche de chimie verte à faible impact environnemental.

Ce travail mènera dans un second temps vers l'optimisation d'une méthode d'extraction mettant à profit la technique sélectionnée précédemment afin de maximiser le rendement en composés phénoliques ciblés. Ce travail a également pour but de répondre correctement à un besoin potentiel d'efficacité et de maturation en cas de mise à l'échelle du procédé et de transfert vers l'industrie.

Une étude de la dégradation thermique des extraits à l'échelle de l'analyseur thermogravimétrique sera par la suite proposée. Ce travail de caractérisation permettra d'obtenir des éléments clés pour l'intégration de ces extraits dans des formulations retardateurs de flamme en mettant en évidence des indicateurs contribuant à identifier leurs potentiels respectifs.

Enfin, la dernière section de ce chapitre se proposera d'étudier la composition chimique fine de l'extrait de liège vierge sélectionné sur la base des indicateurs précédents. Cette section mettra à profit des techniques courantes de séparation et d'identification des mélanges naturels complexes comme la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse.

Table des matières – Chapitre 3

Table des figures – Chapitre 3	121
Tableaux – Chapitre 3.....	122
3.1. Etude comparative de techniques conventionnelles et innovantes appliquées à l'extraction des composés phénoliques du liège vierge	123
3.1.1. Etude des rendements globaux et rendements en équivalents acide gallique (EqAG).....	123
3.1.2. Richesse des extraits en composés phénoliques	126
3.1.3. Proposition d'analyse de la vitesse d'extraction, de la consommation de solvant et de la consommation électrique des différents procédés	128
3.2. Optimisation d'une méthode de récupération des composés phénoliques du liège vierge : cas de l'extraction assistée par pression.....	134
3.2.1. Etude de l'épuisement de la matrice végétale en fonction du solvant employé.....	134
3.2.2. Etude du potentiel anti-radicalaire des extraits en fonction du solvant employé	139
3.2.3. Optimisation de la température d'extraction par l'étude des rendements massiques	141
3.2.4. Optimisation du temps de phase statique sur le rendement massique d'extraction	142
3.2.5. Conclusions intermédiaires sur l'optimisation de la méthode d'extraction.....	143
3.3. Caractérisation de la décomposition thermique des extraits phénoliques de liège vierge par thermogravimétrie.....	144
3.3.1. Perte de masse adimensionnée des extraits de liège vierge.....	144
3.3.2. Vitesse de perte de masse adimensionnée des extraits de liège vierge.....	148
3.3.3. Analyse des corrélations et conclusions intermédiaires.....	152
3.4. Caractérisation chimique des extraits phénoliques de liège vierge par chromatographie liquide couplée.....	153
3.4.1. Fractionnement de l'extrait de liège vierge sélectionné sur colonne ouverte de silice	154
3.4.2. Identification des composés ciblés	155
3.4.3. Quantification des composés phénoliques majoritaires du liège	158
3.4.4. Sélection d'un composé « standard » biosourcé représentatif des extraits de liège.....	160
3.5. Conclusions intermédiaires relatives à l'extraction et la caractérisation des composés phénoliques du liège vierge	161

Table des figures – Chapitre 3

Figure 3.1 : Rendement massique d'extraction, noté η , selon la technique et le solvant mis en œuvre	124
Figure 3.2 : Richesse des extraits en EqAG, notée $R\%_{EqAG}$, selon la technique et le solvant mis en œuvre	126
Figure 3.3 : Richesse des extraits en $mg_{(EqAG)} \cdot g_{(extrait)}^{-1}$ en fonction du solvant, issu et adapté des travaux de Aroso et al. [266].....	127
Figure 3.4 : Vitesse d'extraction calculée, notée v_{extra} , selon la technique et le solvant mis en œuvre	129
Figure 3.5 : Consommation moyenne de solvant par unité de masse extraite selon la technique....	130
Figure 3.6 : Consommation électrique moyenne par unité de masse extraite totale et en EqAG	132
Figure 3.7 : Rendements massiques en fonction du solvant pour deux extractions successives	134
Figure 3.8 : Cinétique d'épuisement de la matrice végétale lors de l'extraction au solvant A.....	135
Figure 3.9 : Epuisement de la matrice végétale après deux extractions successives en fonction du solvant.....	137
Figure 3.10 : Comparaison des cinétiques d'épuisement de la matrice végétale en fonction du solvant (données expérimentales)	138
Figure 3.11 : Indices ORAC en équivalents Trolox en fonction du solvant employé.....	139
Figure 3.12 : Rendements massiques en fonction de la température d'extraction (solvant A)	141
Figure 3.13 : Rendements massiques d'extraction en fonction du temps de phase statique	143
Figure 3.14 : Perte de masse adimensionnée des extraits de liège vierge en fonction de la température ; $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; N_2	145
Figure 3.15 : Définition de la T_{onset} par la méthode des tangentes dans le cas de l'extrait A.....	146
Figure 3.16 : Perte de masse adimensionnée des extraits (vue agrandie de la figure 3.14)	147
Figure 3.17 : Dérivée de la perte de masse adimensionnée des extraits de liège vierge en fonction de la température ; $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; N_2	149
Figure 3.18 : Dérivée de la perte de masse adimensionnée des extraits (vue agrandie de la figure 3.17)	150
Figure 3.19 : Spectres IRTF des gaz de pyrolyse des extraits à dTG_{max} ; N_2 ; (1) : Données NIST, (2) Azzolina-Jury et Thibault-Starzyk [270].....	151
Figure 3.20 : Principaux résultats du travail de fractionnement de l'extrait de liège A.....	154
Figure 3.21 : Chromatogramme CLHP – SM en mode SIM ; fraction F4 ; méthode de séparation B (c.f. section 2.3.3).....	155
Figure 3.22 : Chromatogrammes CLHP – SM en modes scan (A) et SIM (B) ; extrait A non-fractionné ; méthode de séparation A (c.f. section 2.3.3).....	157
Figure 3.23 : Identification de l'unité galloyl dans les composants majoritaires de l'extrait A	160

Tableaux – Chapitre 3

Tableau 3.1 : Données de puissance typique et consommation électrique des différents appareillages employés.....	131
Tableau 3.2 : Résultats expérimentaux détaillés de l'étude comparative des techniques.....	133
Tableau 3.3 : Etude de l'épuisement du liège vierge et détermination de l'extraction seuil : cas du solvant A.....	136
Tableau 3.4 : Résultats intermédiaires du modèle d'épuisement du liège vierge en fonction du solvant employé.....	136
Tableau 3.5 : Détermination de la température du seuil d'initialisation de la réaction de décomposition thermique, T_{onset}	146
Tableau 3.6 : Données de masse résiduelle issues des courbes de perte de masse des extraits.....	148
Tableau 3.7 : Données de cinétique de décomposition des extraits issues des courbes de dTG.....	148
Tableau 3.8 : Coefficients de corrélation entre différentes variables du système	152
Tableau 3.9 : Composés identifiés en mode SIM ; fraction F4.....	156
Tableau 3.10 : Résultats issus de la quantification des principaux composés phénoliques du liège par CLHP-SM.....	159

3.1. Etude comparative de techniques conventionnelles et innovantes appliquées à l'extraction des composés phénoliques du liège vierge

L'étude bibliographique a montré que la majorité des travaux significatifs portant sur l'extraction et la caractérisation des composés phénoliques du liège mettent en œuvre des techniques conventionnelles comme la macération mécanique et l'extraction Soxhlet (c.f. section 1.3.4). Bien que certaines études aient étudié succinctement l'effet du solvant sur l'efficacité du procédé [266] [267], la comparaison de différentes techniques reste ainsi globalement inexplorée. Cette lacune compromet notre capacité à maximiser l'extraction des composés d'intérêt de la matrice et à fournir des éléments clés pour minimiser l'impact environnemental des procédés mis en œuvre. Cette section consigne ainsi les résultats d'une étude menée afin d'y répondre. Trois techniques d'extraction ont été comparées en sélectionnant des paramètres courants issus de la bibliographie et décrits en section 2.2.1 :

- Extraction assistée par pression comme technique innovante (notée ASE) ;
- Extraction assistée par ultrasons comme technique innovante (notée EUS) ;
- Macération mécanique comme technique conventionnelle (notée MM).

Plusieurs indicateurs ont été étudiés afin de fournir des éléments de comparaison des trois procédés. Rappelons également que 5 solvants différents ont été utilisés : notés de A à E et de composition respective suivante [H_2O : Ethanol = 100 : 0 ; 75 : 25 ; 50 : 50 ; 25 : 75 ; 0 : 100] (c.f. section 2.2.1).

3.1.1. Etude des rendements globaux et rendements en équivalents acide gallique (EqAG)

Le rendement massique d'extraction, noté η , est un indicateur clé de l'efficacité d'une technique. Il est dans notre cas exprimé en $mg \cdot g_{(végétal\ sec)}^{-1}$ (selon le protocole décrit en section 2.2.2) et représente la capacité de récupération des composés extractibles par unité de masse végétale ce qui permet une comparaison de la performance relative des procédés. La figure 3.1 consigne les rendements massiques globaux et rendements massiques en équivalents acide gallique (notés EqAG) issus pour les derniers du dosage des polyphénols totaux par le réactif de Folin-Ciocalteu décrit en section 2.3.1. Les extractions et mesures sont tripliquées et les écarts-types traduisent une bonne répétabilité des méthodes employées.

L'analyse des résultats présentés au sein de la figure 3.1 met en lumière plusieurs éléments clés pour le développement de notre mode opératoire. Une augmentation graduelle du rendement massique global lors de l'utilisation de solvants moins polaires est tout d'abord observée. Le solvant E (100 % éthanol) montre pour chaque technique un rendement 2 à 4 fois plus élevé que le solvant A (100 % eau). Ce résultat est attendu du fait du caractère moins sélectif de l'éthanol qui possède la capacité de solubiliser dans une certaine mesure les composés plus polaires comme les phénols ou les glucides simples et les composés moins polaires comme les terpénoïdes ou les composés aliphatiques. Cette caractéristique est en partie due à la présence dans sa structure d'une fonction hydroxyle et d'une courte chaîne carbonée. Par ailleurs, selon la classification établie par Snyder [224] et les valeurs rapportées par Caude et Jardy [235], l'éthanol possède une polarité globale P' de 4,3 contre 10,2 pour l'eau, valeur maximale dans la classification des solvants courants (gamme usuelle de l'index de Snyder : 0 – 10,2). Les propriétés physico-chimiques différentes des deux solvants sont en partie à la source des tendances observées ci-dessus. Un solvant de polarité moyenne comme l'éthanol permet en théorie, et surtout à haute température, la solubilisation d'un plus large spectre de molécules ce qui se traduit par un rendement global plus élevé.

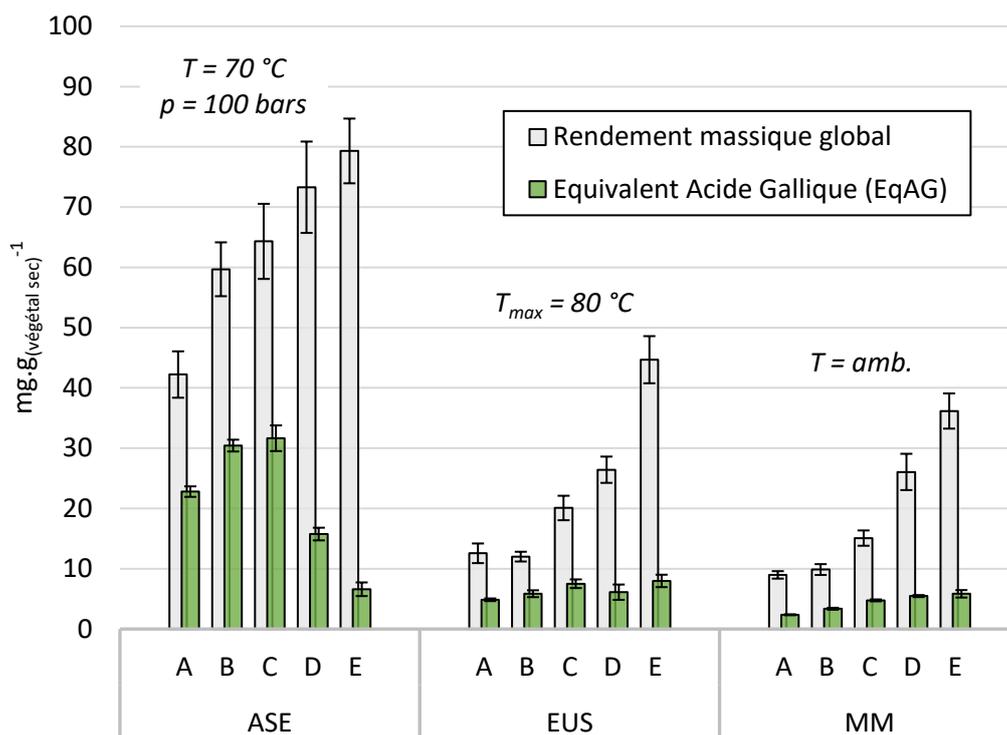


Figure 3.1 : Rendement massique d'extraction, noté η , selon la technique et le solvant mis en œuvre

Il est admis, grâce notamment aux travaux de Pereira [174], que les composés extractibles du liège vierge représentent en moyenne 16,9 % de sa masse (c.f. section 1.3.3) et que, lors de l'extraction Soxhlet de poudre de liège par traitement successif au dichlorométhane, à l'éthanol et à l'eau, des fractions respectives de 7,9 %, 5,8 % et 3,2 % sont obtenues. Ces résultats permettent de donner une indication quantitative simplifiée sur l'abondance des familles de composés en fonction de leur affinité avec des solvants polaires ou apolaires. Toujours selon Pereira dans ses écrits de 2011 [158], les extractibles du liège peuvent être subdivisés en deux catégories « grossières » :

- Les aliphatiques possédant une forte affinité avec les solvants peu à moyennement polaires (comme le dichlorométhane et l'éthanol) représentant près de 10 % de la masse du liège ;
- Les composés phénoliques et glucides à forte affinité avec les solvants plus polaires (comme l'eau) représentant environ 5 à 7 % de la masse.

Ces résultats viennent corroborer les observations précédemment décrites lors de l'analyse de la figure 3.1. Dans notre étude, les solvants à forte proportion d'éthanol (plus apolaires) permettent d'atteindre de meilleurs rendements massiques globaux en favorisant l'extraction de composés apolaires de forte abondance dans le liège comme les terpénoïdes et les composés aliphatiques (cires) qui en représentent près de 10 %.

Toutefois, ces composés ne sont pas ciblés dans nos travaux qui visent plutôt à maximiser l'extraction des composés phénoliques du liège vierge. Le rendement en EqAG (en vert sur la figure 3.1) demeure ainsi dans notre cas le meilleur indicateur de l'efficacité d'une technique et d'un solvant.

Il est communément admis que les composés phénoliques possèdent une affinité pour les solvants de polarité moyenne à élevée [268]. Dans le cas des acides phénoliques et ellagitannins abondants dans le liège (c.f. section 1.3.3), leur forte teneur en fonctions hydroxyles tend à augmenter d'autant plus cette

affinité. De meilleurs rendements en EqAG sont donc attendus pour les solvants à forte proportion d'eau. Nous observons toutefois que dans le cas de l'EUS et de la MM, l'utilisation de solvants plus polaires (A et B) ne permet pas d'augmenter significativement le rendement en EqAG du procédé. Notons, pour expliquer cela, que l'eau et les mélanges hydroalcooliques à forte proportion d'eau sont caractérisés par une tension de surface élevée pouvant entraver leur pénétration dans le matériel végétal. Et ce d'autant plus dans le cas d'une matrice possédant un caractère hydrophobe marqué comme le liège [179]. La tension de surface, la viscosité du solvant ainsi que son affinité avec les composants de la paroi cellulaire jouent ainsi un rôle fondamental dans le rendement du procédé. Notons également que les conditions d'extraction (p et T) peuvent modifier considérablement ces propriétés. Ce phénomène est en effet exacerbé à des températures plus basses (viscosité et tension de surface plus élevées) comme c'est le cas avec l'EUS ($T < 60$ °C) ou la MM (T ambiante). Les solvants à forte proportion d'éthanol (D et E) pénètrent mieux dans la matrice et semblent présenter une efficacité d'extraction des composés phénoliques accrue.

Ainsi, dans le cas de l'EUS et de la MM, nous observons que le rendement en EqAG suit une tendance proche de celle du rendement massique global et augmente avec la proportion d'éthanol dans le solvant d'extraction. Les valeurs maximales pour l'EUS et la MM sont en effet atteintes par le solvant E avec des valeurs respectives de 8 et 5,8 $\text{mg}_{(\text{EqAG})} \cdot \text{g}_{(\text{végétal sec})}^{-1}$. Les rendements massiques globaux et rendements en EqAG observés pour l'EUS et la MM demeurent dans la moyenne des données issues de la bibliographie rapportées notamment au sein du tableau 1.8 (en section 1.3.4) relatif à l'extraction des composés phénoliques de liège de reproduction. Seule l'étude de Touati et al. [199] rapporte, malgré l'utilisation d'une technique de MM conventionnelle, des rendements massiques significativement plus élevés que les autres avec des valeurs de 101,4 $\text{mg}_{(\text{extrait})} \cdot \text{g}_{(\text{végétal sec})}^{-1}$ et 79,8 $\text{mg}_{(\text{EqAG})} \cdot \text{g}_{(\text{végétal sec})}^{-1}$. Les auteurs attribuent ces résultats à la provenance géographique du matériel végétal ce qui, compte tenu de la potentielle variabilité de composition chimique, n'invalide pas nos résultats.

Par ailleurs, les valeurs observées pour l'ASE viennent s'opposer aux observations précédentes en présentant effectivement des rendements en EqAG supérieurs pour les solvants plus polaires A, B et C. Nous pouvons attribuer en partie ce changement de dynamique à la température d'extraction, fixée ici à $T = 70$ °C, à laquelle l'eau et les mélanges hydroalcooliques voient leur tension de surface et leur viscosité grandement diminuées ce qui augmente leur capacité théorique de pénétration dans le substrat. Notons également que l'extraction à l'ASE a lieu sous pression ($p = 100$ bars), ce qui augmente virtuellement la perméabilité du liège et améliore d'autant plus la pénétration du solvant dans les cellules du végétal. Ainsi, l'ASE, du fait de la mise à profit de conditions d'extraction à température et pression plus élevées permet, dans le cas du liège, d'augmenter considérablement les rendements massiques globaux et rendements en EqAG. La figure 3.1 permet de visualiser correctement cette observation. L'extraction ASE au solvant C présente par exemple selon le dosage des polyphénols totaux le meilleur rendement en EqAG de l'étude avec 31,7 $\text{mg}_{(\text{EqAG})} \cdot \text{g}_{(\text{végétal sec})}^{-1}$ contre 7,5 et 4,8 $\text{mg}_{(\text{EqAG})} \cdot \text{g}_{(\text{végétal sec})}^{-1}$ respectivement pour l'EUS et la MM (au même solvant). Ces dernières valeurs correspondent à des rendements en composés phénoliques diminués de - 79 % et - 87 %, respectivement par rapport à l'ASE.

Enfin, notons que l'EUS, technique innovante décrite notamment dans le tableau 1.9 de la section 1.3.4, ne présente pas d'apport significatif par rapport à la MM. Le phénomène de cavitation et déstructuration cellulaire sur lequel repose le procédé ne semble pas efficace dans le cas du liège vierge. Ce comportement peut être dû à la structure cellulaire singulière du matériau qui présente une organisation alvéolaire (c.f. section 1.3.2) mais également à la présence de subérine en grande quantité

dans la paroi cellulaire. Ces deux caractères peu courants dans le monde végétal peuvent être à l'origine d'incertitudes concernant l'efficacité de la technique.

D'une manière générale, les résultats consignés dans la figure 3.1 nous indiquent une augmentation marquée des rendements en composés phénoliques ciblés lors de la mise en œuvre de l'ASE avec des solvants polaires à forte proportion d'eau. Cependant, ces données demeurent des marqueurs élémentaires de l'efficacité d'un procédé. C'est pourquoi nous nous proposons également d'explorer d'autres indicateurs permettant de corroborer ou appuyer l'observation décrite.

3.1.2. Richesse des extraits en composés phénoliques

La richesse d'un extrait peut constituer un critère d'évaluation concret de l'abondance en composés phénoliques et peut être établie en calculant le rapport entre le rendement massique global et le rendement massique en EqAG selon l'équation (3.1) suivante :

$$R\%_{EqAG} = 100 \frac{\eta_{EqAG}}{\eta} \quad (3.1)$$

Avec $R\%_{EqAG}$ la richesse de l'extrait en EqAG exprimé en %, η le rendement massique global exprimé en $\text{mg}_{(\text{extrait})} \cdot \text{g}_{(\text{végétal sec})}^{-1}$ et η_{EqAG} le rendement massique en EqAG exprimé en $\text{mg}_{(\text{EqAG})} \cdot \text{g}_{(\text{végétal sec})}^{-1}$. Cette valeur est donnée en pourcentage dans l'équation (3.1) mais peut également être exprimée en $\text{mg}_{(\text{EqAG})} \cdot \text{mg}_{(\text{extrait})}^{-1}$ en divisant le résultat obtenu par 100.

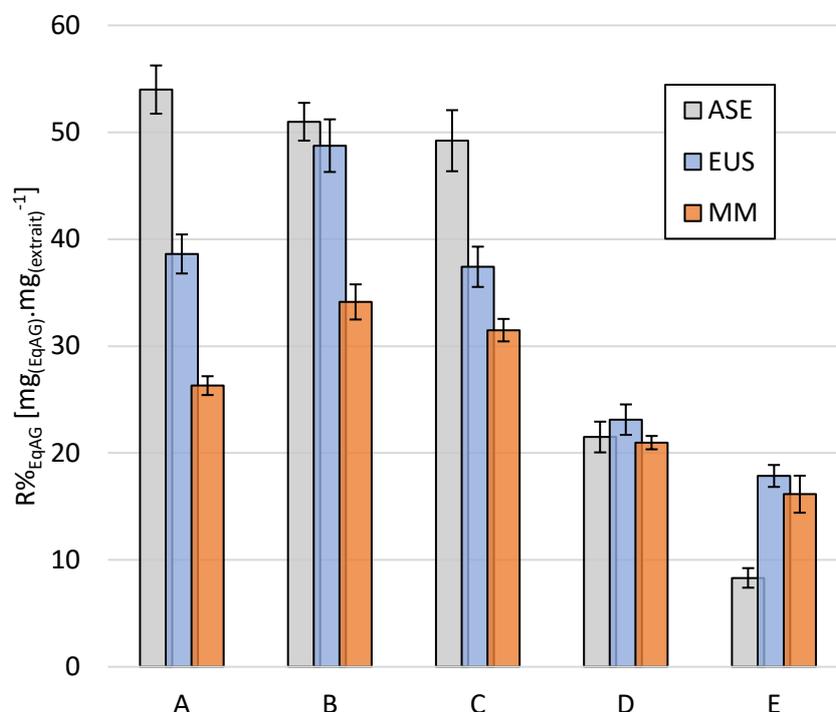


Figure 3.2 : Richesse des extraits en EqAG, notée $R\%_{EqAG}$, selon la technique et le solvant mis en œuvre

Le graphique présenté en figure 3.2 ci-dessus consigne les résultats représentatifs de la richesse des extraits en EqAG en fonction de la technique d'extraction et du solvant utilisé. Une valeur plus élevée indique que l'extrait contient une fraction plus importante de composés phénoliques ciblés. Un extrait plus riche peut permettre de s'affranchir plus facilement d'étapes de purification ultérieures. Cette caractéristique peut présenter un intérêt certain dans le cadre d'une démarche de valorisation d'extraits naturels voir de mise en œuvre du procédé à plus grande échelle.

L'histogramme en figure 3.2 nous donne plusieurs indications. Nous observons tout d'abord que l'EUS et la MM présentent des résultats aux tendances similaires avec un maximum d'abondance en composés phénoliques atteint pour le solvant B. Dans leur étude de 2017 portant sur l'optimisation de l'extraction des composés phénoliques du liège de reproduction, Aroso et al. [266] rapportent la richesse de leurs extraits en $\text{mg}_{(\text{EqAG})} \cdot \text{g}_{(\text{extrait})}^{-1}$ en fonction du solvant utilisé. La figure 3.3 ci-dessous expose les résultats issus de leurs travaux. Notons toutefois que l'étude se focalise ici sur l'utilisation de la macération chauffée à reflux qui peut s'apparenter à une extraction Soxhlet conventionnelle. Les solvants hydroalcooliques permettent selon les auteurs d'obtenir des extraits plus riches en EqAG avec un maximum atteint au solvant eau : éthanol 50 : 50 (v : v), équivalent du solvant C dans notre nomenclature. Les solvants à forte proportion d'éthanol présentent, de leur côté, la plus faible abondance en composés phénoliques. Nous observons dans notre étude et uniquement dans le cas de l'EUS et de la MM une tendance similaire et des valeurs cohérentes avec les résultats rapportés dans l'étude mentionnée précédemment. Cette concordance permet d'appuyer la validité de nos mesures.

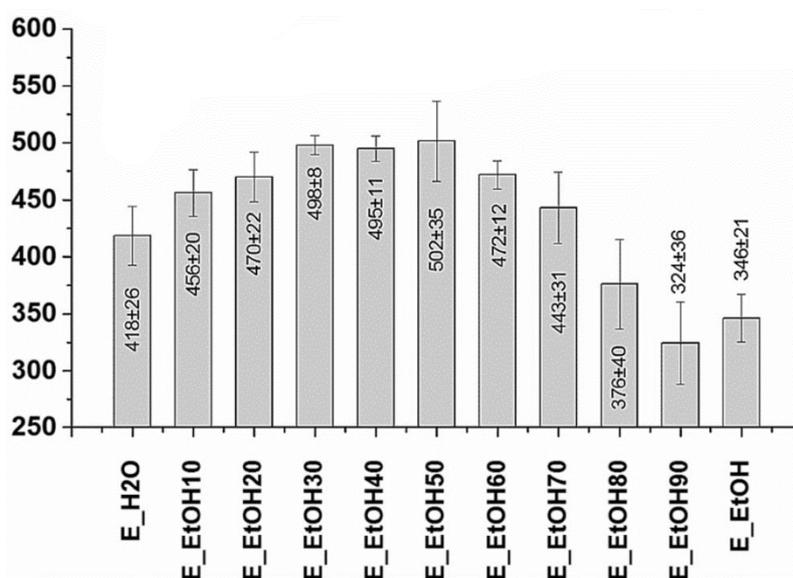


Figure 3.3 : Richesse des extraits en $\text{mg}_{(\text{EqAG})} \cdot \text{g}_{(\text{extrait})}^{-1}$ en fonction du solvant, issu et adapté des travaux de Aroso et al. [266]

Dans le cas de l'ASE, la richesse des extraits en composés phénoliques semble croître avec la polarité du solvant. Les solvants A, B et C produisent des extraits plus riches qu'avec les deux autres techniques. Cet écart est plus significatif dans le cas des solvants A et C. La mise en œuvre couplée du solvant A et de l'ASE permet d'obtenir l'extrait à la plus forte proportion en EqAG de l'étude avec près de $0,54 \text{ mg}_{(\text{EqAG})} \cdot \text{mg}_{(\text{extrait})}^{-1}$ soit 54 % d'abondance relative contre $0,39$ et $0,26 \text{ mg}_{(\text{EqAG})} \cdot \text{mg}_{(\text{extrait})}^{-1}$ respectivement pour l'EUS et la MM. Nous pouvons expliquer cette efficacité marquée pour l'extraction des composés phénoliques par les solvants plus polaires lors de la mise en œuvre de l'ASE de façon similaire aux

rendements d'extraction décrits en section 3.1.1. Les conditions de pression et de température élevées augmentent la perméabilité du substrat. Les composés phénoliques libres, présents la plupart du temps au sein de la cellule végétale, sont plus facilement mis en contact avec le solvant produisant *in fine* un extrait plus riche. La richesse supérieure des extraits ASE obtenus à l'aide du solvant A nous indique également la présence marquée de composés de forte affinité avec les solvants de polarité élevée comme les ellagitannins et les acides phénoliques. Les extractions à 100 % d'eau présentent ainsi l'intérêt de produire les macérats à la plus forte abondance en composés ciblés tout en utilisant un solvant à impact environnemental nul.

Notons que dans le cas des solvants D et E, de plus faible polarité et d'affinité théorique plus marquée avec les composés aliphatiques, l'ASE ne permet pas de produire des extraits plus riches que les deux autres techniques. Nous proposons d'expliquer ce phénomène par l'analyse du rendement massique global qui est plus élevé dans le cas de l'extraction ASE que pour les deux autres procédés (c.f. figure 3.1). Un rendement massique global plus élevé peut être à la source d'une saturation plus rapide du solvant diminuant de fait la solubilité des composés de plus faible affinité. Concrètement, dans le cas de l'extraction ASE au solvant E, le macérat est rapidement saturé en composés de forte affinité avec l'éthanol (composés aliphatiques) diminuant ainsi la possibilité de solubilisation de composés phénoliques d'affinité moyenne voir faible. Ce phénomène est moins marqué dans le cas de l'EUS et de la MM du fait de leurs rendements globaux moins élevés permettant aux composés phénoliques de moyenne polarité de migrer plus facilement vers le macérat moins saturé.

Les indicateurs étudiés dans les deux précédentes sections sont couramment utilisés dans les études visant à développer et optimiser une méthode d'extraction. Toutefois, nos travaux s'inscrivent également dans une démarche axée sur la réduction de l'impact environnemental des procédés employés. Nous nous proposons donc d'étudier d'autres métriques plus innovantes dans la section suivante.

3.1.3. Proposition d'analyse de la vitesse d'extraction, de la consommation de solvant et de la consommation électrique des différents procédés

La vitesse d'extraction est un indicateur potentiel de l'efficacité d'une technique lors de sa mise en œuvre. Une vitesse supérieure permet en théorie de diminuer le temps d'exécution du procédé ce qui peut réduire considérablement son impact environnemental. Le graphique présenté en figure 3.4 consigne les différentes vitesses d'extraction calculées selon l'équation (3.2) suivante :

$$v_{extra} = \frac{\eta}{t_{extra}} \quad (3.2)$$

Avec v_{extra} la vitesse en $\text{mg}_{(\text{extrait})} \cdot \text{g}_{(\text{végétal sec})}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ et t_{extra} le temps de mise en œuvre de la méthode en minutes. Nous choisissons d'exprimer ici la vitesse en fonction du rendement massique global et non en fonction du rendement en EqAG. Le rendement global retranscrit en effet avec plus de cohérence la dynamique de l'extraction et par conséquent sa vitesse.

Pour rappel, les temps d'extraction sont respectivement de 20 minutes, 30 minutes et 360 minutes (6 heures) pour l'ASE, l'EUS et la MM. Nous nous devons de rappeler, par ailleurs, que les valeurs exprimées ci-après et résultant des calculs issus de l'équation (3.2) ne retranscrivent pas une vitesse dynamique, qui serait plutôt basée sur des mesures physiques, mais révèlent toutefois une tendance pertinente en traduisant la vitesse moyenne d'extraction.

Une vitesse d'extraction plus élevée traduit une migration plus rapide des composés solubles vers le solvant lors de la mise en contact avec le matériel végétal. La dynamique d'extraction est ainsi accélérée.

La figure 3.4 nous indique que l'ASE possède une capacité d'extraction significativement supérieure aux deux autres techniques étudiées. Nous calculons par exemple une vitesse d'extraction moyenne de $3,19 \text{ mg}_{(\text{extrait})} \cdot \text{g}_{(\text{végétal sec})}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ pour cette technique contre $0,77 \text{ mg}_{(\text{extrait})} \cdot \text{g}_{(\text{végétal sec})}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ pour l'EUS. Par ailleurs, la MM, qui nécessite un temps de mise en œuvre plus long, montre des valeurs très inférieures avec une moyenne située autour de $0,05 \text{ mg}_{(\text{extrait})} \cdot \text{g}_{(\text{végétal sec})}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. En prenant l'ASE comme référence, l'EUS et la MM montrent des vitesses moyennes d'extraction inférieures de -76% et -98% , respectivement. Ces écarts ne sont pas négligeables dans le cadre du développement d'une méthode d'extraction « verte » et nous permettent de montrer un apport significatif de l'ASE pour diminuer le temps d'exécution du procédé.

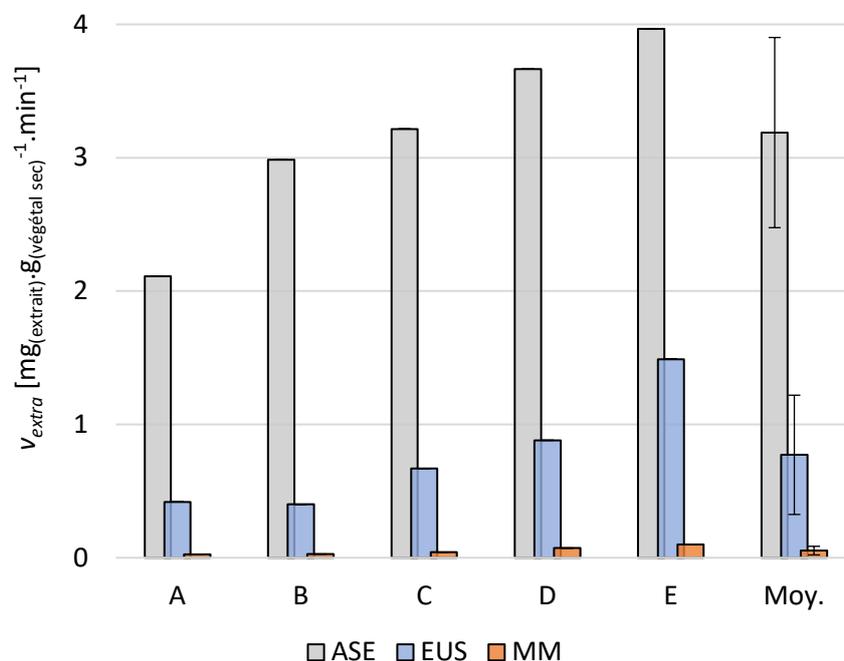


Figure 3.4 : Vitesse d'extraction calculée, notée v_{extra} , selon la technique et le solvant mis en œuvre

Concernant la consommation de solvant, l'ASE présente également une plus-value significative face aux deux autres techniques. Pour rappel, l'EUS et la MM mobilisent une quantité de solvant de $20 \text{ mL} \cdot \text{g}_{(\text{végétal sec})}^{-1}$ contre une quantité moyenne de $16.8 \text{ mL} \cdot \text{g}_{(\text{végétal sec})}^{-1}$ mobilisée par l'ASE en comptabilisant la phase de rinçage (c.f. section 2.2). Ces valeurs, divisées par les rendements massiques moyens de chaque technique permettent d'exprimer une consommation de solvant par unité de masse extraite selon l'équation (3.3) suivante :

$$C_{solv} = \frac{V_{solv}}{\eta} \quad (3.3)$$

Avec C_{solv} la consommation de solvant en $\text{mL} \cdot \text{mg}_{(\text{extrait})}^{-1}$, V_{solv} le volume mobilisé en $\text{mL} \cdot \text{g}_{(\text{végétal sec})}^{-1}$ et η le rendement massique d'extraction exprimé soit en valeur totale $[\text{mg}_{(\text{extrait})} \cdot \text{g}_{(\text{végétal sec})}^{-1}]$ ou bien en Equivalent Acide Gallique $[\text{mg}_{(\text{EqAG})} \cdot \text{g}_{(\text{végétal sec})}^{-1}]$.

Dans ce calcul, les valeurs de rendements massiques utilisées pour chaque technique sont moyennées sans distinction de solvant afin de faciliter la lecture des données et estimer la consommation usuelle du procédé.

La figure 3.5 présentée ci-dessous permet de visualiser une diminution claire de la consommation de solvant par l'utilisation de techniques dites « innovantes » par rapport à la MM. L'ASE montre la consommation la plus faible par unité de masse extraite avec une valeur moyenne calculée de 0,27 mL.mg_(extrait)⁻¹ contre 1,09 et 1,38 mL.mg_(extrait)⁻¹ respectivement pour l'EUS et la MM. La même tendance est observée concernant la consommation de solvant par unité de masse extraite en EqAG avec une valeur moyenne de 1,06 mL.mg_(EqAG)⁻¹ pour l'ASE contre 3,16 et 5,14 mL.mg_(EqAG)⁻¹ pour l'EUS et la MM. En prenant la MM (technique la plus consommatrice en solvant) comme référence, l'EUS et l'ASE montrent une consommation moyenne de solvant par unité de masse extraite diminuée de – 29 % et – 79 %, respectivement.

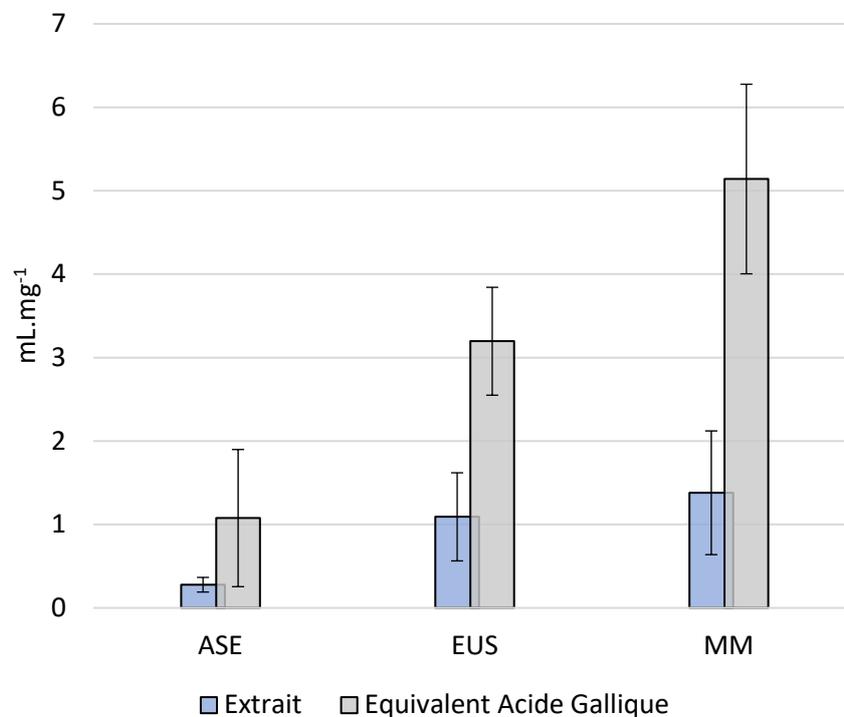


Figure 3.5 : Consommation moyenne de solvant par unité de masse extraite selon la technique

L'économie de solvant réalisée par la mise en œuvre de l'ASE est un atout incontestable pour diminuer d'autant plus l'impact environnemental de la méthode ainsi que la quantité de ressource nécessaire à son exécution. Dans la continuité de cette observation, les consommations électriques moyennes de chaque procédé ont également été investiguées selon une méthode similaire afin de compléter cette partie de l'étude.

Les puissances électriques typiques nécessaires à la mise en œuvre des différents appareillages mentionnés en section 2.2.1 ont été obtenues à partir de leurs documentations respectives. Le tableau 3.1 suivant consigne les informations permettant le calcul de la consommation électrique par extraction pour chaque technique en tenant compte de son temps d'exécution.

Tableau 3.1 : Données de puissance typique et consommation électrique des différents appareillages employés

Technique	Appareillage	Puissance typique	Temps de mise en œuvre	Consommation électrique par opération unique
		P (Watts)	t (heure)	$C_{opé} = P \times t$ (Wh)
ASE	Thermo Scientific Dionex ASE 350	500	0,33	167
EUS	Hielscher UP400ST	400	0,5	200
MM	Agitateur orbital VWR	25	6	150

Les consommations respectives de chaque procédé par opération unique ne présentent pas de différences significatives et sont comprises entre 150 et 200 Wh (c.f. tableau 3.1). Afin d'évaluer correctement la consommation électrique de chaque technique, la consommation par opération unique (en Wh ; c.f. tableau 3.1) doit ainsi être rapportée à la masse effective maximale de liège vierge (végétal sec) pouvant être traitée par l'appareillage lors d'une opération. Ces masses, notées m_{max} sont de 10, 20 et 40 grammes pour l'ASE, l'EUS et la MM, respectivement.

Nous calculons ainsi la consommation électrique optimale de chaque technique par unité de masse végétale mobilisable selon l'équation (3.4) suivante :

$$C_{opti} = \frac{C_{opé}}{m_{max}} \quad (3.4)$$

Avec C_{opti} la consommation électrique optimale par unité de masse végétale en $\text{Wh} \cdot \text{g}_{(\text{végétal sec})}^{-1}$, $C_{opé}$ la consommation électrique par opération unique en Wh (c.f. tableau 3.1) et m_{max} la masse maximale de liège traitable par opération en grammes.

Les consommations optimales par unité de masse végétale mobilisable calculées sont de 16,7 ; 10 et 3,75 $\text{Wh} \cdot \text{g}_{(\text{végétal sec})}^{-1}$ pour l'ASE, l'EUS et la MM respectivement. Ces valeurs doivent être rapportées aux rendements massiques d'extraction η afin d'exprimer correctement la consommation électrique par unité de masse extraite.

De la même façon que pour la consommation de solvant, la consommation électrique finale est ainsi calculée par l'équation (3.5) suivante :

$$C_{élec} = \frac{C_{opti}}{\eta} \quad (3.5)$$

Avec $C_{élec}$ la consommation en $\text{Wh} \cdot \text{mg}^{-1}$ et η le rendement massique exprimé soit en $\text{mg}_{(\text{extrait})} \cdot \text{g}_{(\text{végétal sec})}^{-1}$ soit en $\text{mg}_{(\text{EqAG})} \cdot \text{g}_{(\text{végétal sec})}^{-1}$.

Les valeurs de consommation électrique rapportées aux masses moyennes extraites selon l'équation (3.5) sont plus pertinentes que les consommations par opération unique, $C_{opé}$, calculées dans le tableau 3.1. La figure 3.6 ci-dessous consigne les valeurs de $C_{élec}$ calculées pour les extraits et en équivalent acide gallique. Notons que ces résultats sont également basés, pour chaque technique employée, sur la moyenne des rendements observés pour les 5 solvants afin de faciliter la représentation et l'analyse des données.

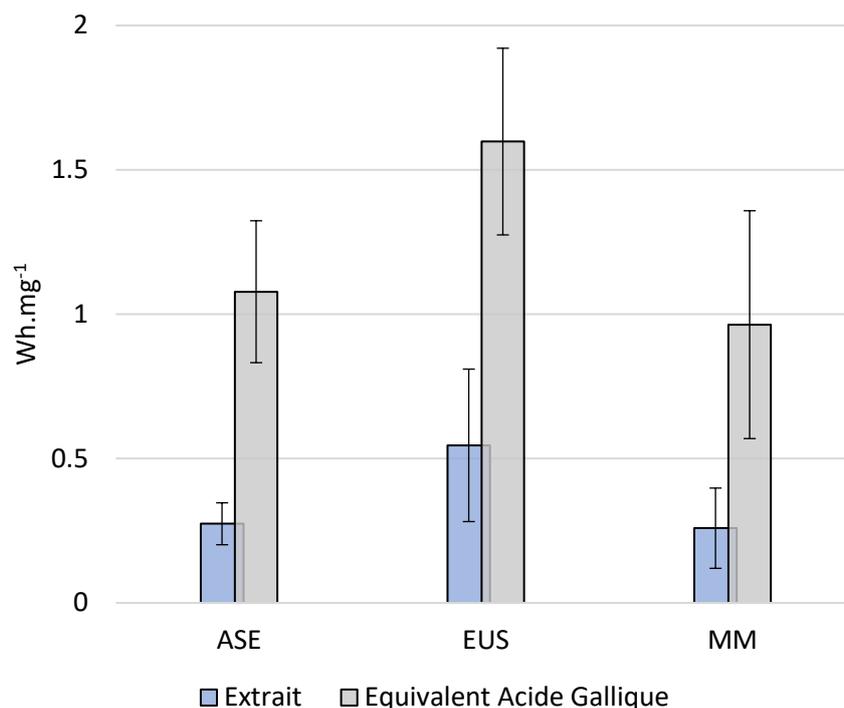


Figure 3.6 : Consommation électrique moyenne par unité de masse extraite totale et en EqAG

Nous observons en figure 3.6 que les consommations électriques moyennes par unité de masse d'extrait et unité de masse d'EqAG obtenues suivent une tendance similaire. L'EUS affiche la consommation la plus élevée dans les deux cas avec $0,55 \text{ Wh.mg}_{(\text{extrait})}^{-1}$ et $1,6 \text{ Wh.mg}_{(\text{EqAG})}^{-1}$. L'ASE et la MM ne semblent pas montrer un écart de consommation électrique significatif compte tenu de la variance observée. Notons toutefois que ce travail de caractérisation de la consommation électrique est valide dans le cadre spécifique de notre étude et des appareillages utilisés uniquement. Si les valeurs observées ne peuvent être interprétées comme valeurs absolues de consommation, elles fournissent toutefois une indication pertinente des répercussions environnementales et de l'énergie électrique liée à l'utilisation d'une technique.

Les différents indicateurs présentés dans cette section permettent de montrer que l'extraction assistée par pression (ASE) présente un avantage certain par rapport aux deux autres techniques investiguées. Au-delà du simple calcul de rendement massique ou de rendement en polyphénols totaux, les travaux menés ici visent à définir de nouveaux indices d'intérêt pour la sélection d'une technique optimale appliquée à notre problématique. Pour cela, la richesse des extraits obtenus, la vitesse d'extraction ainsi que la consommation (solvant et électricité) de chaque procédé ont été étudiées. L'analyse de ces indicateurs démontre que la mise en œuvre de l'ASE diminue significativement le temps de mise en œuvre de l'appareillage ainsi que la quantité de solvant nécessaire à l'extraction des composés phénoliques d'intérêt. Concernant la consommation électrique rapportée aux rendements d'extraction, l'ASE montre une consommation diminuée par rapport à une autre technique dite « innovante » comme l'EUS et montre des valeurs similaires à la MM. Rappelons par ailleurs que l'ASE permet l'obtention d'extraits plus riches en composés phénoliques et montre des rendements d'extraction plus élevés. Le tableau 3.2 suivant consigne l'intégralité des résultats expérimentaux et valeurs calculés dans cette étude. Une représentation simplifiée des différents indicateurs étudiés dans cette section est proposée en [annexe A](#) et permet de visualiser les données générales ainsi que les écarts de performance entre les trois techniques.

Tableau 3.2 : Résultats expérimentaux détaillés de l'étude comparative des techniques

	Unité	Solvant				
		A	B	C	D	E
Rendement massique global	$mg_{(extrait)} \cdot g_{(végétal \ sec)}^{-1}$					
ASE		42,22 ± 3,85	59,69 ± 4,47	64,32 ± 6,23	73,2 ± 7,58	79,32 ± 5,37
EUS		12,56 ± 1,63	12,01 ± 0,81	20,08 ± 2,03	26,43 ± 2,18	44,69 ± 3,91
MM		8,98 ± 0,62	9,87 ± 0,90	15,08 ± 1,27	26,06 ± 3,01	36,17 ± 2,92
Rendement massique en polyphénols totaux*	$mg_{(EqAG)} \cdot g_{(végétal \ sec)}^{-1}$					
ASE		22,8 ± 0,87	30,43 ± 0,98	31,65 ± 2,13	15,76 ± 1,05	6,6 ± 1,13
EUS		4,85 ± 0,22	5,85 ± 0,57	7,51 ± 0,72	6,11 ± 1,27	7,98 ± 1,03
MM		2,36 ± 0,08	3,37 ± 0,16	4,75 ± 0,16	5,47 ± 0,17	5,84 ± 0,62
Richesse de l'extrait en polyphénols totaux*	$mg_{(EqAG)} \cdot mg_{(extrait)}^{-1} **$					
ASE		0,54 ± 0,02	0,51 ± 0,02	0,49 ± 0,03	0,21 ± 0,01	0,08 ± 0,01
EUS		0,39 ± 0,02	0,49 ± 0,02	0,37 ± 0,02	0,23 ± 0,01	0,18 ± 0,01
MM		0,26 ± 0,01	0,34 ± 0,02	0,31 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,16 ± 0,02
Vitesse d'extraction	$mg_{(extrait)} \cdot g_{(végétal \ sec)}^{-1} \cdot min^{-1}$					
ASE		2,11	2,98	3,22	3,67	3,97
EUS		0,42	0,40	0,67	0,88	1,49
MM		0,02	0,03	0,04	0,07	0,10
Consomm. de solvant	$mL \cdot mg^{-1}$					
ASE		Extrait = 0,28 ± 0,09 – EqAG = 1,08 ± 0,82				
EUS		Extrait = 1,09 ± 0,53 – EqAG = 3,2 ± 0,65				
MM		Extrait = 1,38 ± 0,74 – EqAG = 5,14 ± 1,14				
Consomm. électrique	$Wh \cdot mg^{-1}$					
ASE		Extrait = 0,27 ± 0,08 – EqAG = 1,08 ± 0,25				
EUS		Extrait = 0,55 ± 0,26 – EqAG = 1,60 ± 0,32				
MM		Extrait = 0,26 ± 0,14 – EqAG = 0,96 ± 0,39				
* Exprimé en Equivalent Acide Gallique (EqAG) par unité de masse						
** Pouvant être exprimé en pourcentage (valeurs × 100)						

3.2. Optimisation d'une méthode de récupération des composés phénoliques du liège vierge : cas de l'extraction assistée par pression

Les résultats rapportés en section 3.1 ont permis de mettre en évidence l'apport de l'extraction assistée par pression (ASE) pour la récupération des composés phénoliques du liège vierge. Cependant, comme mentionné précédemment, ce premier travail comparatif met en œuvre des conditions d'extraction non-optimales issues des données de la bibliographie. L'optimisation des paramètres inhérents à la technique employée peut permettre d'améliorer les rendements en composés ciblés et représente ainsi un travail d'intérêt. Dans le cas de l'ASE, technique sélectionnée à la suite de l'analyse des résultats décrits en section 3.1, trois principaux paramètres sont identifiés comme importants et optimisables (c.f. section 2.2.1) : le solvant employé, le temps de phase statique (temps de contact entre le solvant et la matrice) et la température d'extraction. L'étude de l'influence de la pression pourrait également présenter un intérêt mais l'appareillage à notre disposition ne permet pas de la faire varier. L'apport d'extractions successives sur le liège est également étudié afin de garantir la maximisation du rendement du procédé.

3.2.1. Etude de l'épuisement de la matrice végétale en fonction du solvant employé

Le rendement massique global d'extraction a été étudié en section 3.1.1 dans le cas d'une extraction unique. Pour étudier la cinétique d'épuisement du liège, une seconde extraction successive est réalisée sur le liège pré-épuisé avec les mêmes conditions et paramètres : 70 °C, temps de phase statique de 20 min, 100 bars. Ce procédé permet de mesurer l'évolution du rendement d'extraction ainsi que l'apport d'un second traitement sur le rendement final. Seuls les rendements massiques globaux sont considérés dans cette partie de l'étude et non les rendements en EqAG.

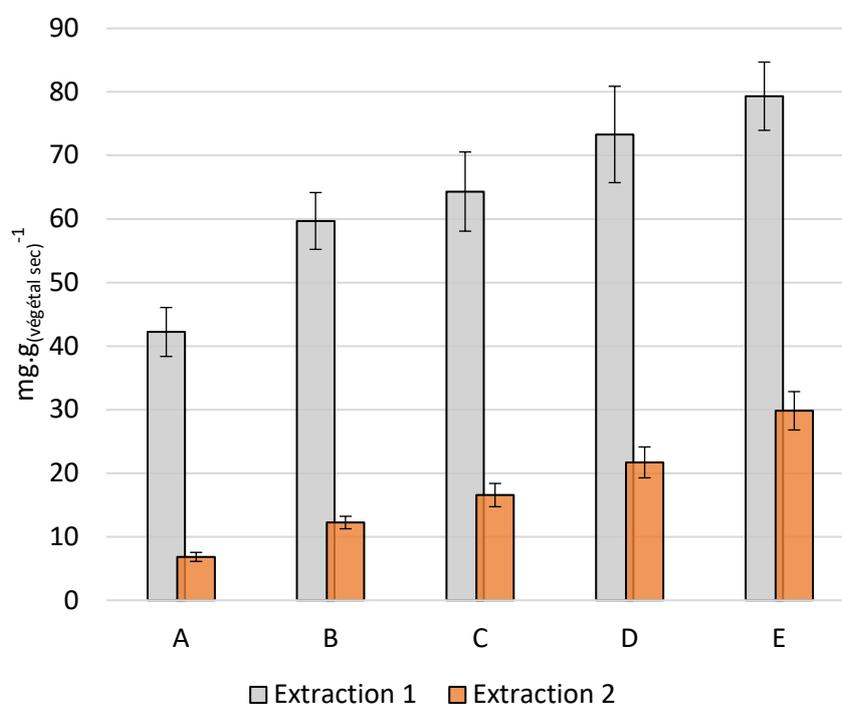


Figure 3.7 : Rendements massiques en fonction du solvant pour deux extractions successives

La figure 3.7 consigne les rendements massiques globaux de la première extraction, observés précédemment en figure 3.1, et les rendements massiques globaux de la seconde extraction, et ce pour chaque solvant étudié. Les résultats liés à la première extraction ne seront pas rediscutés au sein de cette section (c.f. section 3.1.1). En revanche, nous observons que la seconde extraction successive présente effectivement des rendements significativement inférieurs indiquant que la première itération permet une très bonne récupération des composés solubles. L'observation des rendements en fonction du solvant montre une tendance similaire pour les deux extractions avec une augmentation graduelle du rendement massique avec l'apolarité du solvant (A → E). Au-delà de ces observations la seconde extraction nous fournit également une information cruciale concernant l'efficacité du premier traitement ainsi que l'apport théorique d'extractions successives sur un même échantillon de liège.

Comme défini en section 3.1.1, la solubilité d'un composé dans un solvant est fonction de sa polarité. Le coefficient de partage est directement corrélé à cette dernière et est l'expression mathématique de l'affinité d'un soluté dans un solvant. Par extension, lors de la définition d'un système, le partage d'un composé à l'équilibre est défini comme la quantité maximale de matière pouvant migrer dans une phase à partir d'une autre. Or, dans un système biphasique (solide-liquide ou liquide-liquide), cette migration suit en théorie une tendance prédictible de décroissance exponentielle. Nous considérons ainsi pour la suite de cette étude que l'épuisement de la matrice végétale par le solvant ainsi que les masses extraites par extraction successive suivent une cinétique similaire. L'expression de la régression exponentielle est ainsi déterminée à l'aide des deux points expérimentaux correspondants aux deux extractions successives réalisées en laboratoire. L'équation de la courbe de régression exponentielle obtenue permet de calculer la masse théorique extraite pour les extractions suivantes. La figure 3.8 fournit un exemple de ce modèle dans le cas du solvant A.

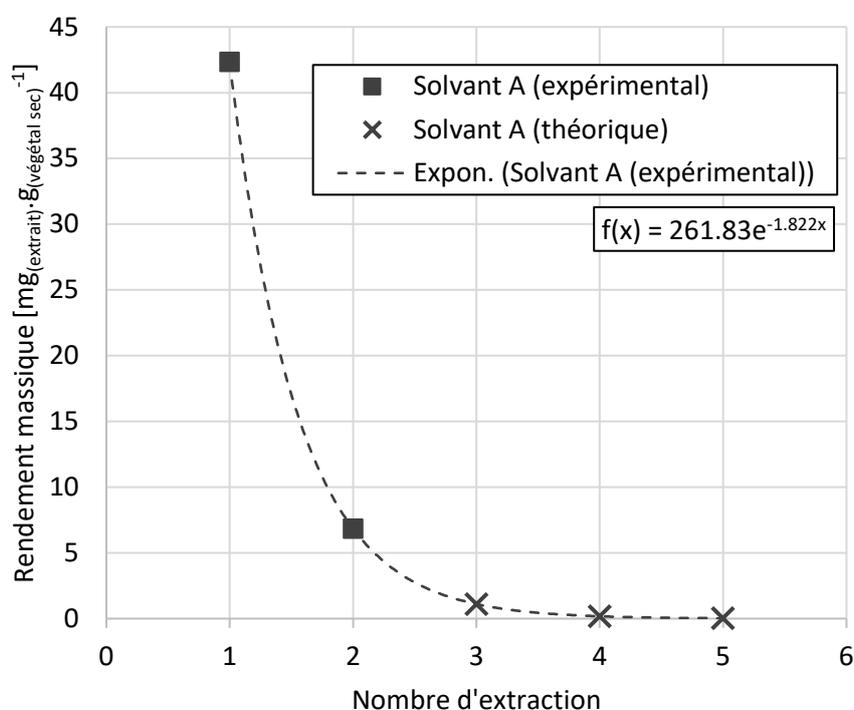


Figure 3.8 : Cinétique d'épuisement de la matrice végétale lors de l'extraction au solvant A

Nous considérons dans notre modèle qu'une extraction est significative à partir d'un rendement massique supérieur à $0,01 \text{ mg}_{(\text{extrait})} \cdot \text{g}_{(\text{végétal sec})}^{-1}$. Ce seuil est choisi car proche de la limite inférieure de détection de nos appareils de pesée. Ainsi, le nombre d'extraction nécessaire pour atteindre ce seuil est déterminé par le calcul des rendements massiques théoriques des extractions $n \geq 3$ à l'aide de l'équation de décroissance exponentielle de forme $f(x) = Ae^{\lambda x}$ (c.f. figure 3.8). Le tableau 3.3 ci-dessous présente un exemple de modélisation du nombre d'extraction nécessaire pour récupérer la masse théorique maximale d'extractibles présents dans le liège vierge dans le cas du solvant A.

Tableau 3.3 : Etude de l'épuisement du liège vierge et détermination de l'extraction seuil : cas du solvant A

Extraction n°	1	2	3	4	5	6 (seuil)
Rendement massique $[mg_{(\text{extrait})} \cdot g_{(\text{végétal sec})}^{-1}]$	42,34	6,85	1,11	0,18	0,03	0,005
Mode de détermination	Expérimental		Théorique (modèle de décroissance exponentielle)			
Interprétation	La valeur seuil (< 0.01) est marquée en gras . Dans le cas du solvant A, seules les 5 premières extractions sont considérées comme significatives.					

La somme des rendements massiques expérimentaux et théoriques obtenue en additionnant les rendements de l'extraction 1 à l'extraction $n_{\text{seuil}} - 1$ ($n_{\text{seuil}} = 6$ pour le solvant A) permet de déterminer le rendement théorique maximal de composés extractibles par le solvant, noté η_{max} . Dans le cas du solvant A, on obtient $\eta_{\text{max}} = 50,5 \text{ mg}_{(\text{extrait})} \cdot \text{g}_{(\text{végétal sec})}^{-1}$ en faisant la somme des rendements de l'extraction 1 à 5 ($n_{\text{seuil}} - 1 = 5$). Le tableau 3.4 ci-dessous consigne les résultats issus de cette étude avec la valeur d'extraction seuil n_{seuil} ainsi que le rendement théorique maximal η_{max} pour chaque solvant étudié.

Tableau 3.4 : Résultats intermédiaires du modèle d'épuisement du liège vierge en fonction du solvant employé

Solvant		A	B	C	D	E
Extraction seuil	n_{seuil}	6	7	8	9	11
η_{max}	$mg_{(\text{extrait})} \cdot g_{(\text{végétal sec})}^{-1}$	50,50	75,12	86,66	104,16	127,29

Cette étude succincte nous permet de calculer le pourcentage théorique de masse extraite pour chaque extraction et pour chaque solvant à partir de l'équation (3.6) suivante :

$$m_i(\%) = 100 \frac{\eta_i}{\eta_{\text{max}}} \quad (3.6)$$

Avec $m_i(\%)$ le pourcentage de masse extraite par l'extraction numéro i , η_i le rendement massique expérimental ou théorique de l'extraction i en $mg_{(\text{extrait})} \cdot g_{(\text{végétal sec})}^{-1}$ et η_{max} le rendement maximal théorique en $mg_{(\text{extrait})} \cdot g_{(\text{végétal sec})}^{-1}$ pour le solvant étudié.

Les pourcentages de masse extraite sont calculés pour les deux premières extractions (expérimentales) et les résultats sont consignés sous forme d'histogramme en figure 3.9. L'étude réalisée permet de fournir des informations sur l'efficacité de l'extraction en fonction du solvant employé tout en évaluant l'apport d'une seconde extraction successive sur l'épuisement du matériel végétal.

Nous observons en figure 3.9 une tendance de diminution graduelle de l'efficacité de l'extraction avec l'augmentation de l'apolarité du solvant employé. Deux extractions au solvant E (100 % éthanol) permettent, selon notre étude, une récupération combinée de 85,9 % de la masse totale d'extractibles solubles. Toujours d'après notre modèle, les solvants A, B, C et D permettent tous une récupération supérieure à 90 % de la masse des extractibles solubles lors de la réalisation d'au moins deux extractions. Le solvant A présente la meilleure efficacité avec 83,8 % d'extractibles solubilisés à la première extraction et 13,6 % à la seconde extraction pour un total de 97,4 % de masse extraite. Nos calculs indiquent également que pour tous les solvants employés, deux extractions successives permettent une récupération supérieure 85 % ce qui témoigne d'une bonne efficacité globale de la technique d'extraction assistée par pression mise en œuvre.

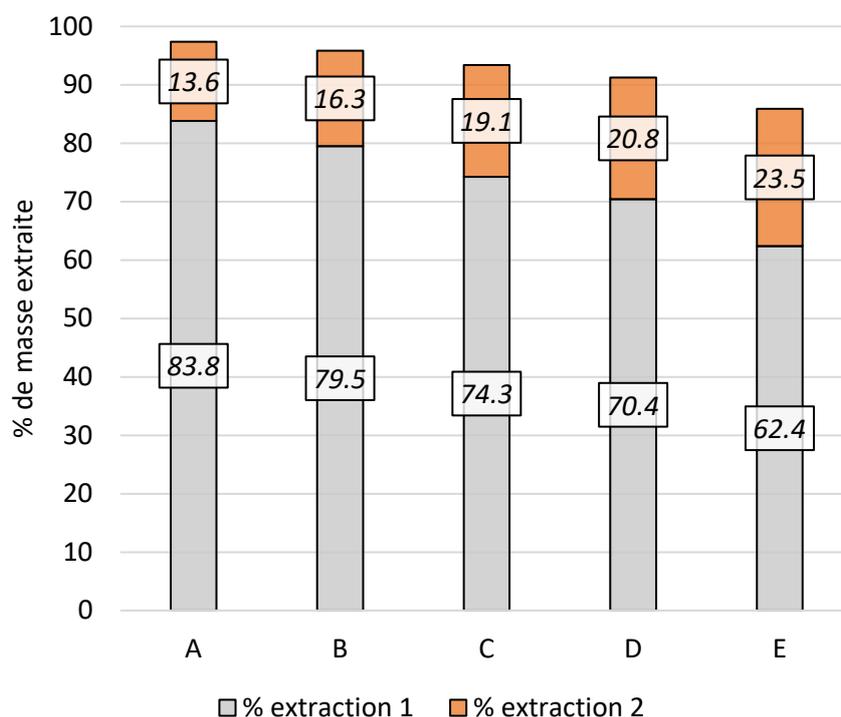


Figure 3.9 : Epuisement de la matrice végétale après deux extractions successives en fonction du solvant

D'une manière générale, cette étude permet d'avancer que deux cycles d'extraction successifs sont suffisants, dans la plupart des cas appliqués au liège vierge, pour extraire une proportion significative des composés solubles dans les solvants utilisés. Une troisième extraction pourrait être envisagée dans le cas du solvant E afin de garantir une récupération des composés extractibles supérieure à 90 % mais il serait difficile de justifier de l'apport de cette dernière compte-tenu de l'augmentation conséquente du temps d'extraction et de la consommation de solvant qui en découlerait. Au-delà de ce cas spécifique, une récupération supérieure à 90 % semble représenter un seuil convenable d'épuisement de la matrice végétale tout en maintenant un impact environnemental faible lié à la mise en œuvre de la technique. Deux extractions successives seront donc employées dans notre méthode d'extraction.

Les résultats détaillés du modèle d'épuisement sont renseignés pour chaque solvant en [annexe B](#) où sont consignées les courbes de cinétique d'épuisement en fonction du rendement massique sur le

modèle de la figure 3.8 ainsi que la détermination des extractions seuils sur le modèle du tableau 3.3 précédent.

Par ailleurs, afin de mieux comparer les données de l'étude, les résultats issus de la figure 3.9 peuvent également être représentés sous forme de courbes d'épuisement de la matrice en fonction du solvant. Nous obtenons ainsi la figure 3.10 grâce à laquelle nous pouvons observer les différentes cinétiques d'extraction. Seuls les résultats des deux premières itérations expérimentales (extractions 1 et 2) sont utilisés pour cette représentation.

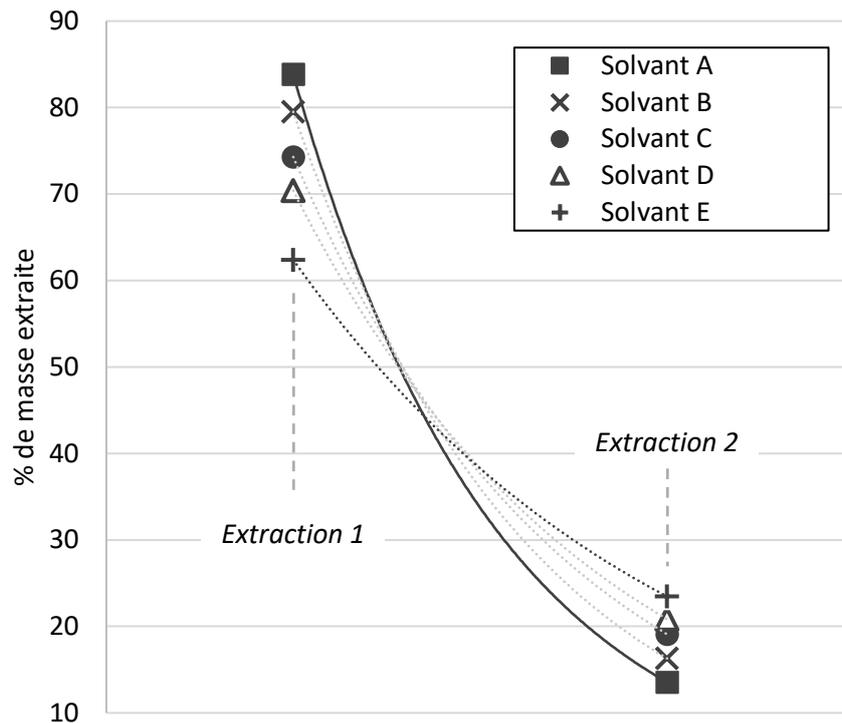


Figure 3.10 : Comparaison des cinétiques d'épuisement de la matrice végétale en fonction du solvant (données expérimentales)

Nous observons une pente plus marquée pour le solvant A (courbe pleine, carrés en figure 3.10), ce qui témoigne d'un épuisement plus rapide de la matrice et corrobore les observations précédentes. Par ailleurs, toujours selon cette représentation, la vitesse d'épuisement du liège suit une tendance de décroissance corrélée à la polarité du solvant employé. En effet, le coefficient de corrélation entre la pente de la courbe pour chaque solvant et la proportion d'éthanol dans ce même solvant a été évalué à 0,996 avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,992$.

Cette caractérisation de l'épuisement de la matrice végétale en fonction du solvant fournit des éléments novateurs pour mieux appréhender leurs dynamiques d'extraction tout en comparant leurs efficacités respectives. Les solvants plus polaires montrent par exemple une plus grande efficacité caractérisée par un épuisement plus rapide de la matrice. Un nombre d'extraction et par extension une quantité de solvant inférieurs (par rapport aux solvants apolaires) sont ainsi nécessaires pour atteindre un niveau optimal de récupération des composés extractibles. En plus de proposer une méthodologie innovante pour caractériser l'efficacité d'une méthode, cette étude permet également

de déterminer le nombre minimal d'extractions nécessaires pour atteindre un seuil prédéterminé d'épuisement. Il est ainsi possible, à partir de l'étude réalisée en section 3.1.3, d'évaluer les avantages et inconvénients entre l'application d'une extraction supplémentaire sur du matériel végétal et son coût opérationnel (solvant et électricité).

3.2.2. Etude du potentiel anti-radicalaire des extraits en fonction du solvant employé

Le dosage des polyphénols totaux en EqAG étudié principalement en section 3.1.1 est un indicateur clé de l'abondance en composés phénoliques dans un extrait. Ces molécules sont caractérisées par leur forte richesse en fonctions hydroxyles et phénols. Pour rappel, comme indiqué dans le premier chapitre de ce manuscrit, ces fonctions et sites réactifs présentent un intérêt majeur pour la valorisation potentielle d'extraits dans des formulations intumescents. Les fonctions hydroxyles et phénols présentent une activité anti-radicalaire marquée (ou activité anti-oxydante) due à leur fort pouvoir de piégeage des radicaux libres dans un milieu. L'indice *ORAC*, pour *Oxygen Radical Absorbance Capacity*, constitue une mesure standardisée de la capacité anti-radicalaire d'un produit et est ainsi choisi dans notre étude afin de compléter l'analyse chimique de nos extraits par dosages spectrophotométriques. La méthode d'analyse employée est décrite plus précisément en section 2.3.1 et, pour rappel, le potentiel *ORAC* est dans notre cas exprimé en $\text{mmol}_{(\text{EqT})} \cdot \text{g}_{(\text{extrait})}^{-1}$ (EqT = Équivalents Trolox). Un indice en EqT supérieur témoigne d'un plus fort potentiel de piégeage des radicaux libres et constitue un indicateur de l'abondance en fonctions hydroxyles et phénols. L'évaluation du potentiel anti-radicalaire est ainsi complémentaire au dosage des polyphénols totaux et permet de corroborer les observations décrites précédemment. La figure 3.11 ci-après consigne les indices *ORAC* des extraits obtenus avec les différents solvants en $\text{mmol}_{(\text{EqT})} \cdot \text{g}_{(\text{extrait})}^{-1}$.

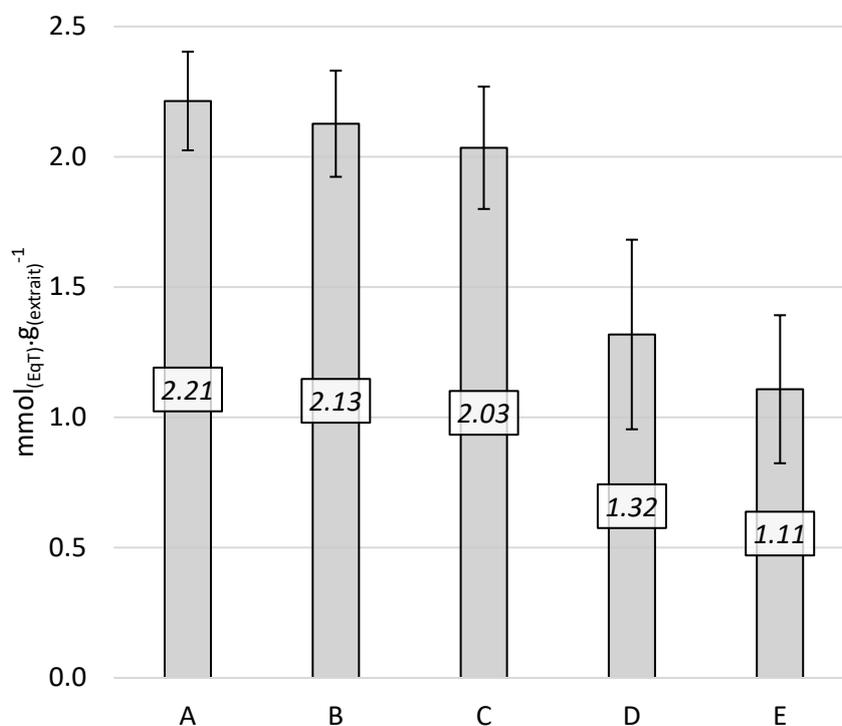


Figure 3.11 : Indices *ORAC* en équivalents Trolox en fonction du solvant employé

La figure 3.11 montre une tendance d'augmentation du pouvoir anti-radicalaire des extraits avec la polarité du solvant employé ($E \rightarrow A$). Cette observation est similaire à celle réalisée lors du dosage des polyphénols totaux par le réactif de Folin-Ciocalteu discuté en section 3.1.2. En effet, si l'on étudie simultanément la richesse des extraits en composés phénoliques (c.f. figure 3.2) et leurs indices *ORAC* respectifs (c.f. figure 3.11), nous observons une forte corrélation entre les deux variables avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,992$. Ces observations sont en accord avec les prévisions initiales. Une forte concentration en composés phénoliques et une abondance relative (richesse) élevée d'un extrait garantissent une plus forte activité anti-radicalaire. Cette activité, quantifiée par l'indice *ORAC*, témoigne d'une forte abondance en fonctions réactives comme les hydroxyles et les phénols dans les extraits A, B et C avec des valeurs respectives de 2,21 ; 2,13 et 2,03 $\text{mmol}_{(\text{EqT})} \cdot \text{g}_{(\text{extrait})}^{-1}$.

Les travaux sur le liège, issus de la bibliographie, n'utilisent pas systématiquement cet indice pour la caractérisation des extraits par dosages spectrophotométriques. Néanmoins, deux travaux significatifs de Aroso et al. [266] ainsi que Araujo et al. [267] fournissent des éléments sur l'indice *ORAC* d'extraits de liège obtenus par un protocole de macération mécanique à chaud. Les premiers indiquent des valeurs en $\text{mg}_{(\text{EqT})} \cdot \text{g}_{(\text{extrait})}^{-1}$ entre 600 et 1500 en fonction du solvant employé avec un maximum atteint pour un mélange éthanol : eau (50 : 50). La masse molaire du Trolox étant égale à $250 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, nos résultats exprimés en $\text{mg}_{(\text{EqT})} \cdot \text{g}_{(\text{extrait})}^{-1}$ donnent des valeurs comprises entre 275 et $550 \text{ mg}_{(\text{EqT})} \cdot \text{g}_{(\text{extrait})}^{-1}$ avec un maximum atteint pour le solvant A (100 % eau). Nos valeurs demeurent inférieures à celles rapportées par Aroso et al. [266] mais se positionnent dans un ordre de grandeur similaire ce qui reste rassurant quant à l'activité de nos extraits si l'on tient également compte des concentrations en polyphénols totaux exprimés en section 3.1.

De leur côté, Araujo et al. [267] rapportent des indices *ORAC* très faibles concernant leurs extraits de liège, de l'ordre de 1 à 2 $\text{mg}_{(\text{EqT})} \cdot \text{g}_{(\text{extrait})}^{-1}$ ce qui peut fortement questionner sur l'exactitude des résultats rapportés. En effet, ces derniers sont très proches de nos valeurs exprimées en $\text{mmol}_{(\text{EqT})} \cdot \text{g}_{(\text{extrait})}^{-1}$ (c.f. figure 3.11) et dont nous pouvons affirmer avec confiance qu'elles sont correctement rapportées. Ces résultats sont d'autant plus surprenants que le dosage des polyphénols totaux en EqAG issus du même article présentent des valeurs similaires aux nôtres avec une richesse évaluée autour de $0,5 \text{ mg}_{(\text{EqAG})} \cdot \text{mg}_{(\text{extrait})}^{-1}$. S'il s'avère que les auteurs ont bien commis une erreur dans l'unité utilisée dans leurs travaux et qu'il s'agit de $\text{mmol}_{(\text{EqT})} \cdot \text{g}_{(\text{extrait})}^{-1}$ et non de $\text{mg}_{(\text{EqT})} \cdot \text{g}_{(\text{extrait})}^{-1}$, les valeurs rapportées seraient ainsi cohérentes avec celles de la bibliographie et celles obtenues dans notre étude ⁵.

Au-delà des différents points abordés précédemment, nous pouvons noter que les extraits D et E, obtenus à l'aide des solvants de faible polarité présentent des indices *ORAC* jusqu'à deux fois plus faibles que les extraits A, B et C avec 1,32 et 1,11 $\text{mmol}_{(\text{EqT})} \cdot \text{g}_{(\text{extrait})}^{-1}$, respectivement.

Les résultats de cette étude sur le potentiel anti-oxydant des extraits de liège vierge révèlent que l'extrait A présente le plus fort potentiel de valorisation dans le cadre de nos travaux. En ce qui concerne la sélection du solvant d'extraction pour la méthode optimisée à l'ASE, le solvant A (100 % eau) permet en effet d'obtenir des extraits plus riches en EqAG (c.f. figure 3.2) et à plus forte activité anti-radicalaire. Ces indicateurs permettent de nuancer les conclusions issues des simples calculs de rendements massiques pour lesquels le solvant A montre au contraire de moins bons résultats que les solvants B et C par exemple (c.f. figure 3.1 ; figure 3.7). L'étude d'épuisement réalisée en section 3.2.1 a également montré que le solvant A est plus efficace avec un épuisement plus rapide de la matrice en permettant de récupérer la quasi-totalité (97 %) des extractibles en deux extractions successives.

⁵ Les auteurs des travaux ont été contactés mais n'ont pas donné suite à nos sollicitations.

Enfin, Nous pouvons noter que le solvant A est caractérisé par un impact environnemental négligeable en permettant de s'affranchir de l'utilisation de solvants organiques et est ainsi, pour toutes les raisons évoquées, privilégié pour l'optimisation des deux derniers paramètres de la méthode d'extraction.

3.2.3. Optimisation de la température d'extraction par l'étude des rendements massiques

Comme cela a été discuté en section 1.3.4 de la synthèse bibliographique, la température est un élément clé lors du développement d'une méthode d'extraction. Son augmentation peut améliorer le rendement d'un procédé mais également causer la dégradation de composés d'intérêt et il est ainsi crucial d'investiguer ce paramètre. Dans le cas de notre optimisation, plusieurs extractions au solvant A ont été réalisées à 5 températures différentes : 50, 60, 70, 80 et 90 °C (c.f. section 2.2.1).

Deux marqueurs ont été investigués afin de sélectionner la température optimale : le rendement massique global et le rendement en EqAG tous deux exprimés en $\text{mg}\cdot\text{g}_{(\text{végétal sec})}^{-1}$. Cette optimisation a été menée par l'étude des données issues d'une seule extraction du liège. Les résultats obtenus sont consignés en figure 3.12 ci-dessous. Rappelons que la température sélectionnée antérieurement à l'optimisation de la méthode à l'aide des données issus de la bibliographie était de 70 °C.

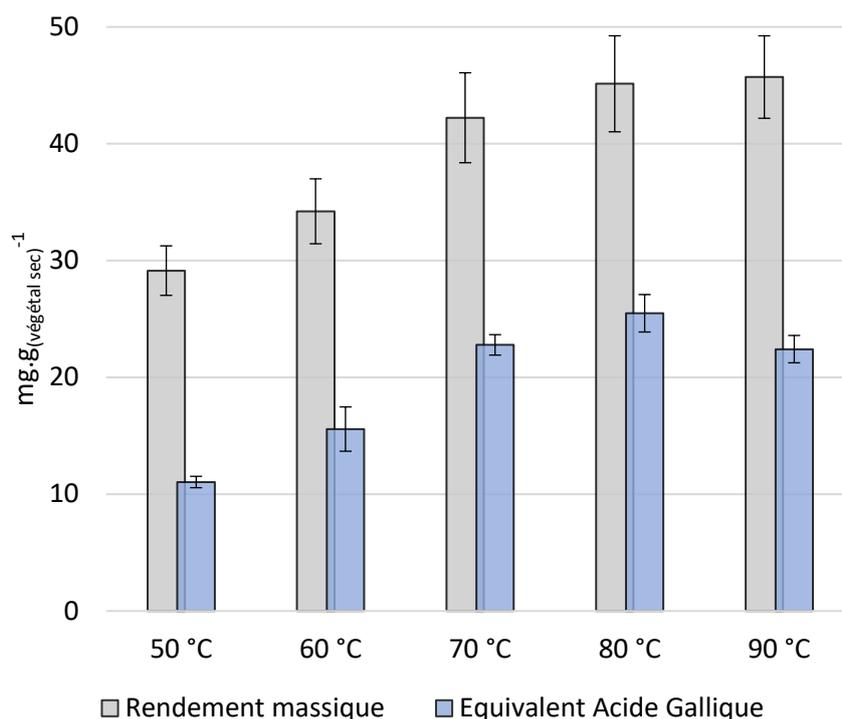


Figure 3.12 : Rendements massiques en fonction de la température d'extraction (solvant A)

Nous observons que le rendement massique global d'extraction augmente significativement avec la température. Une extraction à 90 °C permet d'atteindre un rendement de $45,71 \text{ mg}_{(\text{extrait})}\cdot\text{g}_{(\text{végétal sec})}^{-1}$ contre 42,22 à 70 °C et 29,14 à 50 °C. Cette observation est cohérente puisque, comme décrit en section 3.1.1, l'augmentation de la température permet une diminution de la viscosité du solvant et

favorise en règle générale la solubilisation des composés dans la phase solvantée. En revanche, concernant le rendement en EqAG, les valeurs atteignent un maximum à 80 °C pour finalement décroître à 90 °C. Ce phénomène peut être attribué à la sensibilité marquée de certains composés phénoliques à l'augmentation de la température lors du traitement décrit notamment par Ju et Howard [226] qui observent également une décroissance des marqueurs liés à la présence de composés phénoliques (EqAG et *ORAC* notamment) au-delà de 80 °C dans le cas de l'extraction de peaux de raisins assistée par pression.

Dans notre cas, le passage de 80 °C à 90 °C engendre une diminution de – 12 % du rendement en EqAG et le passage de 70 °C à 80 °C garantit en revanche une augmentation de 11,8 %. Ces écarts sont considérés comme significatifs pour l'optimisation de notre méthode et la température de 80 °C est ainsi sélectionnée pour la suite de notre étude.

3.2.4. Optimisation du temps de phase statique sur le rendement massique d'extraction

Les travaux d'optimisation se focalisent finalement sur le dernier paramètre évoqué en section 2.2.1 : le temps de phase statique. Trois conditions sont ainsi testées : 15 min, 20 min et 30 minutes. L'augmentation du temps de phase statique peut dans certains cas accroître le rendement en permettant de se rapprocher du point d'équilibre lors du partage des composés extractibles entre les deux phases (du solide vers le solvant). Selon la technique employée, le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre diffère et peut être drastiquement diminué. Pour déterminer l'influence de ce paramètre dans notre méthode, le rendement massique global d'extraction en $\text{mg}_{(\text{extrait})} \cdot \text{g}_{(\text{végétal sec})}^{-1}$ est investigué pour les trois durées évoquées et les résultats sont consignés en figure 3.13. Les rendements en EqAG ne sont pas relevés pour cette partie de l'étude et nous faisons le postulat que ces derniers suivent ici la même tendance que les rendements massiques globaux. Les conditions optimisées utilisées pour cette étude sont les suivantes : utilisation du solvant A, deux extractions successives, température de 80 °C.

L'étude ne permet pas de montrer un apport significatif de l'augmentation du temps de phase statique sur le rendement massique global d'extraction. Les rendements calculés restent sensiblement les mêmes avec des augmentations moyennes respectives de + 3,2 et + 4,5 % (20 et 30 minutes) par rapport à un temps de 15 minutes. Ces résultats suggèrent qu'un temps de 15 minutes permet d'approcher correctement l'équilibre de partage entre le solide et le solvant. Par ailleurs, une diminution de l'écart relatif entre les rendements est constatée avec l'augmentation du temps d'extraction : + 3,2 % en passant de 15 à 20 minutes et + 1,2 % en passant de 20 à 30 minutes. Ce résultat corrobore le postulat précédant selon lequel l'équilibre de diffusion est virtuellement atteint dès 15 minutes. Le rendement n'évolue alors que très peu et de façon asymptotique vers le point d'équilibre.

Enfin, considérant que le temps de phase statique est identique pour chaque extraction successive et que deux extractions successives sont nécessaires pour une récupération optimale des composés d'intérêt, le temps déterminé ici est systématiquement doublé. Cela permet d'appuyer notre argument précédent selon lequel le bénéfice relatif lié à l'augmentation du temps de phase statique ne justifie pas ou peu de l'augmentation du coût opérationnel qui en découle.

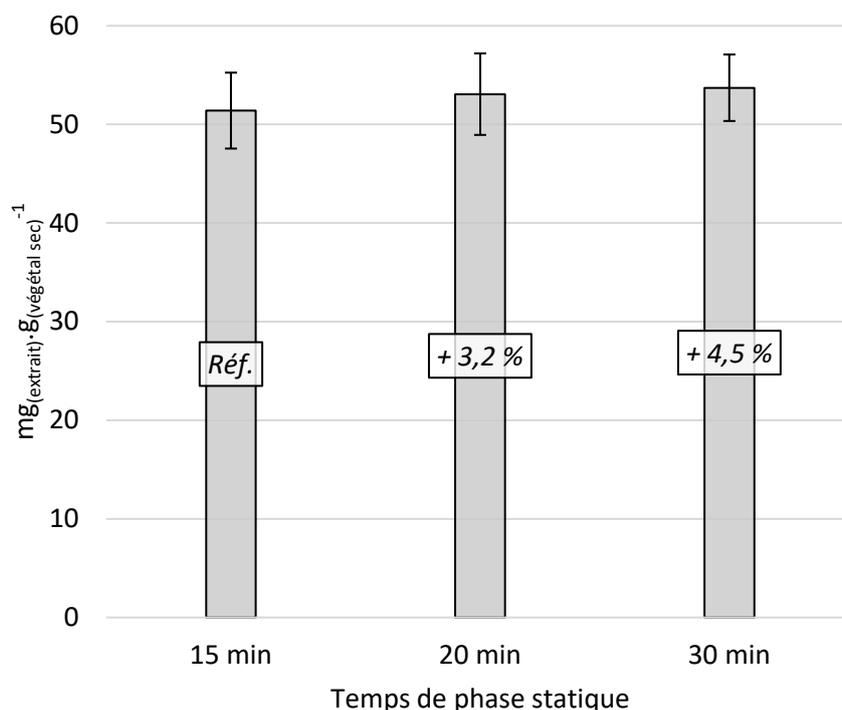


Figure 3.13 : Rendements massiques d'extraction en fonction du temps de phase statique

3.2.5. Conclusions intermédiaires sur l'optimisation de la méthode d'extraction

À l'aide des différents résultats évoqués au long de la section 3.2, des informations clés ont été obtenues sur l'efficacité et l'efficacité des différents solvants employés (rendements et épuisement) et les conditions de température et de temps de phase statique ont pu être optimisées. Pour rappel, les études menées ont permis de définir que, dans le cas de l'utilisation de l'ASE :

- Le rendement d'extraction global augmente avec l'apolarité du solvant (A → E) ;
- Les solvants plus polaires (A, B et C) garantissent un meilleur rendement en EqAG ;
- Deux extractions successives permettent, selon notre modèle, de garantir une récupération des composés solubles supérieure à 90 % sauf dans le cas du solvant E ;
- La vitesse d'épuisement de la matrice végétale décroît avec l'apolarité du solvant (A → E) ;
- Le potentiel anti-oxydant (indice ORAC) décroît également avec l'apolarité du solvant ;
- Une température de 80 °C permet d'obtenir de meilleurs rendements en EqAG ;
- Un temps de phase statique de 15 minutes suffit à approcher de l'équilibre de diffusion du solide vers le solvant tout en contenant le coût énergétique de la méthode.

En conclusion, les conditions opératoires optimales pour l'extraction des composés phénoliques du liège vierge correspondent à : deux extractions successives à l'ASE utilisant l'eau pour solvant, une pression de 100 bars, une température de 80 °C et un temps de phase statique de 15 minutes par extraction.

Au-delà de nos travaux réalisés à l'échelle du laboratoire, cette étude permet de définir et de mettre à profit des indicateurs standardisés (EqAG, ORAC) ainsi que des indicateurs innovants (étude de l'épuisement) pour l'optimisation des méthodes. Dans notre cas spécifique appliqué au liège vierge et

à l'extraction assistée par pression, ces données pourraient faire l'objet d'un transfert vers l'industrie afin d'aider à la démocratisation de cette technique et à la valorisation de produits naturels par la récupération de composés à fort potentiel d'intégration dans des productions à forte valeur ajoutée (retardateurs de flammes, cosmétiques, pharmaceutique etc.). Une déclaration d'invention concernant la mise au point d'une méthode d'extraction assistée par pression optimisée des composés phénoliques du liège vierge a été déposée auprès de la SATT Sud-Est (Société d'Accélération du Transfert de Technologie) ⁶. Une étude de brevetabilité du procédé est en cours par le cabinet IXAS Conseil ⁷ au moment de l'écriture de ce manuscrit et devrait aboutir à l'édition d'une demande de dépôt de brevet en décembre 2024⁸.

Par ailleurs, dans la continuité des travaux décrits dans cette section, les extraits obtenus à l'aide de la méthode assistée par pression optimisée ont ultérieurement fait l'objet d'une caractérisation physico-chimique. Deux principales investigations complémentaires ont ainsi été menées et sont exposées dans la suite de ce chapitre : l'étude de la décomposition thermique des extraits et la caractérisation chimique fine par chromatographie de l'extrait le plus prometteur.

3.3. Caractérisation de la décomposition thermique des extraits phénoliques de liège vierge par thermogravimétrie

L'analyseur thermogravimétrique permet de caractériser la stabilité thermique d'un échantillon à petite échelle (quelques milligrammes) et sous atmosphère contrôlée. L'application de cette technique analytique à nos extraits nous permet d'obtenir des informations clés en vue de leur intégration potentielle dans une formulation ternaire intumescence. Pour cela, deux données complémentaires sont étudiées : la perte de masse adimensionnée de l'extrait en fonction de la température et sa vitesse de perte de masse, dérivée de la première, en fonction de la température. Les analyses étudiées dans cette section ont été réalisées sous flux de diazote selon les conditions décrites dans la section 2.4. L'atmosphère de réaction est inerte (non-oxydante) ce qui permet d'évaluer la décomposition thermique de l'échantillon par les réactions de pyrolyse uniquement et de ne pas engager les réactions d'oxydation du résidu carbonneux. Les courbes présentées sont les moyennes d'analyses tripliquées présentant une très bonne répétabilité.

3.3.1. Perte de masse adimensionnée des extraits de liège vierge

Les courbes de perte de masse de nos différents extraits en fonction de la température sont consignées en figure 3.14. La masse est adimensionnée et exprimée en pourcents de la masse initiale. Les expérimentations sous atmosphère inerte permettent d'évaluer, entre autres, le taux de charbon résiduel des échantillons à différents seuils de température.

⁶ Référents SATT : Charles-André Timmerman (charles-andre.timmerman@sattse.com) et Marie Feuerstein (marie.feuerstein@sattse.com)

⁷ Référent IXAS Conseil : Martin Schmidt (martin.schmidt@ixas-conseil.com)

⁸ Demande de dépôt de brevet français n°FR2413739 notifiée auprès de l'INPI le 10/12/2024

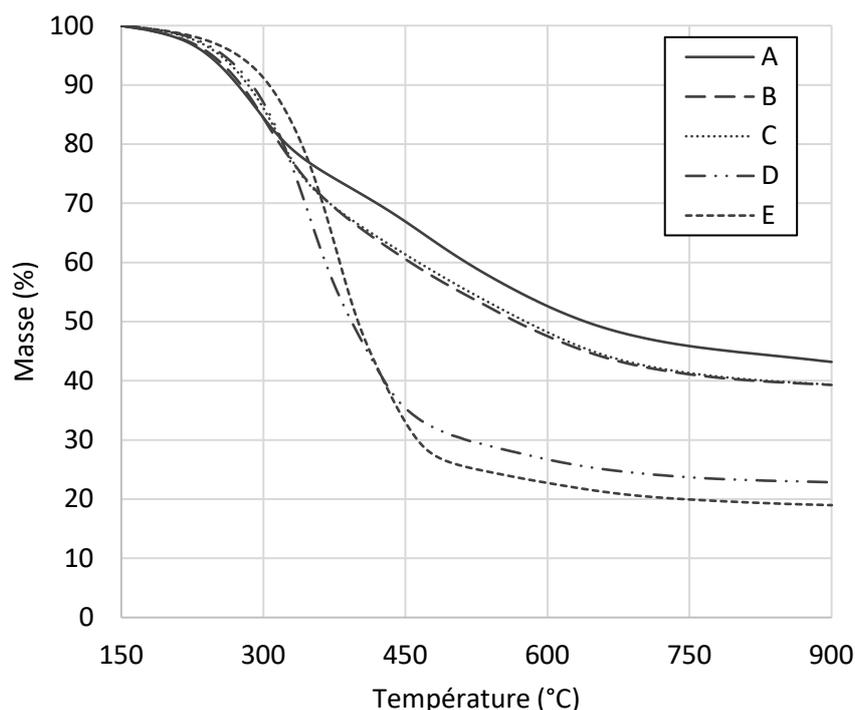


Figure 3.14 : Perte de masse adimensionnée des extraits de liège vierge en fonction de la température ; $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; N_2

La vue proposée en figure 3.14 permet de séparer grossièrement les extraits en deux groupes au comportement distinct. Les extraits A, B et C, d'une part, montrent une décomposition lente, peu marquée qui semble s'atténuer autour de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour atteindre des taux de char résiduel de l'ordre de 40 % à $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les extraits D et E, d'autre part, montrent une décomposition rapide dès $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ qui accélère jusqu'à atteindre directement une phase stationnaire autour de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour un taux de char résiduel de l'ordre de 20 % à $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cette analyse des données macroscopique reste sommaire et plusieurs marqueurs peuvent être investigués afin de définir avec plus de précision les différents comportements des extraits étudiés.

L'amorce de la première réaction de dégradation permet de définir la température à laquelle la décomposition thermique d'un échantillon commence. Deux méthodes ont été identifiées lors de l'étude bibliographique pour définir cette amorce, également appelée *onset* et associée à une température notée T_{onset} . La première méthode permet de relever la température pour laquelle 5 % de la masse de l'échantillon se sont consumés. La seconde méthode utilise la technique des tangentes dont un exemple est présenté en figure 3.15 ci-dessous, pour l'extrait A. Cette dernière fait intervenir la dérivée de la perte de masse dont la valeur du premier pic (correspondant au premier point d'inflexion de la courbe de perte de masse) sert de référence pour la définition de la seconde tangente. Ces courbes de dérivée de perte de masse seront présentées plus en détail dans la sous-section suivante.

Selon les deux techniques de détermination, les extraits montrent une température de début de décomposition T_{onset} qui augmente quasi-linéairement de l'extrait A vers l'extrait E. Les données calculées sont reportées au sein du tableau 3.5. La méthode de détermination par 5 % de dégradation indique une plage de mesure plus contrainte avec des T_{onset} comprises entre 242 et $273\text{ }^{\circ}\text{C}$ (valeurs

pour A et E respectivement). La détermination par la méthode des tangentes conduit à l'obtention de résultats plus dispersés avec des valeurs de T_{onset} comprises entre 234 et 313 °C (valeurs pour A et E respectivement). D'une manière générale, cette étude semble indiquer que l'extrait A présente une initialisation plus précoce de sa décomposition thermique. La dispersion des T_{onset} reste cependant contenue dans une plage de 31 °C selon la méthode de la perte de masse de 5 % et de 79 °C selon la méthode des tangentes ce qui tend à indiquer que les échantillons présentent un comportement relativement similaire dans les premières phases de la décomposition.

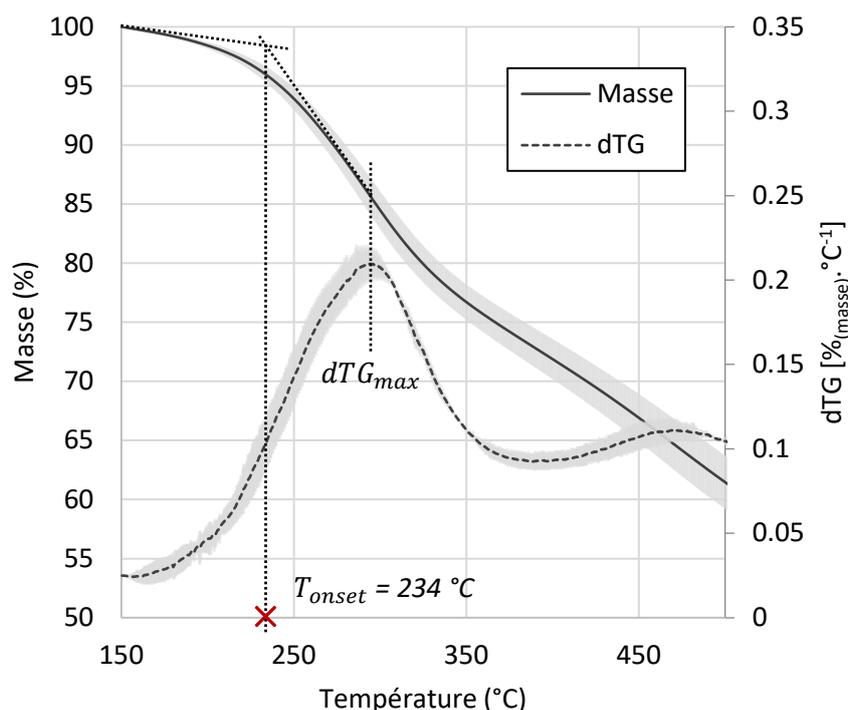


Figure 3.15 : Définition de la T_{onset} par la méthode des tangentes dans le cas de l'extrait A

Tableau 3.5 : Détermination de la température du seuil d'initialisation de la réaction de décomposition thermique, T_{onset}

Méthode	Grandeur	Extrait A	Extrait B	Extrait C	Extrait D	Extrait E
Perte de masse de 5 %	T_{onset} (°C)	242	246	254	258	273
Méthode des tangentes		234	248	259	288	313

Une vue détaillée de la zone d'initialisation de la décomposition thermique des extraits est exposée en figure 3.16 et permet de visualiser plus aisément la cinétique d'amorce de la première réaction. Nous observons effectivement entre les échantillons un comportement similaire à pente variable jusqu'à 300 °C (zone 1). Une dispersion entre les comportements respectifs survient entre 300 et 360 °C (zone 2) pour finalement montrer une divergence en trois comportements distincts (rectangles noirs – traits pleins en figure 3.16) à partir de 360 °C (zone 3).

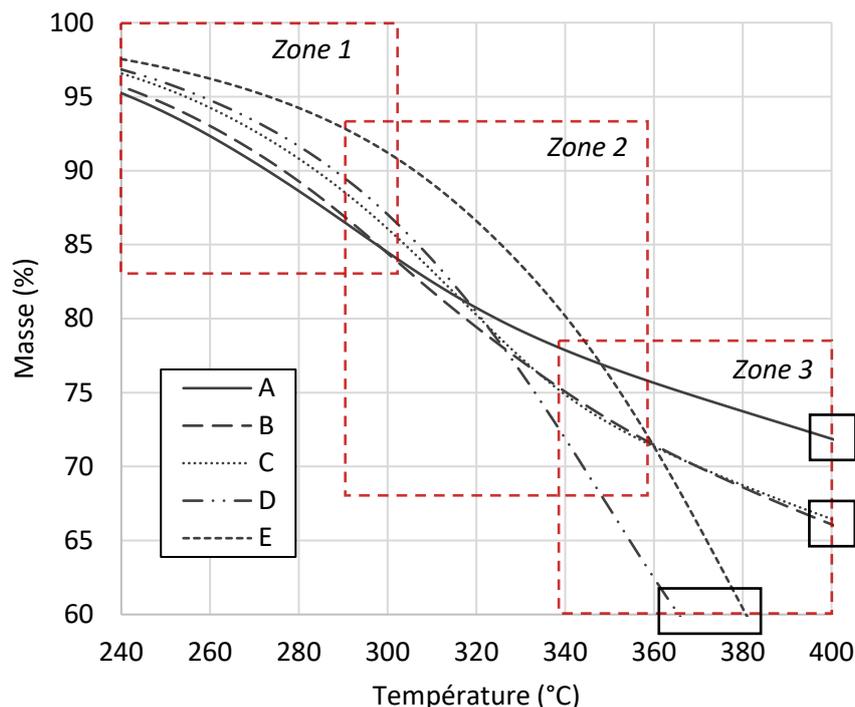


Figure 3.16 : Perte de masse adimensionnée des extraits (vue agrandie de la figure 3.14)

La dispersion observée en zone 2 engage effectivement une inversion de la tendance de perte de masse pour les extraits A, B et C. Par exemple, dès 300 °C et 15 % de perte de masse, l'extrait A, qui présentait jusqu'ici la décomposition la plus forte, se démarque avec une inflexion et une forte décélération jusqu'à devenir l'échantillon à la perte de masse la plus faible dès 350 °C. Les extraits B et C suivent la même tendance avec une diminution nette de la vitesse de perte de masse (inflexion) vers 320 °C et 340 °C respectivement. À l'inverse, les extraits D et E voient leur dégradation s'accroître grandement à partir de 300 °C et ce jusqu'à la fin de leur réaction de décomposition aux alentours de 450 °C. Nous pouvons ainsi identifier 3 comportements différents :

- Amorce de la perte de masse aux plus faibles températures (234 à 242 °C suivant la méthode) puis diminution du taux de perte de masse aux environs de 300 °C suivie d'une dégradation avec un faible taux de perte de masse jusqu'à la fin de la réaction de décomposition vers 45 % de masse résiduelle (extrait A) ;
- Amorce de la perte de masse à des températures intermédiaires (246 à 259 °C suivant la méthode) puis diminution du taux de perte de masse aux environs de 340 °C et dégradation avec un taux moyen de perte de masse jusqu'à la fin de la réaction vers 40 % de masse résiduelle (extraits B et C) ;
- Amorce de la perte de masse aux températures les plus hautes (258 à 313 °C suivant la méthode), puis forte dégradation jusqu'à 450 °C et stabilisation de la perte de masse autour de 20 % de masse résiduelle (extraits D et E).

Les mesures de masses résiduelles à 600 °C et 900 °C pour chaque échantillon mettent également en lumière ces comportements. Les résultats de ces mesures sont consignés dans le tableau 3.6 ci-dessous. Les analyses étant réalisées sous atmosphère inerte, ces valeurs traduisent bien le taux de charbon résiduel à une température donnée. L'extrait A se démarque ici par la meilleure tenue

thermique et le meilleur potentiel de charbonnement de l'étude avec des masses résiduelles respectives de 52,6 % à 600 °C et de 43,2 % à 900 °C. Les extraits B et C suivent également cette tendance avec des valeurs significativement inférieures à l'extrait A. Par ailleurs, les extraits D et E montrent des masses résiduelles faibles à 600 °C et 900 °C.

Tableau 3.6 : Données de masse résiduelle issues des courbes de perte de masse des extraits

	Unité	Extrait A	Extrait B	Extrait C	Extrait D	Extrait E
Masse résiduelle à 600 °C	%	<u>52,6</u>	47,6	48,2	26,7	22,7
Masse résiduelle à 900 °C		<u>43,2</u>	39,1	39,3	22,8	19,0

En analysant les données de perte de masse des extraits, une corrélation est observée entre la nature de l'extrait étudié (et par extension le solvant employé pour l'obtenir) et sa décomposition thermique. Les valeurs de masse résiduelle rapportées précédemment indiquent clairement l'existence d'un gradient qui montre une meilleure capacité de production de charbon par les extraits ayant présenté la plus forte abondance en composés phénoliques dans les sections précédentes. À ce stade de l'investigation, l'extrait A semble en effet montrer les meilleures performances de stabilité thermique à l'échelle de l'analyseur thermogravimétrique. Pour rappel, c'est également l'extrait A qui montrait le meilleur indice *ORAC* et l'abondance relative la plus élevée en Équivalent Acide Gallique (EqAG).

Pour valider ces observations, l'analyse des données de vitesse de perte de masse doit également être menée afin de compléter l'étude de la dégradation thermique de nos extraits.

3.3.2. Vitesse de perte de masse adimensionnée des extraits de liège vierge

La vitesse de perte de masse est tracée en calculant la dérivée de la perte de masse adimensionnée en chaque point. Les courbes obtenues sont exposées dans le graphique 3.17 et la vitesse y est exprimée en $\%_{(masse)} \cdot ^\circ C^{-1}$.

Ces courbes nous permettent de déterminer deux marqueurs importants de la cinétique de décomposition : les températures de dégradation maximale $T_{dTG\ max}$ ainsi que les valeurs adimensionnées de dTG_{max} . Les données obtenues sont consignées au sein du tableau 3.7. Notons que sur la dTG, un pic correspond usuellement à une réaction ou à un type de réaction de pyrolyse.

Tableau 3.7 : Données de cinétique de décomposition des extraits issues des courbes de dTG

	Unité	Extrait A	Extrait B	Extrait C	Extrait D	Extrait E
$T_{dTG\ max}$	°C	298	300	316	354	378
dTG_{max}	$\%_{(masse)} \cdot ^\circ C^{-1}$	0,21	0,26	0,30	0,49	0,57

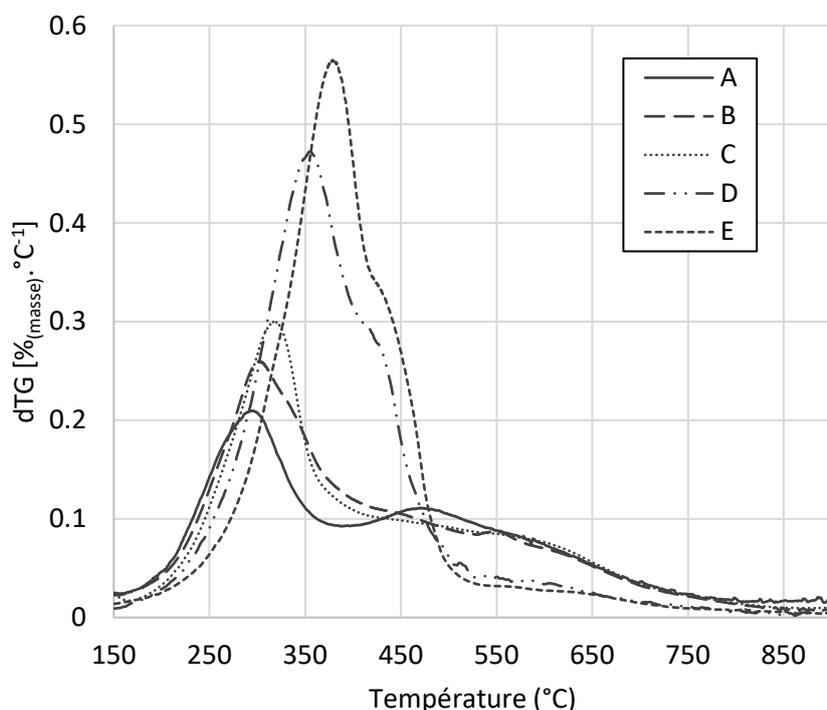


Figure 3.17 : Dérivée de la perte de masse adimensionnée des extraits de liège vierge en fonction de la température ; $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; N_2

Les extraits A et B montrent des températures de dégradation maximale proches : 298 et 300 °C, respectivement. Les extraits D et E se démarquent en revanche par des valeurs plus élevées mais aussi par une vitesse de dégradation maximale nettement supérieure de l'ordre de 0,5 à 0,6 $\%_{(\text{masse})}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$ contre 0,21 pour l'extrait A par exemple. La superposition des courbes permet de mettre en évidence une tendance nette à l'augmentation de la vitesse de perte de masse et de la température de dégradation maximale avec la diminution de la polarité du solvant utilisé pour l'extraction (A \rightarrow E). Cette observation pourra être validée par l'analyse des possibles corrélations entre les variables du système étudié que nous proposons de faire en section suivante.

Pour les cinq échantillons, les courbes révèlent au moins deux réactions principales de pyrolyse. Ces dernières sont bien séparées dans le cas A avec une première réaction correspondant au pic de dTG à 300 °C et une seconde autour de 480 °C. Dans les cas B et C, des pics similaires sont observés mais la première réaction est plus marquée (pic plus intense et de largeur similaire) et la seconde plus estompée. Les extraits D et E montrent en revanche une première réaction de pyrolyse prédominante entre 354 °C et 378 °C puis une seconde réaction révélée par un épaulement sur la fin du pic principal entre 420 °C et 430 °C. De même que sur les données de perte de masse étudiées en section 3.3.1, les trois comportements distincts décrits précédemment sont également observables sur les courbes de dTG.

Une vue agrandie de la figure 3.17 est proposée en figure 3.18 afin de mieux visualiser les maximums de dTG et la dispersion des pics correspondants aux premières réactions de dégradation.

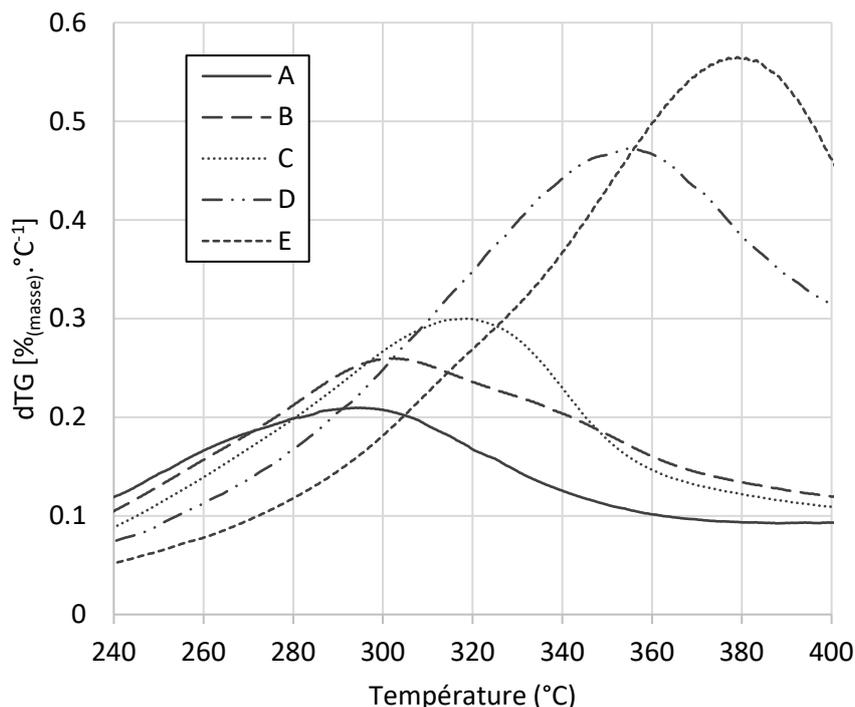


Figure 3.18 : Dérivée de la perte de masse adimensionnée des extraits (vue agrandie de la figure 3.17)

L'étude de la cinétique de décomposition montre une stabilité thermique de nos extraits jusqu'à 250 °C et des pics de décomposition qui surviennent entre 300 °C et 380 °C. Cette observation est cruciale pour la potentielle intégration de nos échantillons dans une formulation intumescence car elle permet d'affirmer qu'ils ne se dégradent pas avant la température de condensation entre la source de carbone et l'acide inorganique.

En effet, comme mentionné dans l'étude bibliographique en section [1.2.3](#), Camino et al. [101] affirment par exemple que la réaction entre le pentaérythritol (source de carbone) et le polyphosphate d'ammonium (source d'acide inorganique) survient dès 210 °C avec la formation d'esters de phosphate. Dans une autre étude, Bourbigot et al. [104] affirment que cette réaction est déjà avancée autour de 280 °C. Un échantillon candidat comme source de carbone ne doit donc pas présenter de pic de décomposition avant ce seuil de température sans quoi la réaction de condensation à la base du mécanisme d'intumescence serait entravée. L'ensemble de nos extraits présente une température de dégradation maximale convenable car au-delà des différents seuils identifiés.

L'analyse des pics de dTG peut fournir des informations intéressantes sur la potentielle composition des extraits étudiés. Les extraits D et E, obtenus à l'aide de solvants apolaires semblent par exemple montrer une cinétique de dégradation similaire à celle de la subérine dépolymérisée exposée par Sousa et al. [269]. La subérine dépolymérisée montre en effet deux principales réactions de dégradation à 384 et 438 °C selon les auteurs. En comparaison, notre extrait E montre une réaction principale à 378 °C avec un épaulement visible autour de 430 °C (c.f. figure 3.17 et figure 3.18) ce qui pourrait indiquer que ce dernier est constitué de monomères de subérine ou de molécules apparentées (composés aliphatiques notamment). Concernant les extraits plus polaires (A, B et C) l'observation d'un pic de dTG principal entre 300 et 320 °C, dont la cinétique semble se rapprocher de celle des hémicelluloses et des lignines [107], pourrait également traduire une abondance en

composés phénoliques et saccharides apparentés à ces biopolymères. Cette observation a également pu être confirmée par l'étude des richesses en EqAG en section 3.1.2. S'il est difficile de conclure sur le mécanisme des réactions de dégradation des extraits observées à l'échelle thermogravimétrique, il est toutefois certain qu'une corrélation peut être mesurée entre la nature chimique d'un extrait et sa cinétique de dégradation. Ces observations sont en partie confirmées par l'analyse des spectres IRTF des gaz de pyrolyse émis aux pics de dTG des extraits. Ces derniers sont consignés au sein de la figure 3.19 ci-dessous.

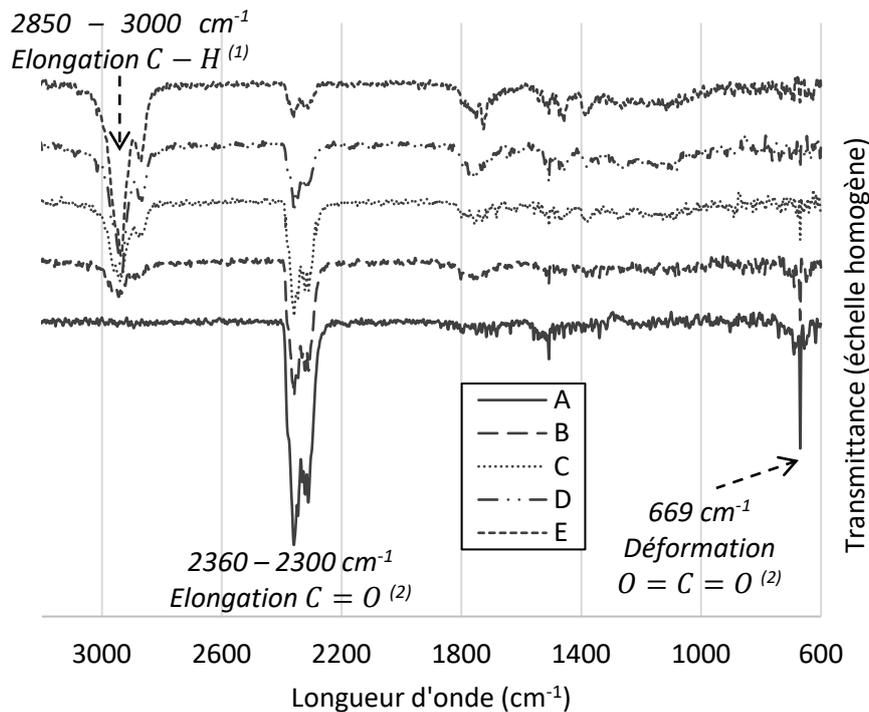


Figure 3.19 : Spectres IRTF des gaz de pyrolyse des extraits à dTG_{max} ; N_2 ; (1) : Données NIST, (2) Azzolina-Jury et Thibault-Starzyk [270]

Une émission de CO_2 est observée pour les extraits A, B et C avec des signaux caractéristiques d'élongation et de déformation des liaisons $C = O$. L'abondance en CO_2 dans les gaz de pyrolyse émis semble décroître fortement pour les extraits D et E qui présentent plutôt des bandes caractéristiques d'émission de composés hydrocarbonés simples entre 2850 et 3000 cm^{-1} (élongation des liaisons $C - H$). La forte libération de CO_2 observée pour les extraits A et B autour de 300 °C (c.f. pic de dTG en figure 3.17) est caractéristique de la décomposition thermique d'acides phénoliques par décarboxylation confirmant l'abondance en composés phénoliques dans ces extraits. En revanche, la libération d'alcane légers (méthane, éthane notamment) autour de 350 °C par les extraits D et E seraient plus liés à la dégradation de chaînes aliphatiques, ce qui corrobore également l'hypothèse des monomères de la subérine évoquée précédemment. Par ailleurs, une forte linéarité est observée dans l'intensité des bandes. L'extrait A ne montre par exemple aucun signal d'émission d'alcane tandis que l'émission de CO_2 par l'extrait E est très faible voire nulle. Ces observations corroborent les conclusions globales de la sous-section 3.1.2 relatives à la teneur des extraits en composés phénoliques où il avait

été montré que l'abondance en composés phénoliques augmentait avec la polarité de l'extrait. Cette différence de composition se traduit également dans le dégagement gazeux des échantillons.

Le fort dégagement de gaz inerte autour de 300 °C dans le cas des extraits A et B est un comportement intéressant dans notre problématique d'application de ces extraits dans des systèmes ternaires intumescents. En effet, ce phénomène peut être recherché soit pour remplacer ou épauler l'agent gonflant utilisé dans la formulation, soit pour agir par inertage de flamme en diluant les gaz de pyrolyse inflammables.

3.3.3. Analyse des corrélations et conclusions intermédiaires

Si l'on calcule les coefficients de corrélation entre les différents jeux de données issus de la caractérisation spectrophotométrique de nos extraits (*ORAC* et richesse en EqAG) et ceux issus de l'étude de leur décomposition thermique, de nombreuses interdépendances apparaissent. Le tableau 3.8 ci-dessous consigne les coefficients calculés. Nous observons une corrélation globale très forte entre les grandeurs qui témoignent d'une forte abondance en composés phénoliques et les taux de charbon résiduel à 600 et 900 °C. Concrètement, plus un extrait est riche en EqAG, plus sa capacité de charbonnement sera marquée. Cette observation peut notamment être assimilée aux données rapportées dans la littérature pour la décomposition thermique des lignines, biopolymères phénoliques responsables de la propension du bois, dont elles sont un des constituants majeurs, à former du charbon [133] [107]. Les composés phénoliques sont connus pour leur stabilité thermique et la faible perte de masse de nos extraits A, B et C peut ainsi constituer un marqueur supplémentaire de leur présence. Nous remarquons également une anti-corrélation entre les marqueurs d'abondance en composés phénoliques et la vitesse maximale de dégradation dTG_{max} ce qui est cohérent avec les résultats exprimés précédemment concernant la stabilité thermique des composés phénoliques.

Concernant les données cinétiques, une anti-corrélation est également observée entre les valeurs de $R\%_{EqAG}$ et *ORAC* et la T_{onset} . L'augmentation de la concentration en composés phénoliques dans un échantillon est ainsi liée à une amorce plus précoce de sa décomposition. De même, la température à laquelle survient le maximum de dTG est plus basse lorsque la concentration en composés phénoliques augmente. D'une manière générale, l'analyse des marqueurs de corrélation montre que les variables clés de la décomposition thermique d'un échantillon sont liées à l'abondance en composés phénoliques. L'étude des marqueurs de richesse en EqAG et indice *ORAC* peut ainsi permettre, en amont de l'analyse thermogravimétrique, d'évaluer le comportement d'un échantillon. Cette observation peut présenter un fort intérêt pour la sélection rapide d'extraits naturels.

Tableau 3.8 : Coefficients de corrélation entre différentes variables du système

	T_{onset}	$\%_m^{600\text{ }^\circ\text{C}}$	$\%_m^{900\text{ }^\circ\text{C}}$	$T_{dTG\ max}$	dTG_{max}
$R\%_{EqAG}$	-0,979	0,990	0,992	-0,991	-0,992
<i>ORAC</i>	-0,978	0,995	0,996	-0,991	-0,996

Enfin, cette étude intermédiaire à l'échelle de l'analyseur thermogravimétrique a mis en lumière le fort potentiel de l'extrait A au travers de différents marqueurs. Même si sa décomposition survient à des températures plus faibles par rapport aux autres extraits, avec une T_{onset} de 240 °C et un pic de perte de masse à 298 °C, l'extrait A reste stable et perd peu de masse jusqu'à 210 °C, température où

les premières condensations avec la source d'acide inorganique surviendraient au sein d'une formulation intumescence avec du polyphosphate d'ammonium (c.f. section 1.2.3). De plus, l'extrait A est l'échantillon qui démontre la plus grande stabilité thermique. Sa dégradation est faible et son taux de charbon résiduel est marqué avec plus de 50 % de masse à 600 °C et près de 40 % à 900 °C. Ces marqueurs, couplés aux données de l'étude spectrophotométrique présentées en sections 3.1 et 3.2 permettent d'affirmer que l'extrait A demeure, ici encore, l'extrait au plus fort potentiel d'intégration dans un système retardateur de flamme. Afin d'identifier les principaux composés phénoliques à la source de cette activité, une caractérisation chimique fine de ce dernier est proposée en section suivante.

3.4. Caractérisation chimique des extraits phénoliques de liège vierge par chromatographie liquide couplée

L'étude de la dégradation thermique des différents extraits a mis en lumière l'émergence de différents comportements tant sur les données issues de la perte de masse que celles issues de la cinétique de dégradation. Dans le cas de notre investigation, ces divergences découlent directement de la composition chimique des extraits. Les paramètres et indices de performance étudiés ont permis de définir l'extrait A comme le meilleur candidat potentiel pour l'intégration dans une formulation ternaire intumescence. En parallèle, les études des indices *ORAC* et des rendements en polyphénols totaux en sections 3.1 et 3.2 ont fourni des indications clé sur la composition attendue de l'extrait A qui, pour rappel, est l'extrait le plus riche en EqAG et celui qui présente l'activité anti-oxydante la plus élevée au sein de notre étude. Pour compléter les informations données par ces dosages spectrophotométriques, une caractérisation chimique plus fine de l'extrait A a été réalisée. Ce travail vise à qualifier et quantifier, dans notre extrait le plus performant, les principaux composés phénoliques du liège rapportés dans les travaux issus de la littérature et recensés en section 1.3.3.

L'étude de la composition chimique doit permettre de comparer nos résultats aux données retrouvées dans les travaux significatifs du domaine et d'identifier les composés phénoliques responsables de l'activité et de la performance de l'extrait A. Pour cela, les six composés les plus abondants dans les extraits phénoliques de liège selon la littérature (c.f. tableau 1.7 ; section 1.3.3) sont quantifiés : acide gallique, acide ellagique, acide protocatéchique, acide caféique, castalagine et vescalagine.

Lors de la caractérisation chimique d'un mélange naturel complexe, le fractionnement est usuellement employé pour concentrer et faciliter l'observation de composés minoritaires d'intérêt. Dans notre cas cependant, et pour les besoins de notre méthode analytique, l'extrait A est fractionné pour permettre une meilleure observation des pics de chromatographie et réaliser ainsi une quantification plus juste par mesure des aires de réponse de ces derniers. Une analyse identique est également réalisée sur l'extrait A non-fractionné afin d'évaluer les écarts potentiels dans les valeurs observées. En effet, lors de l'analyse d'un mélange naturel complexe, des effets de matrices peuvent survenir et mener à la surestimation ou sous-estimation de certains pics et composés correspondant par l'analyseur employé [271]. Le fractionnement permet, en isolant certaines molécules ou familles de molécules, de diminuer les effets de matrice potentiels. Des différences significatives dans la quantification peuvent alors être observées entre les fractions et l'échantillon brut analysés. Dans le cadre de nos travaux, cette comparaison est effectuée à des fins informatives afin d'évaluer l'apport du fractionnement sur la justesse de la quantification.

3.4.1. Fractionnement de l'extrait de liège vierge sélectionné sur colonne ouverte de silice

Le fractionnement sur colonne ouverte de silice selon le protocole décrit en section 2.3.2 a permis d'obtenir 12 fractions distinctes à partir de 1,07 grammes d'extrait de liège vierge (extrait A). La figure 3.20 ci-dessous décrit les différentes étapes du procédé ainsi que les fractions obtenues à partir des différents solvants (c.f. tableau 2.4 en section 2.3.2). Notons que la fraction F2, marquée par un astérisque, regroupe les composés élués par les solvants 2 et 3 [dichlorométhane : méthanol (80 : 20) et (20 : 80)] du fait de la faible masse obtenue pour chacun des deux solvants.

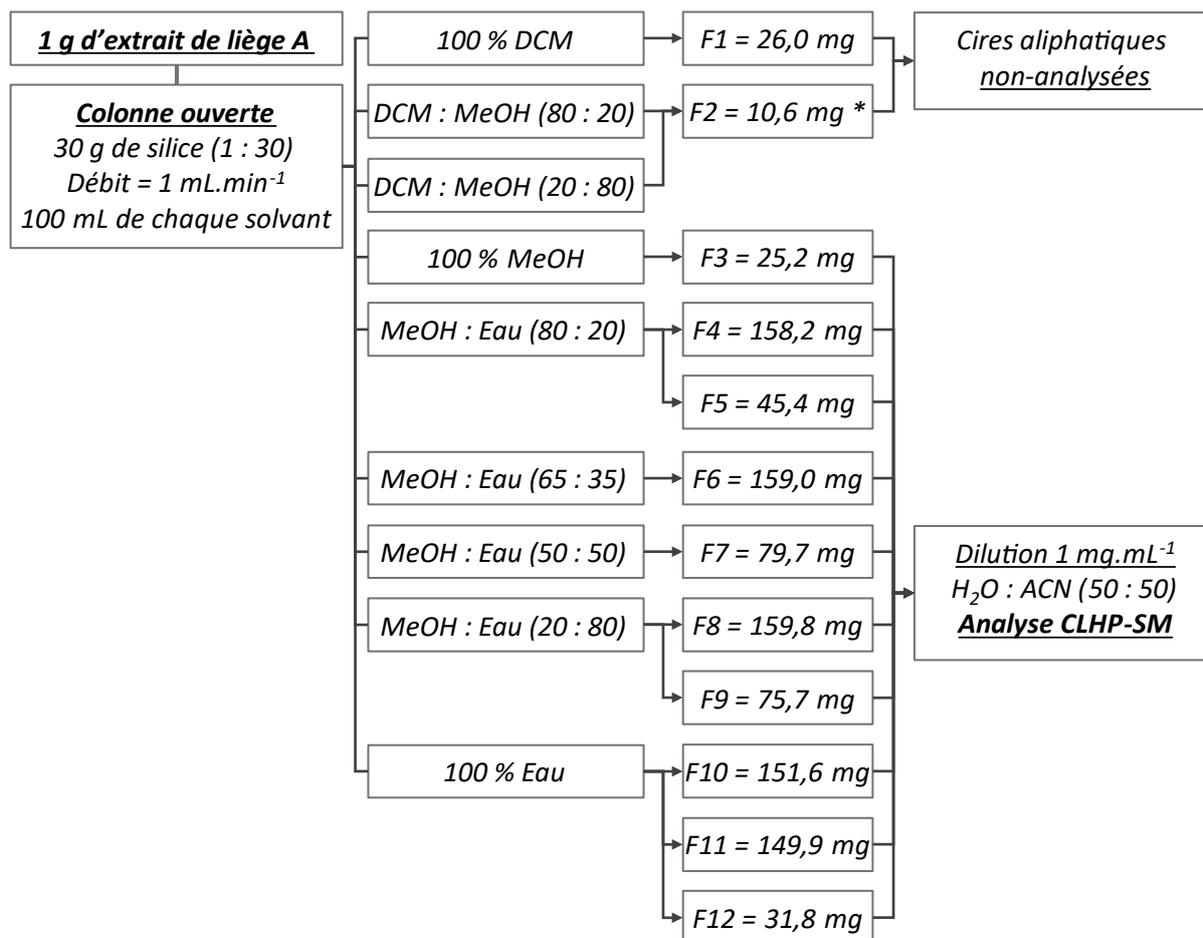


Figure 3.20 : Principaux résultats du travail de fractionnement de l'extrait de liège A

Les fractions F1 et F2 obtenues présentent un aspect cireux caractéristique des composés aliphatiques tels que les acides gras ou les alcanes de haut poids moléculaire. Les données de la bibliographie reprises notamment en section 1.3.3 indiquent bien la présence de tels composés dans les fractions extractibles du liège et leur élution était donc attendue par l'utilisation de solvants apolaires à forte proportion de dichlorométhane (solvants 1 et 2). N'étant pas solubles dans l'eau ou l'acétonitrile, ces fractions n'ont pas été analysées par CLHP couplée. De plus, leur aspect ainsi que la faible polarité des solvants ayant permis leur obtention peuvent témoigner de leur intérêt limité, notre étude se focalisant principalement sur la caractérisation et la quantification des composés phénoliques (plus polaires) du liège vierge.

Les fractions F3 à F12, qui présentent un aspect de poudre cristalline, sont solubilisées à une concentration de 1 mg.mL^{-1} dans un mélange eau : acétonitrile (50 : 50) puis analysées selon le protocole décrit en section 2.3.3 par chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse (CLHP – SM) et un détecteur à barrette de diodes.

3.4.2. Identification des composés ciblés

La méthode de séparation courte (notée méthode B en section 2.3.3) est utilisée lors de l'analyse des fractions en mode *SIM* (*Selective Ion Monitoring*). Le travail d'identification est réalisé sur les fractions F3 à F12 et repose sur :

- L'observation de l'ion moléculaire correspondant au composé élué ;
- Le relevé du temps de rétention observé qui doit correspondre à celui observé lors de l'injection des standards à l'aide de la même méthode de séparation (méthode B).

Dans le cas détaillé ci-après de la fraction F4, dont le chromatogramme *SIM* est présenté en figure 3.21, six composés ont pu être correctement identifiés (notés de 1 à 6). Le tableau 3.9 ci-après consigne les éléments d'identification des composés de la fraction F4.

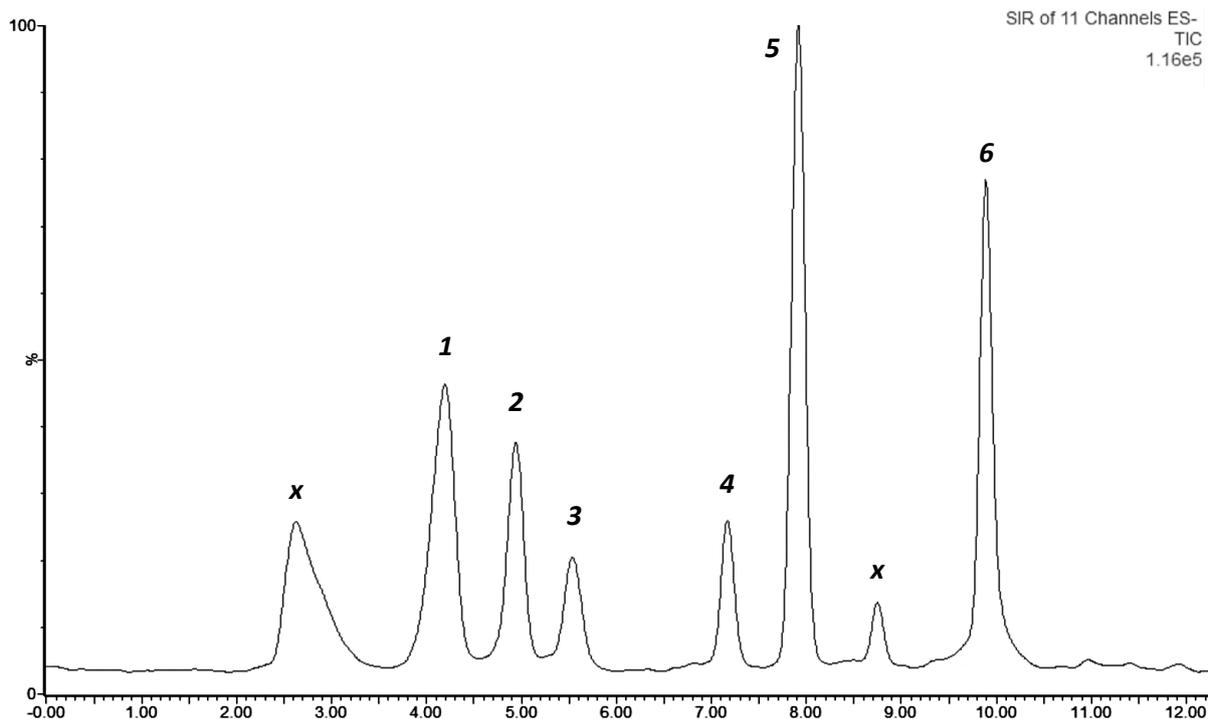


Figure 3.21 : Chromatogramme CLHP – SM en mode SIM ; fraction F4 ; méthode de séparation B (c.f. section 2.3.3)

Tableau 3.9 : Composés identifiés en mode SIM ; fraction F4

Pic	t_r	m/z	Composé identifié
1	4,21	169	Acide gallique
2	4,95	933	Castalagine/Vescalagine
3	5,53	153	Acide protocatéchique
4	7,16	137	Aldéhyde protocatéchique
5	7,91	179	Acide caféique
6	9,89	301	Acide ellagique

Comme soulevé dans la synthèse bibliographique et notamment en section 1.3.3, la castalagine et la vescalagine sont deux tanins diastéréoisomères majoritaires du liège et possédant un seul centre d'asymétrie. Les outils à notre disposition n'ont pas permis de séparer correctement les deux composés lors de la construction de la méthode de chromatographie et la technique d'identification par observation de l'ion $[M - H]^-$ ne permet pas de les différencier. Nous utilisons ainsi la castalagine pour les besoins de la méthode en n'excluant pas que le pic observé puisse être attribué à un mélange des deux composés. Touati et al. [199] dont les résultats ont été décrits en section 1.3.4 procèdent de manière similaire dans leurs travaux de 2015 portant sur l'identification des composés phénoliques du liège.

Nous observons en figure 3.21 deux pics résultants de l'observation d'un ion de même rapport m/z que les ions moléculaires suivis dans notre méthode : ion $m/z = 169$ à $t_r = 2,61$ et $m/z = 301$ à $t_r = 8,82$. Les temps de rétention ne correspondant à aucun de nos composés recherchés, ces derniers ne sont pas attribués. Ces pics peuvent correspondre soit à l'observation de l'ion moléculaire issu d'un autre composé non-ciblé par la méthode et de même masse molaire qu'un composé ciblé, soit à l'observation d'un ion de fragmentation d'un autre composé non-ciblé par la méthode. Ce procédé est répété pour chaque fraction analysée et permet l'attribution des pics observés aux composés phénoliques majoritaires du liège.

Dans le cas de l'extrait A non-fractionné, une méthode d'élution plus longue est employée afin d'optimiser la séparation des composés du mélange complexe. Cette méthode rallongée, notée méthode A, est décrite en section 2.3.3. Les deux modes de détection des ions y étant mentionnés sont mis en œuvre : mode *scan* et mode *selective ion monitoring (SIM)*. Les chromatogrammes issus de cette analyse sont présentés en figure 3.22 ci-après.

La correspondance entre un pic de rapport m/z recherché en mode *SIM* avec un pic de chromatogramme observé en mode *scan* au temps de rétention t_r donné permet d'identifier 7 composés : acide gallique (pic 1), castalagine/vescalagine (3), acide protocatéchique (4), acide caféique (5), aldéhyde protocatéchique (6), acide ellagique (7) et acide chlorogénique (13). Parmi ces composés nous retrouvons les 5 métabolites décrits en section 1.3.3 comme majoritaires dans les extraits phénoliques de liège. Cependant, de nombreux pics de faible intensité relative sont observés sur le chromatogramme en mode *scan*. Ces derniers ne peuvent être identifiés et sont souvent coélus du fait d'une séparation difficile. L'extrait brut non-fractionné est un mélange complexe et l'absence de purification ou de séparation préalable produit naturellement un chromatogramme dense. Etant donné la polarité élevée du solvant employé pour obtenir l'extrait A, il est possible que de nombreux monosaccharides libres aient été extraits. Les nombreux composés issus de cette famille chimique peuvent produire du signal lors de l'utilisation d'une source *ESI* négative comme employée dans notre méthode et générer ainsi un bruit de fond composé de nombreux pics comme observé en figure 3.22 sur le chromatogramme en mode *scan*.

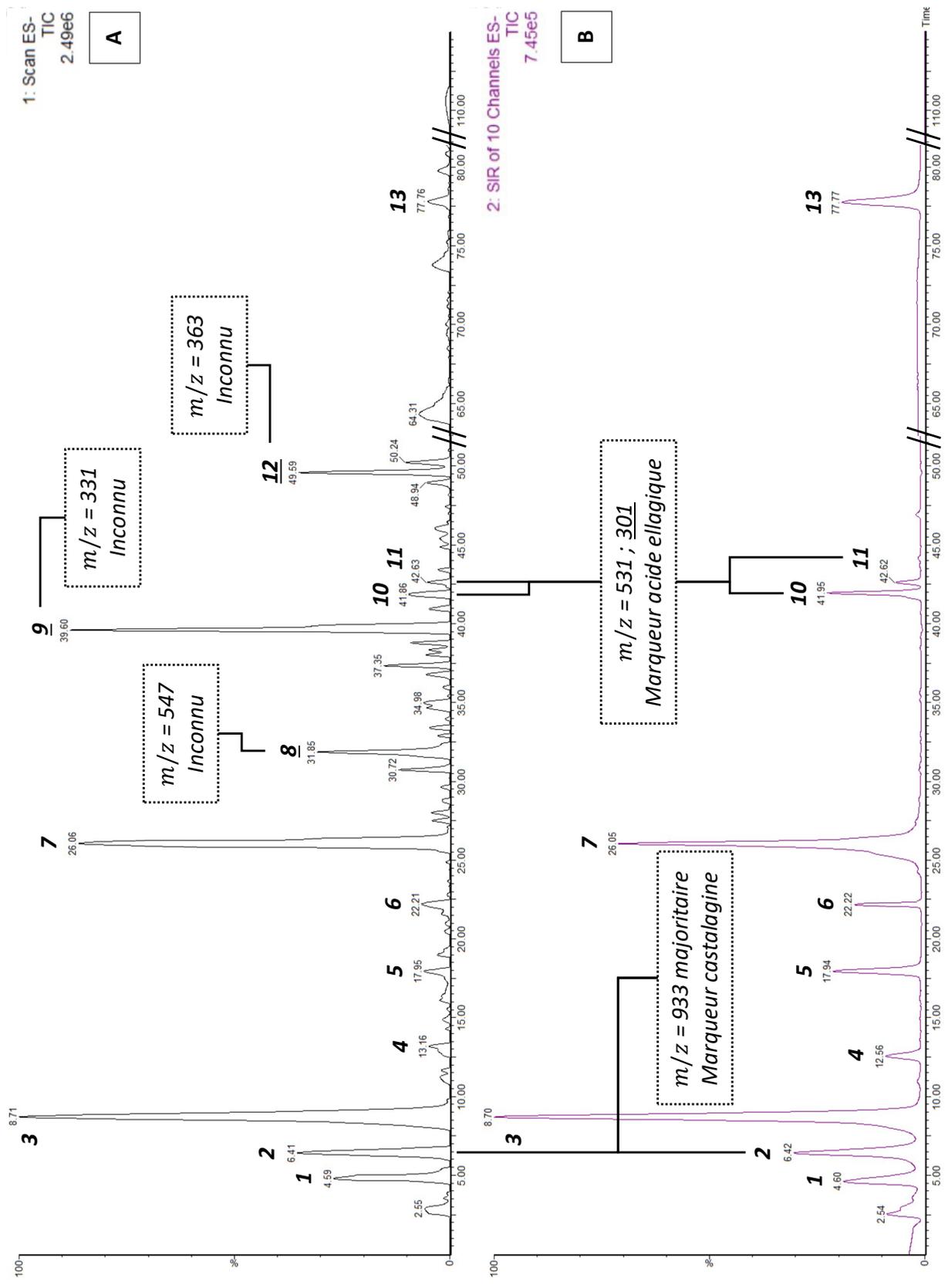


Figure 3.22 : Chromatogrammes CLHP – SM en modes scan (A) et SIM (B) ; extrait A non-fractionné ; méthode de séparation A (c.f. section 2.3.3)

Certains composés correspondants aux pics 2, 10 et 11 présentent en mode *scan* des spectres de masse dont les ions majoritaires sont identiques à certains composés recherchés. Le pic 2 montre par exemple un ion majoritaire de rapport $m/z = 933$ identique au couple castalagine/vescalagine mais à un temps de rétention plus court. Ce pic ne peut être attribué au composé propre mais peut en revanche résulter de l'élution d'un composé de structure proche. Les dérivés O-glycosylés des composés phénoliques, décrits en section 1.3.3 de l'étude bibliographique, peuvent être à l'origine de ce type d'observation. Le temps de rétention est ainsi décalé mais un ion de rapport m/z correspond au dérivé aglycone ayant perdu l'unité saccharide lors de la fragmentation par ionisation est observé. Les pics 11 et 12 peuvent également être attribués à des dérivés glycosylés de l'acide ellagique avec l'observation de l'ion de rapport $m/z = 301$ correspondant à l'ion aglycone ; mais l'observation également d'un ion moléculaire de rapport $m/z = 531$ correspondant à un potentiel dérivé glycosylé de l'acide ellagique.

Enfin, les pics 8, 9 et 12 n'ont pas pu être identifiés et attribués à un composé, ni par interrogation de notre banque de donnée, ni par l'étude des références bibliographiques du domaine. Les ions de plus forte abondance correspondant potentiellement aux ions moléculaires de ces composés sont renseignés en figure 3.22 à des fins informatives. Nous pouvons toutefois noter que ces composés ne semblent pas majoritaires au sein de l'extrait A étudié. Une quantification des composés correctement identifiés au sein des fractions et de l'extrait A brut est proposée en section suivante.

3.4.3. Quantification des composés phénoliques majoritaires du liège

Comme spécifié en section 2.3.3 concernant les méthodes employées pour l'identification des métabolites par chromatographie liquide, des gammes de calibration en 6 points sont réalisées pour chaque composé quantifié. Ces gammes sont consignées en annexe C et sont utilisées pour évaluer la concentration de chaque analyte cité en introduction de cette section. La concentration est déterminée dans chaque fraction par détermination de l'aire de réponse du pic étudié. Les pics de chromatogramme sont attribués au composé correspondant selon deux paramètres que sont le temps de rétention t_r et le rapport m/z de l'ion moléculaire $[M - H]^-$. L'appareillage à notre disposition pour cette étude met à profit une source d'ionisation par électrospray (*electrospray - ESI*) qui ne permet pas une fragmentation élevée de l'ion parent. L'ion moléculaire $[M - H]^-$ est ainsi usuellement le plus observé et le plus abondant. Le tableau 3.10 ci-dessous consigne les principaux résultats issus de la quantification des composés phénoliques majoritaires du liège par CLHP-SM.

Comme évoqué précédemment, l'extrait A non-fractionné est également analysé par la même méthode afin de corroborer les données de quantification calculées pour les différentes fractions. La comparaison est ainsi effectuée entre les valeurs mesurées pour la somme des fractions $\sum_{fractions}$ et les valeurs obtenues pour l'extrait A. Ce procédé permet également d'évaluer l'apport du fractionnement pour répondre à la problématique soulevée en début de section des effets de matrice pouvant survenir lors d'une analyse chromatographique.

Les résultats issus de la quantification rapportés au sein du tableau 3.10 révèlent une concentration élevée en acide ellagique et en castalagine/vescalagine dans notre extrait. Les mesures sur l'extrait A non-fractionné indiquent des concentrations respectives de 603,49 et 743,63 $\mu\text{g.g}(\text{liège sec})^{-1}$. En outre, les concentrations globales calculées par la somme des fractions $\sum_{fractions}$ indiquent pour ces analytes des valeurs significativement supérieures avec une concentration totale en acide ellagique de 1039,49 $\mu\text{g.g}(\text{liège sec})^{-1}$ et une concentration en castalagine/vescalagine de 881,37 $\mu\text{g.g}(\text{liège sec})^{-1}$. Ces différences peuvent témoigner d'une sous-évaluation de la concentration exacte dans l'extrait non-fractionné par le biais des effets de matrice. Cette sous-estimation est plus marquée pour l'acide ellagique mais est

également observée pour tous les composés quantifiés. Dans le cas d'analytes de plus faible concentration comme l'acide protocatéchique et l'acide caféique, la valeur calculée par $\sum_{fractions}$ peut atteindre le double de celle évaluée dans l'extrait brut.

Tableau 3.10 : Résultats issus de la quantification des principaux composés phénoliques du liège par CLHP-SM

	Composés	1	2	3	4	5	
	$[M - H]^-$	169	933	153	179	301	
Quantification $\mu\text{g}\cdot\text{g}(\text{liège sec})^{-1}$	F3	0,80	n.d*	3,05	10,88	n.d*	
	F4	30,35	166,89	11,78	21,57	135,97	
	F5	3,48	95,75	n.d*	7,95	72,29	
	F6	21,63	469,81		26,01	379,21	
	F7	n.d*	19,18		n.d*	n.d*	54,50
	F8	2,71	47,94				144,06
	F9	n.d*	20,38				64,01
	F10	1,69	16,54				34,80
	F11	3,48	36,24				111,77
	F12	n.d*	8,63				42,88
	$\sum_{fractions}$	64,14	881,37		14,82	66,41	1039,49
	Extrait A	45,05	743,63		8,63	32,77	603,49
*n.d = non détecté							
<u>Composés</u>							
1 = Acide gallique			3 = Acide protocatéchique				
2 = Castalagine/Vescalagine			4 = Acide caféique				
			5 = Acide ellagique				

Nous considérons les valeurs déduites par $\sum_{fractions}$ comme étant plus justes que celles calculées pour l'extrait non-fractionné. La sous-estimation d'un pic est en effet le phénomène le plus couramment observé lors de l'analyse de mélanges naturels complexes [272].

Les valeurs relevées pour $\sum_{fractions}$ sont globalement cohérentes avec les données issues de la bibliographie et rapportées au sein du tableau 1.7 en section 1.3.3. Touati et al. [199] rapportent par exemple une concentration en acide ellagique de $1060,47 \mu\text{g}\cdot\text{g}(\text{liège sec})^{-1}$ et de $490,89 \mu\text{g}\cdot\text{g}(\text{liège sec})^{-1}$ en castalagine/vescalagine. On observe toutefois une grande hétérogénéité dans les résultats revendiqués au sein des différentes études recensées ce qui peut traduire d'une variabilité significative dans la composition des extraits de liège. Nous pouvons rappeler également que les études sur la composition chimique fine du liège ne portent que sur l'étude de liège de reproduction et non sur du liège vierge ce qui peut également représenter un point d'incertitude pour la comparaison de nos résultats expérimentaux. Les valeurs que nous observons restent cependant dans le même ordre de grandeur que ce qui pouvait être attendu d'après l'état de l'art à l'exception de la concentration en acide gallique qui demeure relativement faible face aux résultats rapportés par Touati et al. [199] ou Santos et al. [200] de 736 et 931 $\mu\text{g}\cdot\text{g}(\text{liège sec})^{-1}$ respectivement. Les quatre autres études citées dans notre revue de bibliographie mentionnent toutefois des concentrations du même ordre que les nôtres, entre 12 et 240 $\mu\text{g}\cdot\text{g}(\text{liège sec})^{-1}$ d'acide gallique ce qui corrobore le postulat de la forte variabilité chimique.

3.4.4. Sélection d'un composé « standard » biosourcé représentatif des extraits de liège

Dans le cadre de nos travaux relatifs à l'intégration de composés naturels dans une formulation intumescence, nous souhaitons sélectionner une molécule biosourcée témoin ou « standard » représentative de l'extrait le plus prometteur. Cette molécule doit permettre d'évaluer la performance théorique maximale comme source de carbone biosourcée au sein d'un système retardateur de flamme. L'utilisation d'un standard pur permet également de faciliter l'étude mécanistique autour de la réaction d'intumescence et doit servir de référence supplémentaire pour l'évaluation de la performance des extraits de liège sélectionnés.

Compte-tenu des résultats issus de la quantification des principaux composés phénoliques présents dans l'extrait de liège A, trois composés largement majoritaires sont observés : l'acide ellagique et la castalagine/vescalagine. Si l'on compare les structures chimiques de ces molécules, une structure unitaire de type acide gallique, également appelée unité galloyl, est décelée. La figure 3.23 permet l'identification des unités de ce type au sein des trois composés cités précédemment. L'acide gallique dont la structure est présentée à nouveau ci-dessous est l'unité de base de structuration (x) des ellagitanins présents dans le liège ($5x$). De même, l'acide ellagique est le dimère de l'acide gallique et est donc constitué de deux unités galloyl ($2x$).

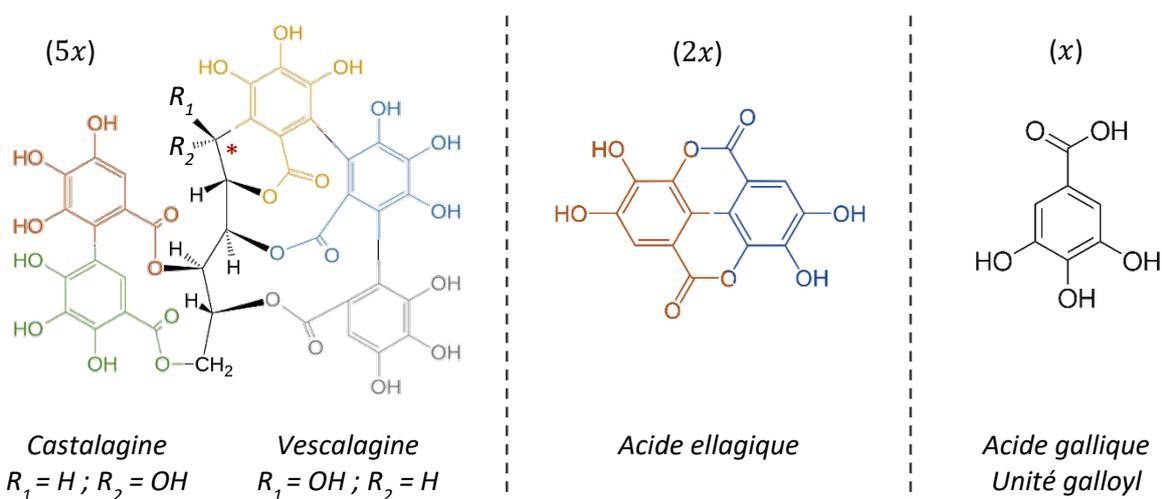


Figure 3.23 : Identification de l'unité galloyl dans les composants majoritaires de l'extrait A

L'acide gallique est un bon candidat comme composé standard biosourcé pour notre étude. Il est en effet la brique élémentaire de structuration des composés majoritaires de l'extrait A. C'est également le standard utilisé dans le dosage des composés phénoliques totaux par lequel nous calculons le rendement en EqAG et pour lequel l'extrait A se démarquait en section 3.1.2 avec la plus forte abondance relative.

Enfin, l'acide gallique est un composé simple, abondant dans le commerce avec un haut grade de pureté et il reste peu onéreux comparé aux autres standards plus complexes comme l'acide ellagique. Ces caractéristiques en font une ressource en phénols biosourcés de premier choix pour le développement de méthodes appliquées à notre problématique. C'est pourquoi il est sélectionné dans le reste de l'étude comme élément de comparaison.

3.5. Conclusions intermédiaires relatives à l'extraction et la caractérisation des composés phénoliques du liège vierge

Ce chapitre a permis la sélection d'une technique optimale pour l'extraction des composés phénoliques du liège vierge. Ces composés représentent une ressource d'intérêt pour l'intégration dans une formulation retardatrice de flamme biosourcée. La technique assistée par pression a montré un fort potentiel pour le développement d'une méthode optimisée à faible impact environnemental et cela au travers de différents marqueurs tels que le rendement massique, la richesse des extraits produits ou la consommation en solvant et en électricité. La technique sélectionnée a par la suite fait l'objet d'un travail d'optimisation afin de définir les paramètres adéquats pour maximiser l'extraction des composés phénoliques du liège. Il a été défini que deux extractions successives de 15 min chacune à 80 °C permettent de garantir, selon notre modèle, plus de 90 % d'épuisement et la production des extraits les plus riches en composés phénoliques. D'une manière générale, la comparaison et la sélection d'une technique, ainsi que l'optimisation d'une méthode s'inscrivent dans une démarche de développement de procédés plus écoresponsables. Par ailleurs, le protocole mis en œuvre et les paramètres investigués ont vocation à être transférables vers la société civile et à être applicables à d'autres études pour la valorisation de bioressources telles que le liège.

La caractérisation des extraits obtenus est une étape clé pour la sélection comme candidat à l'intégration dans un système intumescent. Les extraits les plus riches en composés phénoliques sont privilégiés et présenteraient, selon la bibliographie, un fort potentiel. L'analyse thermogravimétrique a confirmé ce postulat. Les extraits les plus riches en composés phénoliques (*ORAC* et *EqAG*) et en particulier l'extrait A ont en effet montré une forte stabilité thermique et un potentiel de charbonnement élevé. L'étude a également montré que la décomposition thermique des extraits survenait à des températures au-delà des seuils sous lesquels la réaction d'intumescence ne pourrait avoir lieu (> 210 °C à 280 °C selon les sources). Par ailleurs, de nombreuses corrélations entre les variables du système ont pu être définies ce qui peut faciliter la sélection d'un candidat sur la base d'un critère particulier. L'extrait A (100 % eau) a montré, d'après tous nos marqueurs, le plus fort potentiel à la fois lors de la caractérisation spectrophotométrique et lors de l'étude de décomposition thermique et a, de ce fait, été sélectionné pour l'étude de sa composition chimique fine afin d'identifier les molécules responsables de son activité.

La chromatographie liquide couplée a mis en lumière dans l'extrait A une forte abondance en acide ellagique et en ellagitanins (castalagine/vescalagine) avec des données comparables aux valeurs rapportées dans la bibliographie. Ces molécules possèdent la particularité d'être composées d'une unité structurale identique : l'acide gallique. Sa présence sous forme d'unité galloyl au sein des molécules majoritaires de notre extrait le plus performant en font un composé de premier ordre pour l'intégration dans une formulation intumescence biosourcée standardisée. L'acide gallique constituera ainsi un élément de comparaison important pour le développement de notre méthodologie appliquée aux systèmes intumescents biosourcés dont la formulation représente un défi important.

Chapitre 4 : Formulation d'un mélange ternaire intumescent biosourcé à base d'extraits de liège vierge

Le chapitre précédent a mis en lumière différents éléments concernant le potentiel anti-oxydant d'extraits de liège vierge et a permis d'identifier une corrélation entre ce dernier et la stabilité thermique observée à l'échelle matière. Une analyse chromatographique de l'extrait le plus performant (extrait A) a montré la présence en grande quantité de dérivés phénoliques dont les fonctions hydroxyles représentent des sites réactifs d'intérêt pour l'intégration dans des produits à forte valeur ajoutée du fait, notamment, de leur potentiel anti-oxydant.

La voie de valorisation choisie dans le cadre des travaux décrits dans ce manuscrit est la formulation d'un mélange ternaire intumescent biosourcé contenant ces extraits en vue de l'intégration dans un revêtement de surface retardateur de flamme appliqué au matériau bois. La formulation constitue donc le deuxième axe principal de travail et l'étude s'articule en trois sous-parties.

La première vise à fournir des éléments indicatifs sur la décomposition thermique des composés standards employés au sein de ces formulations. L'étude bibliographique a permis la sélection du polyphosphate d'ammonium (APP) comme précurseur d'acide inorganique, la mélamine comme agent gonflant et le pentaérythritol comme source de carbone témoin. L'acide gallique a par ailleurs été sélectionné comme source de carbone biosourcée standardisée, après analyse des résultats du chapitre précédent. La compréhension des réactions de décomposition de ces produits doit permettre d'éclairer sur les mécanismes globaux d'intumescence.

La deuxième sous-partie déterminera l'apport de l'échelle matière pour l'analyse de la dégradation des formulations étudiées. L'analyseur thermogravimétrique est un élément pivot pour la détermination de la stabilité thermique d'un échantillon et l'étude de la cinétique de dégradation mais la comparaison de la performance des formulations demeure complexe. La définition d'indices et de mesures adaptées pourraient constituer une avancée pour la sélection de formulations aux petites échelles.

La troisième et dernière sous-partie se focalisera sur une étude moins conventionnelle à l'échelle macroscopique afin d'observer le phénomène d'intumescence et la synergie des systèmes avant le passage à l'échelle matériau et l'intégration dans un revêtement de surface. Pour cela, les formulations sont conditionnées sous forme de pastilles et exposées à un flux normalisé au calorimètre à cône. Les différentes mesures effectuées auront pour but :

- D'identifier une métrologie adaptée à l'analyse des systèmes intumescents évolués ;
- De déceler des corrélations avec les données obtenues à l'échelle matière ;
- De mettre en évidence la formation d'un réseau phosphocarboné thermiquement stable, caractéristique de la réaction de condensation entre les réactifs.

Table des matières – Chapitre 4

Table des figures – Chapitre 4	165
Tableaux – Chapitre 4.....	166
4.1. Etude de la décomposition thermique des composés standards	167
4.1.1. Polyphosphate d’ammonium (APP)	167
4.1.2. Pentaérythritol	169
4.1.3. Acide gallique	171
4.1.4. Mélamine	173
4.2. Formulation de systèmes intumescentés biosourcés : analyse de performance à l’échelle matière	175
4.2.1. Traitement et interprétation des données thermogravimétriques.....	175
4.2.2. Indice de performance de formulations intumescentes.....	179
4.2.3. Etude comparative des formulations les plus performantes.....	181
4.3. Observation du phénomène d’intumescence à l’échelle macroscopique	183
4.3.1. Photographies de systèmes évolués après exposition au calorimètre à cône	183
4.3.2. Epaisseur de la couche intumescence : mesure dynamique par traitement d’image	185
4.3.3. Formation d’une structure phosphocarbonée : validation expérimentale par spectroscopie infrarouge.....	190
4.4. Conclusions intermédiaires relatives à la formulation d’un mélange ternaire intumescent à base d’extrait de liège vierge.....	193

Table des figures – Chapitre 4

Figure 4.1 : Décomposition thermique de l'Exolit® AP 422 ; 20 °C.min ⁻¹ ; N ₂	167
Figure 4.2 : Dérivée de la perte de masse adimensionnée des deux formes I et II de l'APP ; 10 °C.min ⁻¹ ; N ₂ ; adapté de Camino et Luda [273]	168
Figure 4.3 : Spectres IRTF des gaz de pyrolyse de l'APP aux pics de dégradation observés ; N ₂	169
Figure 4.4 : Décomposition thermique du pentaérythritol ; 20 °C.min ⁻¹ ; N ₂	170
Figure 4.5 : Spectres IRTF des gaz de pyrolyse du pentaérythritol et du composé majoritaire identifié ; N ₂	170
Figure 4.6 : Décomposition thermique de l'acide gallique ; 20 °C.min ⁻¹ ; N ₂	171
Figure 4.7 : Schéma réactionnel proposé pour la réaction R_1^{AG} (a) à 283 °C sous N ₂	172
Figure 4.8 : Schéma réactionnel proposé pour la réaction R_1^{AG} (b) à 283 °C sous N ₂	172
Figure 4.9 : Spectres IRTF des gaz de pyrolyse de l'acide gallique aux pics de dégradation observés ; N ₂ ; (1) : Données NIST, (2) Azzolina-Jury et Thibault-Starzyk [270].....	173
Figure 4.10 : Décomposition thermique de la mélamine ; 20 °C.min ⁻¹ ; N ₂	174
Figure 4.11 : Superposition des courbes de dTG théorique et expérimentale dans le cas de la formulation standard (acide gallique).....	176
Figure 4.12 : Superposition des courbes de perte de masse théorique et expérimentale dans le cas de la formulation standard (acide gallique).....	177
Figure 4.13 : Indice de performance des systèmes par calculs d'intégrales (équation 4.2)	180
Figure 4.14 : Indice de performance comparée ; synergie relative à la formulation témoin	180
Figure 4.15 : Superposition des courbes de perte de masse adimensionnée des formulations montrant les meilleures synergies ; 20 °C.min ⁻¹ ; N ₂	181
Figure 4.16 : Superposition des courbes de vitesse de perte de masse adimensionnée des formulations montrant les meilleures synergies ; 20 °C.min ⁻¹ ; N ₂	182
Figure 4.17 : Dimensions typiques d'une pastille de formulation intumescence	183
Figure 4.18 : Evolution de l'épaisseur de couche intumescence en fonction du temps d'exposition ; 50 kW.m ⁻²	186
Figure 4.19 : Evolution de l'épaisseur de couche intumescence pour les 50 premières secondes d'exposition ; 50 kW.m ⁻²	186
Figure 4.20 : Epaisseur de couche intumescence (en cm) après 15 minutes d'exposition ; 50 kW.m ⁻²	188
Figure 4.21 : Vitesse de gonflement des trois systèmes les plus performants à l'échelle macroscopique ; 50 kW.m ⁻²	189
Figure 4.22 : Spectres IRTF en phase solide de différentes zones du système évolué après 15 min d'exposition à 50 kW.m ⁻² ; Formulation témoin	191
Figure 4.23 : Spectres IRTF en phase solide de couches intumescences formées après 15 min à 50 kW.m ⁻²	192

Tableaux – Chapitre 4

Tableau 4.1 : Composants et proportions des différentes formulations testées (rappel section 2.5.2)	175
Tableau 4.2 : Ecart de masse résiduelle (en % _{masse}) mesurés entre les courbes théorique et expérimentale à 650 et 900 °C (représentés par des flèches rouges ; figure 4.12).....	178
Tableau 4.3 : Photographies de systèmes intumescents évolués à deux temps d'exposition : 60 et 120 secondes ; 50 kW.m ⁻²	184
Tableau 4.4 : Temps d'exposition pour initier la réaction d'intumescence à l'échelle macroscopique	187

4.1. Etude de la décomposition thermique des composés standards

Cette première partie de l'étude se concentre exclusivement sur l'analyse de la décomposition thermique, dans nos conditions expérimentales, des composés employés au sein des formulations intumescentes décrites dans ce chapitre. Les données issues de ces travaux préliminaires peuvent fournir des indications importantes sur la structure des composés employés, leur cinétique de décomposition thermique ainsi que les produits de dégradation formés au cours de la réaction (à l'aide notamment de l'analyseur IRTF couplé à la thermobalance). Quatre composés standards sont ainsi étudiés : le polyphosphate d'ammonium, le pentaérythritol, l'acide gallique et la mélamine.

4.1.1. Polyphosphate d'ammonium (APP)

Le polyphosphate d'ammonium existe sous plusieurs formes cristallines dont les plus courantes dans le commerce sont les formes dites I et II. La forme I est caractérisée par un indice de polymérisation plus faible ($50 < n < 200$ unités) que la forme II ($n > 1000$ unités). Le polyphosphate d'ammonium utilisé dans nos travaux (*Clariant Exolit® AP 422*) est, selon le fabricant, un APP de forme II.

La décomposition thermique des différentes formes cristallines du polyphosphate d'ammonium a été extensivement étudiée dans la littérature. Camino et Luda [273] indiquent qu'il est possible de différencier les formes I et II de l'APP par analyse thermogravimétrique (c.f. figure 4.2). La figure 4.1 présente ainsi les courbes de dégradation thermique de l'APP *Exolit® AP 422* utilisé dans notre étude.

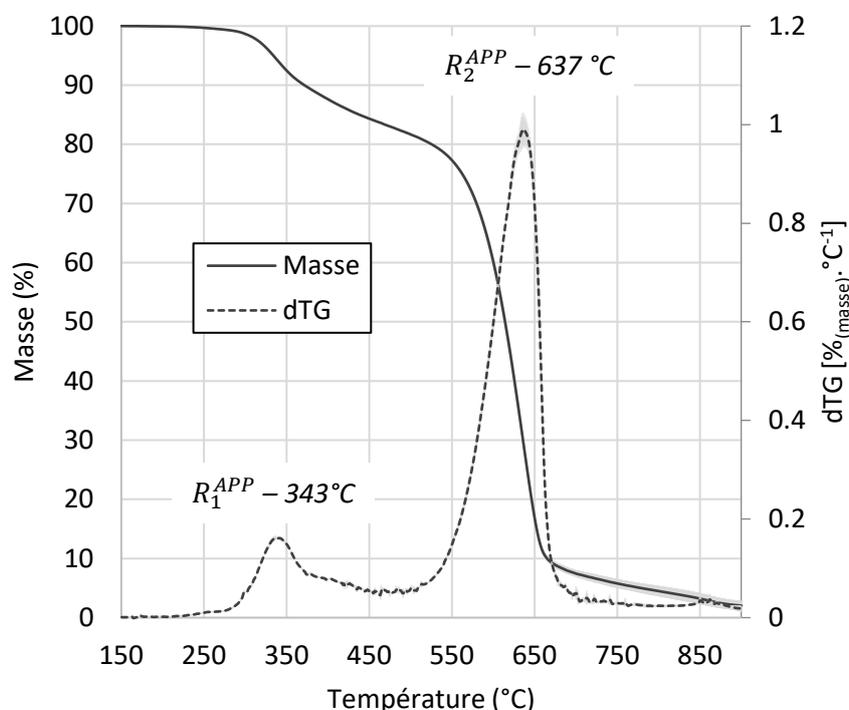


Figure 4.1 : Décomposition thermique de l'Exolit® AP 422 ; $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; N_2

La comparaison avec les données issues de la bibliographie, présentées notamment en figure 4.2, permet de confirmer que le produit utilisé est constitué en majorité de polyphosphate d'ammonium de forme II. L'identification est permise par l'observation des températures de dégradation maximale correspondant aux deux principales réactions de décomposition de l'APP indiquées en orange en figure 4.2. Nous pouvons noter que le premier pic de dégradation survient dans notre cas à une température plus faible (343 °C) comparée aux données rapportées par Camino et Luda (370 °C) ce qui peut être causé par la différence de vitesse de chauffe entre les configurations (10 °C.min⁻¹ contre 20 °C.min⁻¹). L'identification de l'APP de forme II est cependant validée par l'absence d'une troisième réaction de décomposition thermique aux alentours de 835 °C, caractéristique de la forme I. Par ailleurs, la principale réaction de décomposition thermique survient dans les deux cas autour de 640 °C. L'identification de la nature de l'APP employé présente un intérêt lors de la formulation de peintures. En effet, l'APP de forme II, caractérisé par un indice de polymérisation élevé ($n > 1000$), présente une solubilité nulle dans l'eau. Cette caractéristique est recherchée lors de la dispersion de charges dans un solvant aqueux, mode de formulation choisi pour le développement de nos peintures.

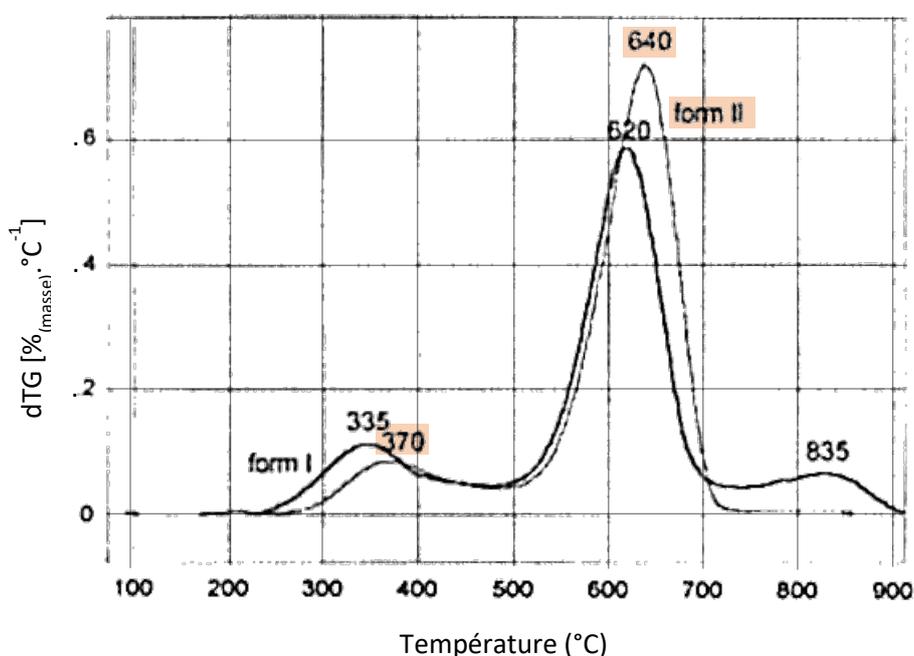


Figure 4.2 : Dérivée de la perte de masse adimensionnée des deux formes I et II de l'APP ; 10 °C.min⁻¹ ; N₂ ; adapté de Camino et Luda [273]

Une analyse des spectres IRTF des gaz de pyrolyse émis aux pics de dégradation observés en figure 4.1 a été menée. La réaction R_1^{APP} survenant à 343 °C engendrant une perte de masse de 16 % correspond à la libération des unités ammonium NH_4^+ sous forme d'ammoniac NH_3 gazeux. Le spectre IRTF exposé en figure 4.3 a été identifié par l'interrogation de la base de données et la comparaison des signaux du spectre issu de la banque (disponible en [annexe D](#)). La réaction R_2^{APP} survenant à 637 °C mène à la gazéification quasi-complète de l'APP avec une perte de masse d'environ 77 % et une masse résiduelle post-réactionnelle de 7 %. L'interrogation de notre base de données n'a pas permis d'identifier le ou les composés émis durant cette réaction. Camino et Luda [273] décrivent cependant un modèle réactionnel complet de la dégradation du polyphosphate d'ammonium sous atmosphère inerte. Selon les auteurs, la seconde réaction correspondrait à une gazéification de différentes formes de P_2O_5 et

P_4O_{10} issues du réarrangement cristallin des structures de type ultraphosphates formées après la première réaction (perte de NH_3). Le pic de transmittance à 1280 cm^{-1} sur le spectre IRTF à 637 °C (c.f. figure 4.3) est en effet caractéristique des liaisons $P = O$. De même, la zone du spectre entre 900 et 1100 cm^{-1} (rectangle pointillé en figure 4.3) est composée de nombreux signaux pouvant correspondre à ceux des liaisons $P - O$ et $P - O - P$ (c.f. tableau 2.6 en section 2.6.1).

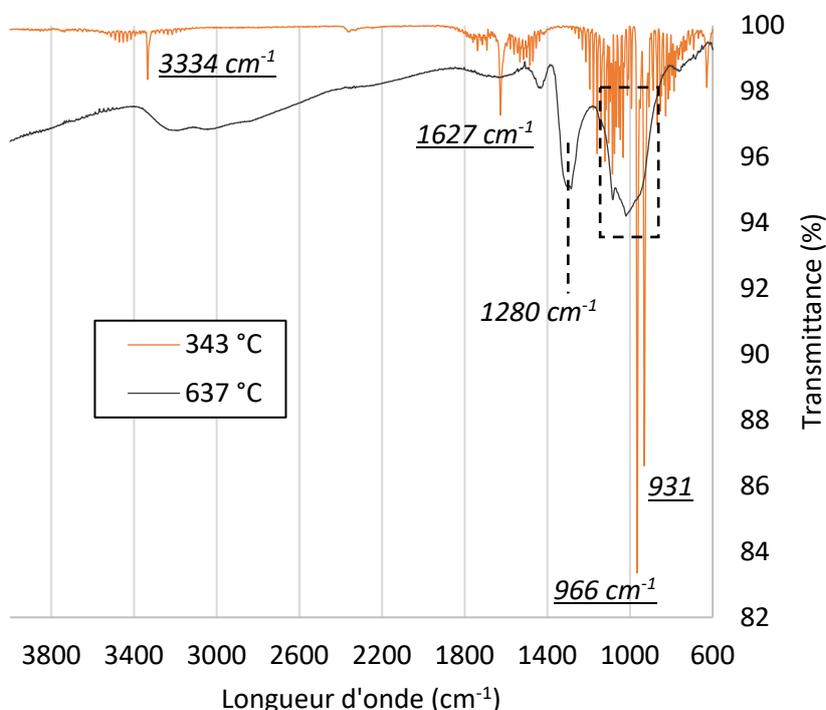


Figure 4.3 : Spectres IRTF des gaz de pyrolyse de l'APP aux pics de dégradation observés ; N_2

4.1.2. Pentaérythritol

La décomposition thermique du pentaérythritol a également été étudiée par analyse thermogravimétrique. Les courbes de perte de masse et de vitesse de perte de masse obtenues sont consignées au sein de la figure 4.4. Une unique réaction de décomposition correspondant à une gazéification totale du produit (avec 1 à 2 % de taux de cendres résiduelles) est observable. Cette réaction commence autour de 260 °C (T_{onset}) avec une vitesse maximale de dégradation atteinte à 300 °C . Le pic de perte de masse observé ne peut pas être attribué à la gazéification du pentaérythritol sans modification de sa structure chimique ni réaction de thermolyse. En effet, la température d'évaporation du produit pur à pression standard (1013 hPa) est estimée à 405 °C par la méthode de Joback et Reid [274]. Après interrogation de la base de données et comparaison des signaux, le spectre IRTF relevé à 300 °C et consigné en figure 4.5 définit le composé majoritaire comme le 2-hydroxyméthyl-2-méthyl-1,3-propanediol. Ce composé est issu de la perte d'une fonction OH du pentaérythritol. Notons que le pentaérythritol pur ne montre pas de capacité de formation d'un résidu carbonneux thermiquement stable sous atmosphère inerte et sa masse résiduelle est nulle au-delà de 400 °C . Son utilisation au sein de formulations intumescents repose donc intégralement sur la synergie avec le précurseur d'acide inorganique employé.

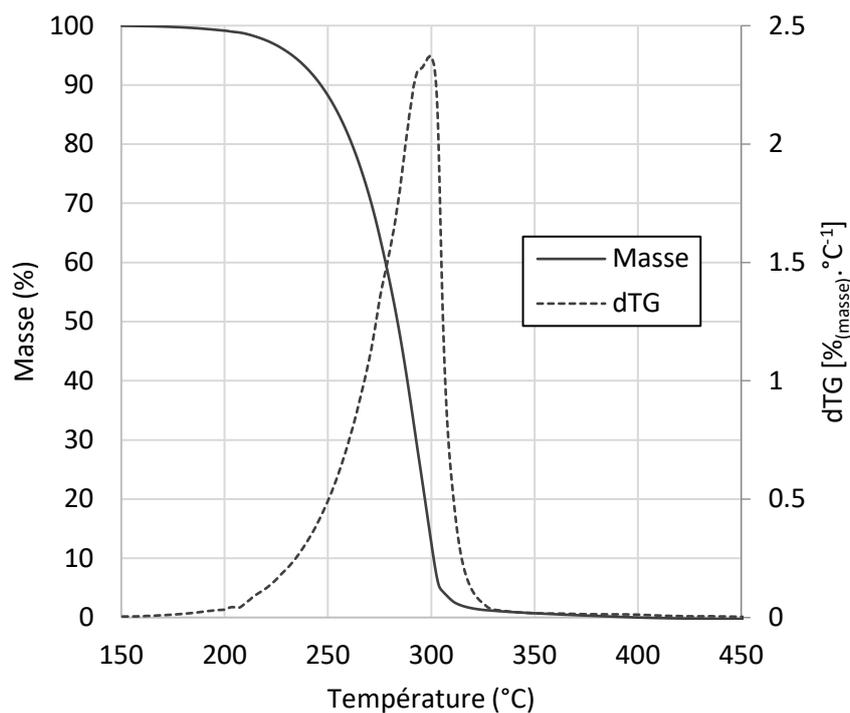


Figure 4.4 : Décomposition thermique du pentaérythritol ; $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; N_2

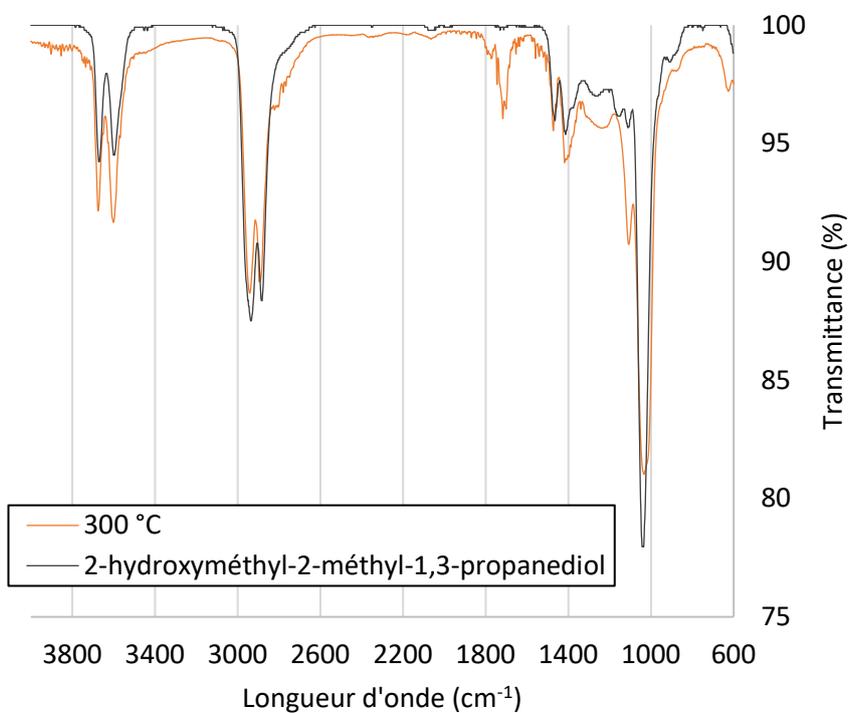


Figure 4.5 : Spectres IRTF des gaz de pyrolyse du pentaérythritol et du composé majoritaire identifié ; N_2

4.1.3. Acide gallique

L'acide gallique est le composé standard sélectionné comme référence biosourcée au sein de notre étude (c.f section 3.4.4). Sa décomposition thermique est peu décrite dans la littérature. Une analyse thermogravimétrique de sa dégradation est ainsi proposée dans cette section. Deux principales réactions de décomposition sont observables en figure 4.6 ci-dessous.

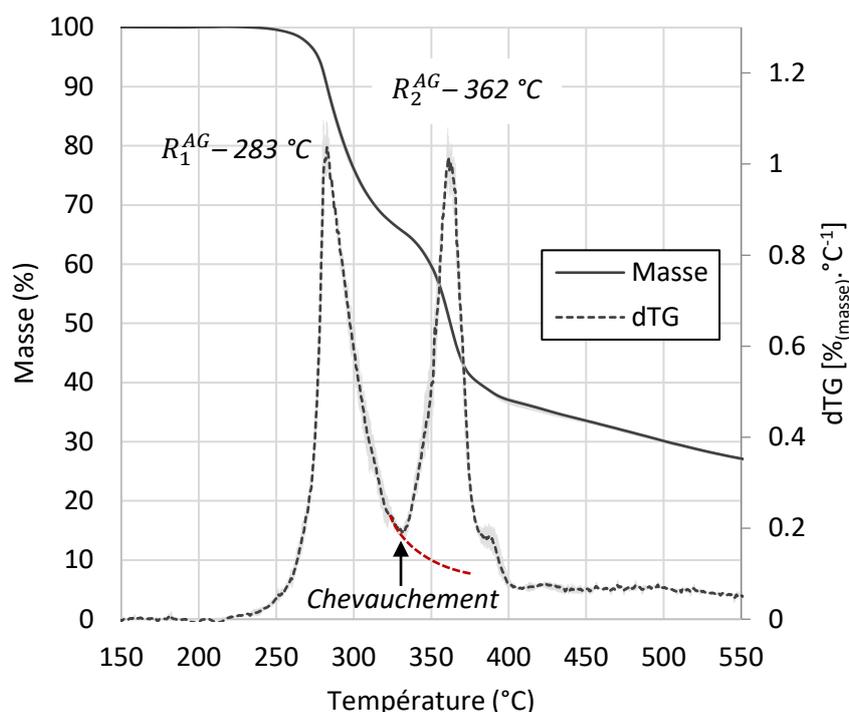


Figure 4.6 : Décomposition thermique de l'acide gallique ; $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; N_2

La première réaction montre une température maximale de dégradation de $283\text{ }^{\circ}\text{C}$ et correspond à une perte de masse d'environ 35 %. Rapportée à la masse de l'acide gallique, 170 Daltons, cette réaction engendre une perte estimée à 60 Da. L'analyse du spectre IFTR des gaz de pyrolyse émis lors de cette réaction (c.f. figure 4.9) indique la présence d'eau et de dioxyde de carbone dans le mélange gazeux. Une réaction de décarboxylation (perte de CO_2 – 44 Da) suivie d'une déshydratation (perte d' H_2O – 18 Da) pourrait ainsi être envisagée. La perte de ces deux fragments correspondrait à une perte de masse de 62 Da qui demeure proche de la perte de masse observée expérimentalement compte tenu du fait que les réactions R_1^{AG} ($283\text{ }^{\circ}\text{C}$) et R_2^{AG} ($362\text{ }^{\circ}\text{C}$) se chevauchent (flèche + courbe pointillée rouge ; figure 4.6). La réaction de décarboxylation de l'acide gallique [notée R_{1a}^{AG}], représentée en figure 4.7, a été notamment décrite dans les travaux de Kraus et Kortus [275]. La seconde réaction de décomposition envisagée à $283\text{ }^{\circ}\text{C}$, notée R_{1b}^{AG} , est une déshydratation du pyrogallol formé après la réaction R_{1a}^{AG} . Cependant, une déshydratation stricte (perte d' H_2O) demeure peu probable sur un noyau aromatique. Une décomposition radicalaire homolytique d'une liaison $\text{C} - \text{OH}$ est ainsi envisagée. Cette réaction théorique décrite en figure 4.8 correspond à une perte du radical HO^{\cdot} de masse 17 Da, ce qui serait en concordance partielle avec la perte totale observée pour la réaction R_1^{AG} (44 Da + 17 Da = 61 Da). De plus, de par sa réactivité élevée, le radical HO^{\cdot} pourrait

également capter un radical H^\cdot disponible dans le milieu réactionnel comme celui de la fonction hydroxyle restante en fin de réaction R_{1b}^{AG} marqué d'une étoile en figure 4.8. Cette réaction porterait la perte de masse totale pour la réaction R_1^{AG} à 62 Da et entrainerait une libération d'eau observée notamment sur le spectre IRTF à 283 °C (c.f. figure 4.9). Il est intéressant de noter que la libération de CO_2 et d' H_2O lors de la dégradation thermique de l'acide gallique pourrait, dans le cas d'une formulation ternaire intumescence, compléter l'action d'un agent gonflant par la libération de gaz inertes avant ou simultanément à la réaction de condensation. Un phénomène identique de décarboxylation a par ailleurs été observé lors de l'étude de la décomposition thermique des extraits de liège vierge riches en composés phénoliques (c.f. figure 3.19 ; section 3.3.2). C'était notamment le cas de l'extrait A qui a par la suite montré, lors de la quantification par CLHP – SM, une forte abondance en analytes à unités galloyl analogues de l'acide gallique (c.f. section 3.4.4).

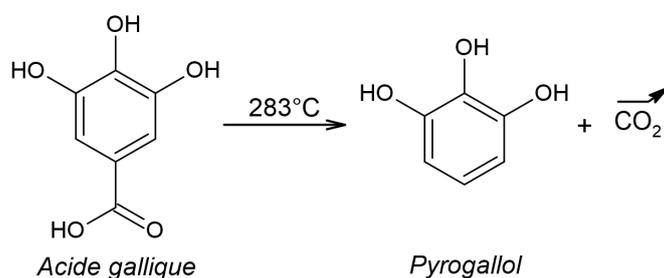


Figure 4.7 : Schéma réactionnel proposé pour la réaction R_{1a}^{AG} à 283 °C sous N_2

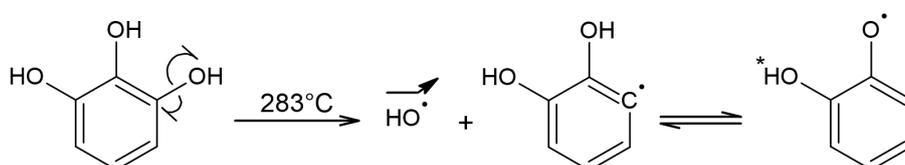


Figure 4.8 : Schéma réactionnel proposé pour la réaction R_{1b}^{AG} à 283 °C sous N_2

La seconde réaction de décomposition de l'acide gallique, notée R_2^{AG} , survient dès 334 °C avec une vitesse de perte de masse maximale atteinte à 362 °C. Cette réaction correspond à une perte de masse supplémentaire de 26 % soit 44 Da. Le spectre IRTF des gaz de pyrolyse émis lors de cette réaction, présenté également en figure 4.9 ci-après, indique la présence majoritaire des raies spécifiques du dioxyde de carbone. Une décarboxylation (perte de CO_2 – 44 Da) peut ainsi être envisagée pour la réaction R_2^{AG} . Son mécanisme réactionnel est cependant difficilement élucidable et pourrait faire intervenir des réarrangements moléculaires initiés par des réactions radicalaires. Une telle réaction engendrerait la formation d'un résidu hydrocarboné de formule brute C_5H_5 . Des bandes d'absorption spécifiques de l'eau sont également observables sur le spectre IRTF relevé à 362 °C. Ces signaux sont plus faibles que sur le spectre relevé à 283 °C (réaction R_1^{AG}) et peuvent être attribués à :

- La vapeur d'eau résiduelle dégagée en fin de réaction R_{1b}^{AG} (par captation d'un radical H^\cdot par le radical HO^\cdot) et qui semble se chevaucher avec la réaction R_2^{AG} (courbe pointillée rouge ; figure 4.6) ;
- Une réaction concurrente non-identifiée (probablement minoritaire) survenant aux mêmes températures que R_2^{AG} et impliquant une libération d'eau sous forme gazeuse.

Il est à noter qu'une autre étude significative portant sur la réactivité thermique des intermédiaires de pyrolyse de la lignine a été réalisée Asmadi et al. [276]. Dans leurs travaux, les auteurs proposent un mécanisme théorique de gazéification du pyrogallol (intermédiaire de décomposition de l'acide gallique) différent avec notamment une production de monoxyde de carbone CO , lequel n'a pas été observé par IRTF dans nos analyses. De plus, les pertes de masses théoriques liées aux réactions proposées par les auteurs ne correspondraient pas aux résultats expérimentaux de notre étude rapportés précédemment. Cette proposition de mécanisme n'a donc pas été retenue pour la description de la décomposition thermique de l'acide gallique dans nos travaux.

Par ailleurs, l'analyse thermogravimétrique de la décomposition de l'acide gallique sous atmosphère inerte révèle une bonne capacité à la formation d'un résidu charbonneux thermiquement stable avec une masse résiduelle de 25 % à 600 °C (c.f. figure 4.6). Une dégradation lente du résidu charbonneux est néanmoins observée après la réaction R_2^{AG} . La masse résiduelle à la fin de cette réaction est d'environ 35 % et diminue graduellement avec l'échauffement de l'échantillon sans augmentation apparente de la vitesse de perte de masse.

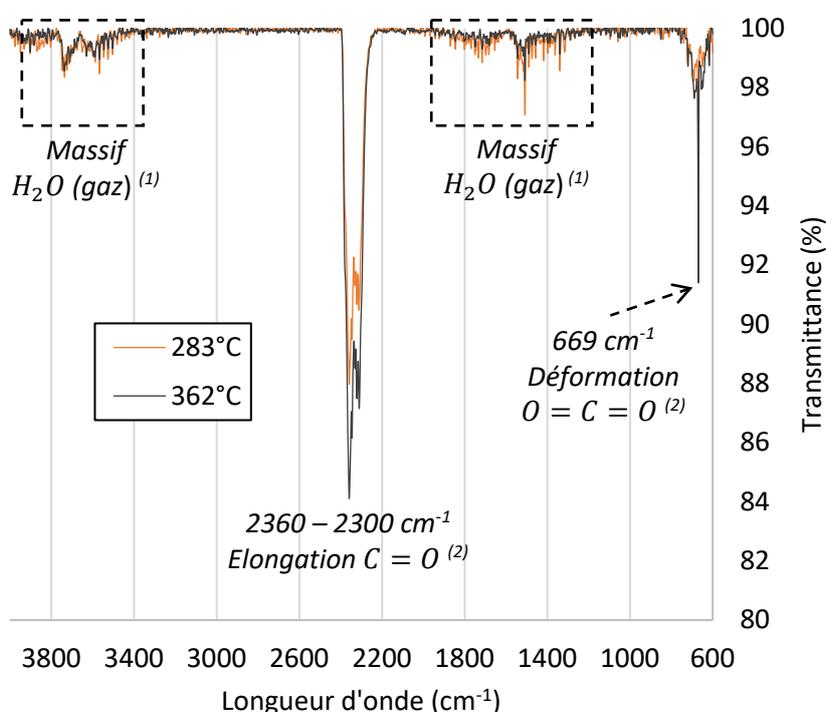


Figure 4.9 : Spectres IRTF des gaz de pyrolyse de l'acide gallique aux pics de dégradation observés ; N_2 ; (1) : Données NIST, (2) Azzolina-Jury et Thibault-Starzyk [270]

4.1.4. Mélamine

La mélamine est couramment utilisée comme un agent promoteur de gonflement dans les systèmes ternaires intumescents grâce à sa capacité à libérer de l'ammoniac gazeux par échauffement. Sa décomposition thermique est bien décrite dans la littérature notamment par Costa et Camino [277].

L'analyse thermogravimétrique de la mélamine, exposée en figure 4.10, ne révèle pas de réaction de décomposition thermique et de libération d'ammoniac. En effet, l'unique pic de perte de masse observé survient à la température connue de sublimation de la mélamine pure dès 250 °C (*onset*), avec une vitesse maximale de perte de masse observée à 350 °C. Le spectre IRTF relevé à cette température est également marqué par l'observation des bandes caractéristiques de la mélamine décrites dans la littérature [277] [278]. La sublimation directe de la mélamine au sein du système d'analyse thermogravimétrique (système ouvert) empêche l'observation des réactions de libération d'ammoniac qui surviennent usuellement à des températures supérieures. Costa et Camino [277] fournissent un descriptif détaillé de ces réactions de condensation qui mènent à la formation de nouvelles molécules plus lourdes comme le *melam*, le *melem* et le *melon*. Dans une formulation ternaire intumescence ayant engagé une réaction de condensation, la mélamine se retrouve piégée à l'intérieur du système et s'échauffe au-delà de sa température de sublimation ce qui permet la libération d'ammoniac par l'initialisation des réactions de condensations citées précédemment. Cet effet est observable dans une moindre mesure sur le thermogramme en figure 4.10 par la masse résiduelle d'environ 10 % subsistant après la sublimation (370 °C). Ce résidu plus stable thermiquement peut être un produit de condensation de la mélamine piégée au fond du creuset de l'analyseur thermogravimétrique. Ce résidu se dégrade rapidement pour atteindre une masse nulle au-delà de 490 °C.

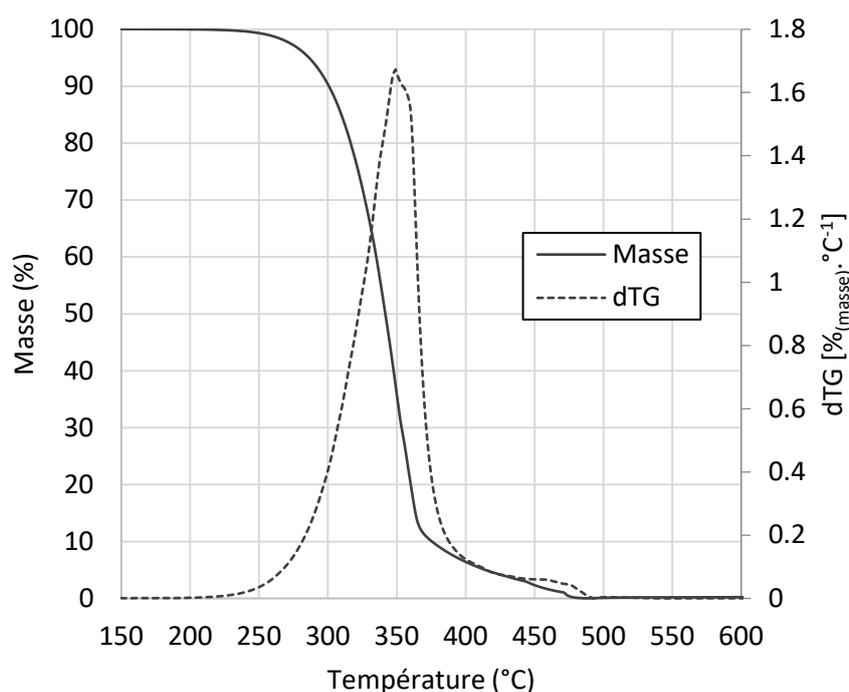


Figure 4.10 : Décomposition thermique de la mélamine ; 20 °C.min⁻¹ ; N₂

Ces travaux descriptifs, préliminaires à la formulation de mélanges ternaires intumescents, ont permis de mettre en lumière différents éléments indispensables à la compréhension des mécanismes mis à profit dans ces systèmes. L'analyseur thermogravimétrique constitue un outil avantageux pour l'étude du comportement d'échantillons de faible masse. Une mise à profit de l'appareil est ainsi envisagée pour un criblage rapide de différentes formulations biosourcées par l'étude de leur dégradation thermique à l'échelle microscopique (matière).

4.2. Formulation de systèmes intumescents biosourcés : analyse de performance à l'échelle matière

La revue de littérature menée en section 1.2.3 a permis de mettre en lumière les éléments clés pour la formulation d'un système ternaire intumescent. Cet axe de recherche constitue un des objectifs majeurs des travaux décrits dans ce manuscrit. Pour rapporter succinctement les informations issues de l'étude bibliographique, un système ternaire intumescent repose sur la synergie entre une source de carbone et un précurseur d'acide inorganique. Les formulations avec un ratio en masse de 1 : 3 (masse), pour ces deux composants respectifs, montrent en règle générale les meilleures performances. Un agent gonflant peut également être utilisé en proportions variables afin d'exacerber la réaction de gonflement par la libération de gaz peu réactifs ou inertes lors de l'échauffement du système.

Le tableau 4.1 ci-dessous est un rappel des formulations étudiées dans cette section (c.f. section 2.5.2). Les formulations étudiées à l'échelle matière (analyseur thermogravimétrique) ne contiennent pas d'agent gonflant comme mentionné dans la même section. Le ratio 1 : 3 entre la source de carbone et le précurseur d'acide est néanmoins conservé.

Tableau 4.1 : Composants et proportions des différentes formulations testées (rappel section 2.5.2)

Nom	Source de carbone (1)	Agent gonflant (1)	Source d'acide (3)
<i>Formulation A</i>	<i>Extrait A</i>	<i>Mélamine</i>	<i>Polyphosphate d'ammonium (AP 422)</i>
<i>Formulation B</i>	<i>Extrait B</i>		
<i>Formulation C</i>	<i>Extrait C</i>		
<i>Formulation D</i>	<i>Extrait D</i>		
<i>Formulation E</i>	<i>Extrait E</i>		
<i>Formulation Standard</i>	<i>Acide gallique</i>		
<i>Formulation Témoin</i>	<i>Pentaérythritol</i>		

Cette section vise à montrer l'apport des données issues de l'analyse à l'échelle matière pour le développement de systèmes ternaires intumescents. Les analyses thermogravimétriques et le conditionnement des échantillons étudiés sont menés selon le protocole décrit en section 2.4.

4.2.1. Traitement et interprétation des données thermogravimétriques

Les données usuelles de perte de masse et vitesse de perte de masse fournies par l'analyseur thermogravimétrique permettent d'évaluer la dégradation des différentes formulations en fonction de la température. L'analyse de ces courbes permet de définir un taux de masse résiduelle à une température donnée. Cependant, de telles mesures ne permettent pas, en l'état, d'évaluer la synergie potentielle entre les deux composants de la formulation. Pour pallier à ce besoin analytique, une méthodologie de comparaison des données expérimentales à des données théoriques est menée.

La courbe de perte de masse théorique [$m_{th}(T)$] est définie comme la courbe de perte de masse pour laquelle aucune synergie n'est observée entre la source de carbone et le précurseur d'acide. Cette dernière est tracée en chaque point selon l'équation (4.1) suivante :

$$m_{th}(T) = 0,75 \cdot m_{APP}(T) + 0,25 \cdot m_{SC}(T) \quad (4.1)$$

Avec $m_{th}(T)$ la courbe de perte de masse théorique en fonction de la température, $m_{APP}(T)$ la courbe de perte de masse expérimentale de l'APP (c.f. section 4.1.1) et $m_{SC}(T)$ la courbe de perte de masse expérimentale de la source de carbone étudiée (c.f. section 3.3 pour les extraits de liège et section 4.1 pour les sources de carbone standardisées). Cette équation intègre les facteurs correspondants aux ratios massiques 1 : 3 employés dans les formulations.

Etude de cas sur la formulation standard (acide gallique)

La figure 4.11 montre un exemple de superposition des courbes de dTG théorique et expérimentale pour la formulation standard intégrant l'acide gallique comme source de carbone. Cette représentation permet d'observer la cinétique de dégradation du mélange et de mettre en évidence plusieurs points clés.

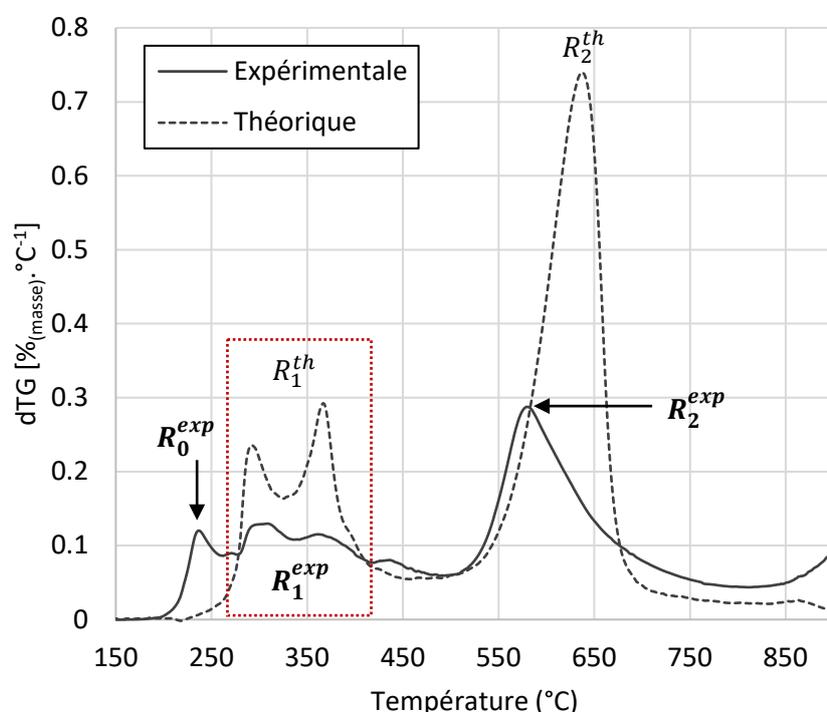


Figure 4.11 : Superposition des courbes de dTG théorique et expérimentale dans le cas de la formulation standard (acide gallique)

La courbe théorique de dTG de la formulation standard est composée de deux réactions principales notées R_1^{th} et R_2^{th} . La première correspond à la dégradation théorique de l'acide gallique avec ses deux sous-réactions caractéristiques (c.f. section 4.1.3) dans lesquelles vient se confondre la réaction R_1^{APP} qui survient autour de 350 °C. La seconde réaction théorique R_2^{th} correspond exclusivement à la réaction R_2^{APP} décrite précédemment en section 4.1.1.

La courbe expérimentale montre des modifications significatives par rapport à la courbe théorique traduisant un changement dans la cinétique réactionnelle du système. Nous observons tout d'abord une diminution nette de l'aire sous la courbe entre les réactions R_2^{th} et R_2^{exp} . Cette réaction

correspond, si l'on rappelle les travaux décrits en section 4.1.1, à la sublimation du résidu P_2O_5 issu de la dégradation du polyphosphate d'ammonium pur. L'observation de ce pic sur la courbe expérimentale correspond ainsi à la sublimation du P_2O_5 issu de l'APP n'ayant pas réagi avec la source de carbone (pas de réaction de condensation). Ainsi, plus le pic R_2^{exp} est diminué par rapport au pic R_2^{th} , plus l'APP serait impliqué dans la réaction d'intumescence et « piégé » au sein du résidu charbonneux. L'observation d'une nouvelle réaction notée R_0^{exp} sur la courbe expérimentale pourrait être liée à ce phénomène et correspondre à une libération d'eau lors de la condensation des deux espèces de la formulation (c.f. section 1.2.3). Cette réaction surviendrait ainsi plus ou moins tôt en fonction de la réactivité de la source de carbone et de la disponibilité des fonctions hydroxyles. Dans le cas de la formulation standard, cette réaction R_0^{exp} est observée dès 210 °C avec un maximum autour de 250 °C. L'étude bibliographique a montré que la condensation peut survenir dès 210 °C dans le cas de mélanges pentaérythritol – APP (c.f. section 1.2.3) [99] [100]. L'acide gallique étant un composé standard pur, une réaction rapide avec l'APP à des températures similaires au pentaérythritol est envisageable. Par ailleurs, le bloc R_1^{th} correspondant à la dégradation de l'acide gallique devient moins intense sur la courbe expérimentale. Le bloc R_1^{exp} diminué pourrait correspondre à des réactions de réarrangement du résidu charbonneux couplées à une libération de gaz de pyrolyse ou à la dégradation de l'acide gallique n'ayant pas réagi avec l'APP par exemple.

L'analyse de la cinétique de dégradation permet d'améliorer la compréhension des mécanismes d'intumescence mais ne permet pas d'évaluer et de quantifier la synergie entre les deux composants ainsi que la stabilité thermique du résidu charbonneux formé. La superposition des courbes de perte de masse expérimentale et théorique est ainsi présentée en figure 4.12 afin d'apporter des éléments complémentaires à l'analyse précédente.

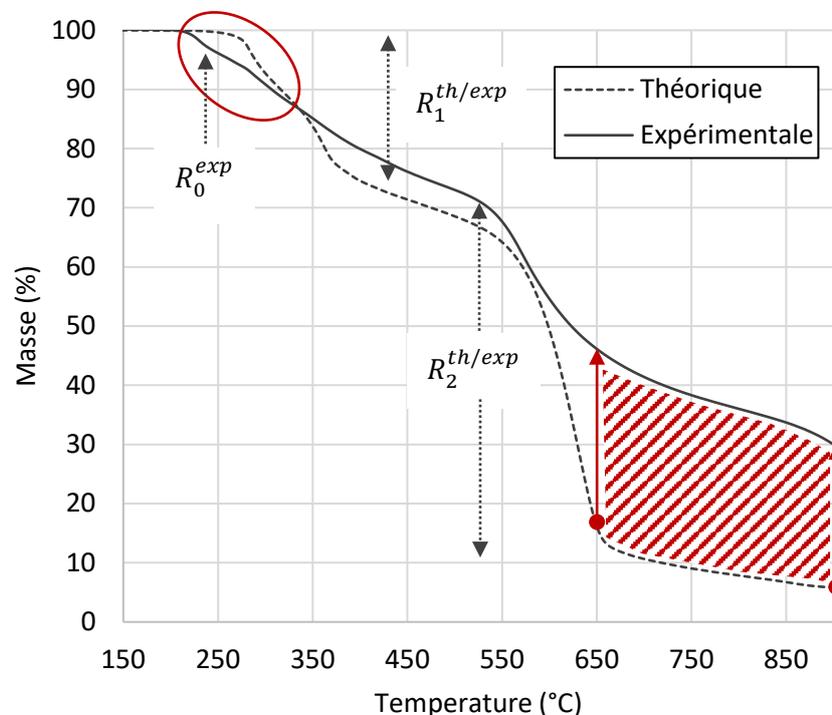


Figure 4.12 : Superposition des courbes de perte de masse théorique et expérimentale dans le cas de la formulation standard (acide gallique)

Dans le cas exposé, la courbe des données expérimentales montre une stabilité thermique supérieure à la courbe théorique en tous point au-delà de 330 °C. Puisque la courbe de perte de masse théorique présuppose une synergie nulle entre les composants, cette augmentation de la masse résiduelle indique une synergie réactive entre l'acide gallique et le polyphosphate d'ammonium, synergie observée également sur les courbes de dTG. Un antagonisme est néanmoins constaté entre 210 et 330 °C avec une perte de masse supérieure et plus précoce sur les données expérimentales (c.f. cercle rouge ; figure 4.12). Cet antagonisme correspond effectivement à l'apparition de la réaction R_0^{exp} décrite précédemment lors de l'analyse des courbes de dTG.

Au-delà de 600 °C, après la réaction $R_2^{th/exp}$, la formation d'une structure charbonnée plus stable thermiquement est mise en évidence par l'écart observé entre les données théoriques et expérimentales. À 650 °C par exemple, les masses résiduelles respectives sont de 15,8 % et 46 % pour les courbes théorique et expérimentale dans le cas de la formulation standard (c.f. flèche rouge ; figure 4.12). Ce taux de masse résiduel supérieur est maintenu jusqu'à 900 °C avec 6 % et 31 % respectivement pour les cas théorique et expérimental. L'écart observé reste ainsi relativement constant ce qui indique une bonne stabilité thermique du résidu charbonneux issu de la réaction entre les deux composants (c.f. zone hachurée rouge ; figure 4.12). Nous pouvons noter que, d'une manière générale, l'écart de masse résiduelle constaté après la réaction $R_2^{th/exp}$ semble corrélé à l'écart entre les aires sous les pics de dTG théorique et expérimentale de cette même réaction (c.f. figure 4.11). Une analyse concordante peut être réalisée pour chaque formulation étudiée. En effet, le comportement observé et décrit ci-dessus est similaire sur les 7 systèmes. Les superpositions réalisées pour chaque formulation sur le modèle des figures 4.11 et figures 4.12 ci-dessus sont consignées en annexe E. Le tableau 4.2 ci-dessous consigne les éléments principaux issus de l'analyse de ces courbes. Par ailleurs, il a été observé que la réaction R_2^{exp} correspondant à la sublimation du P_2O_5 restant dans le système pouvait survenir à des températures plus basses que la réaction R_2^{th} . Ce phénomène, surtout observable sur les superpositions des formulations témoin et E (c.f. annexe E), peut virtuellement causer un effet antagoniste similaire à celui décrit précédemment entre 210 et 330 °C (apparition de la réaction R_0^{exp}) avec un passage de la courbe expérimentale sous la courbe théorique.

Tableau 4.2 : Ecarts de masse résiduelle (en %_{masse}) mesurés entre les courbes théorique et expérimentale à 650 et 900 °C (représentés par des flèches rouges ; figure 4.12)

Formulation		Témoin	Standard	A	B	C	D	E
% _{masse} 650 °C	th	10,8	15,8	22,5	21	17,8	16,6	15,2
	exp	25,2	46	47,4	32,8	29	27,3	29,7
% _{masse} 900 °C	th	1,3	5,8	12,4	10,7	8,1	7	6
	exp	12,6	30	26,4	17,9	14	14,1	14,7
Ecart masse à 650 °C (%)		+ 14,1	+ 30,2	+ 25	+ 11,8	+ 11,2	+ 10,7	+ 14,5
Ecart masse à 900 °C (%)		+ 11,3	+ 24,2	+ 13,9	+ 7,2	+ 5,9	+ 7,1	+ 8,7

Les données du tableau 4.2 couplées à l'observation des courbes présentées en annexe E indiquent que les formulations montrent toutes un effet synergique avec une augmentation significative de la masse résiduelle entre 650 et 900 °C et une modification de la cinétique de dégradation (c.f. courbes de dTG). La formulation A montre une plus forte synergie que les autres systèmes avec les plus grands écarts observés entre 650 et 900 °C (+ 25 % et + 14 %) à l'exception de la formulation standard (+ 30 % et + 24 %). Par ailleurs, ces deux systèmes biosourcés dépassent le témoin ce qui constitue un résultat encourageant.

4.2.2. Indice de performance de formulations intumescents

Afin de comparer plus aisément les différentes formulations étudiées dans cette section, le développement d'un indice de performance des formulations intumescents est proposé. Cet indice doit permettre une comparaison générale des effets synergiques observés grâce à la superposition des courbes théoriques et expérimentales réalisées en section précédente. L'équation (4.2) suivante est ainsi employée pour calculer la différence relative (en %), notée $IP_{m\%}$, entre les intégrales des courbes de perte de masse théorique et expérimentale :

$$IP_{m\%} = 100 \frac{\int_{80}^{900} m_{exp}(T)dT - \int_{80}^{900} m_{th}(T)dT}{\int_{80}^{900} m_{th}(T)dT} \quad (4.2)$$

Avec $m_{exp}(T)$ les données expérimentales et $m_{th}(T)$ les données théoriques de perte de masse en fonction de la température.

Considérant que les courbes étudiées traduisent la stabilité thermique des formulations et que plus l'aire sous la courbe est grande plus la perte de masse en fonction de la température est faible, il existe une corrélation directe entre l'intégrale de la courbe et la stabilité thermique d'une formulation. En calculant la différence entre l'intégrale de la courbe théorique et celle de la courbe expérimentale, il est possible de quantifier la synergie observée pour la formulation. Elle est ici exprimée en pourcentage de l'aire sous la courbe et nous y faisons référence sous le terme d'« effet synergique ». Une valeur positive indique une synergie globale sur la plage de température étudiée (80 – 900 °C) et une valeur négative indique un antagonisme.

Les résultats de cette étude sont consignés au sein de la figure 4.13 et, comme mentionné lors de l'interprétation des données thermogravimétriques, une synergie est observée pour toutes les formulations étudiées. La formulation standard se démarque toutefois avec un effet synergique calculé à + 18,36 % contre + 9 % environ pour les formulations témoin et A. Les formulations B à E montrent une synergie globale significativement inférieure avec des valeurs comprises entre + 2,36 et + 4,06 %. Si l'on considère que ces dernières montrent un comportement similaire entre elles, deux groupes sont donc identifiables et séparés d'un trait pointillé en figure 4.13.

La performance des formulations peut également être analysée en synergie relativement à la formulation témoin comme présenté en figure 4.14. La formulation standard montre par exemple une synergie globale environ 2 fois supérieure au témoin ce qui se traduit en une synergie relative de + 107 %. Cette visualisation permet de distinguer à nouveau deux groupes : synergie relative au témoin positive (standard et A) et synergie relative négative (B à E).

Ces données fournissent des indications sur la performance attendue des systèmes étudiés. Lors du passage à l'échelle d'étude supérieure, une plus grande performance des formulations témoin, standard et A par rapport aux formulations B à E est attendue. Si une corrélation est observée entre les résultats de cette étude et les mesures effectuées à l'échelle macroscopique, il pourrait être envisagé d'utiliser cet indice de performance à l'échelle matière comme moyen de criblage et de sélection rapide de formulations intumescents. Ce protocole pourrait présenter un fort intérêt dans le cadre notamment d'une optimisation de formulations par plan d'expérience nécessitant la réalisation de nombreux essais. La présélection de systèmes à l'échelle matière présente plusieurs avantages parmi lesquels la rapidité d'exécution, la réduction des quantités de matière nécessaires à l'obtention de résultats expérimentaux et la répétabilité ainsi que la reproductibilité des méthodes mises en œuvre.

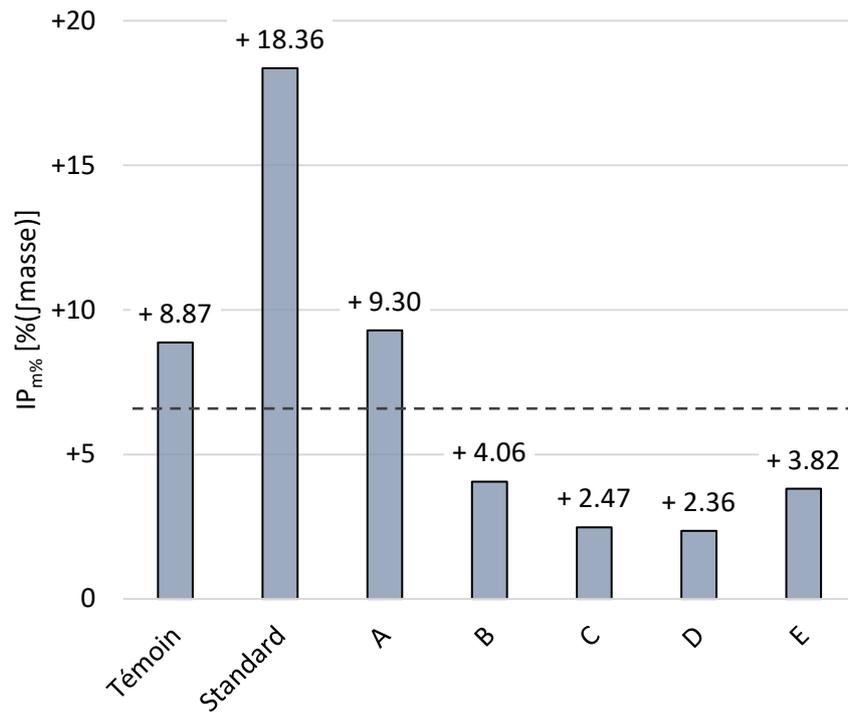


Figure 4.13 : Indice de performance des systèmes par calculs d'intégrales [équation (4.2)]

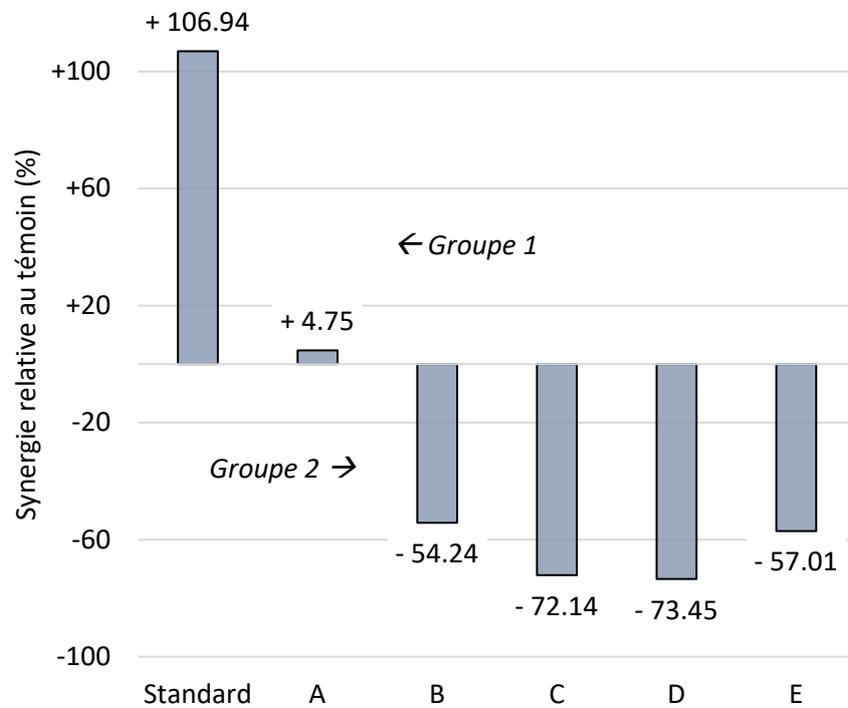


Figure 4.14 : Indice de performance comparée ; synergie relative à la formulation témoin

4.2.3. Etude comparative des formulations les plus performantes

Une analyse comparative plus détaillée des données thermogravimétriques obtenues pour les trois formulations les plus performantes (selon notre indice de synergie) est proposée au sein de cette sous-section. Les courbes de perte de masse adimensionnée sont consignées en figure 4.15 et révèlent une stabilité thermique supérieure des formulation biosourcées face à la formulation témoin. Leurs masses en fonction de l'avancement des réactions et de la température sont en effet, en tout point de la courbe, supérieures à celles de la formulation témoin. Les masses résiduelles à 600 °C sont par exemple de 60, 54 et 38 % pour les formulations A, standard et témoin respectivement. Un écart similaire est observable à 900 °C avec une démarcation claire entre les deux groupes. Si ces courbes donnent une indication de la stabilité thermique comparée, elles ne permettent cependant pas une visualisation claire de la cinétique des systèmes étudiés.

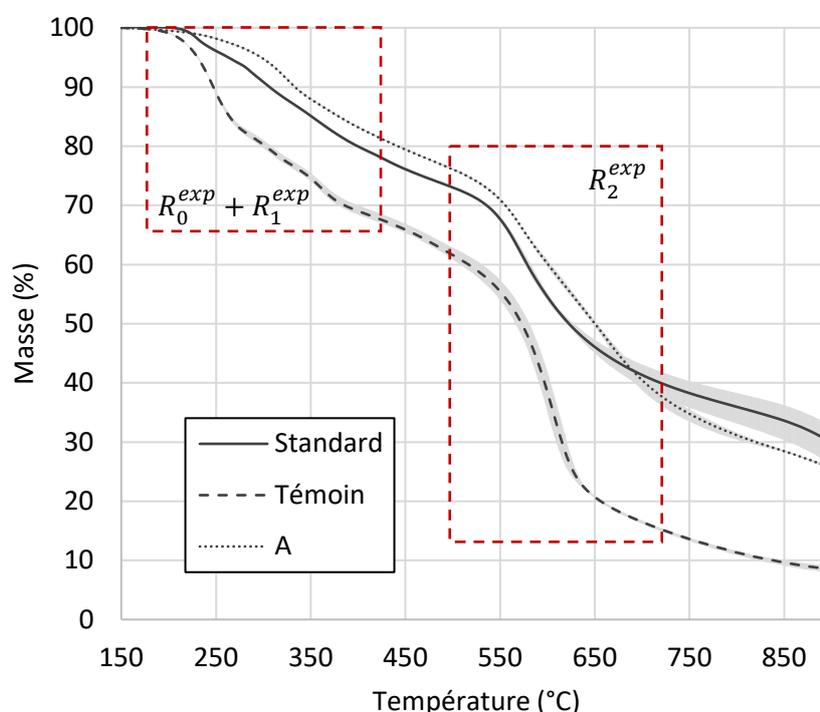


Figure 4.15 : Superposition des courbes de perte de masse adimensionnée des formulations montrant les meilleures synergies ; 20 °C.min⁻¹ ; N₂

Les courbes de vitesse de perte de masse correspondantes sont consignées en figure 4.16 et fournissent des informations importantes sur la dynamique des réactions de dégradation des formulations étudiées comme mentionné en section 4.2.1. Un modèle simplifié de décomposition des formulations pourrait admettre la présence de deux groupes de réactions : $[R_0^{exp} + R_1^{exp}]$ et R_2^{exp} représentés en figure 4.15 par des encadrés pointillés. Une diminution globale significative des pics correspondants aux principales réactions de décomposition est observée entre la formulation témoin et les formulations standard et A sur les courbes de dTG. Cette diminution est matérialisée par les doubles-flèches noires en figure 4.16. La diminution de la vitesse maximale de perte de masse d'un

échantillon est un indicateur d'une meilleure stabilité thermique et se traduit par une perte de masse inférieure en fin de réaction (c.f. tableau 4.2).

Concernant les réactions $R_0^{exp} + R_1^{exp}$, la formulation témoin montre une vitesse maximale de perte de masse de $0,33 \text{ \%}_{(masse)} \cdot \text{°C}^{-1}$ à 250 °C . Les formulations standard et A montrent des vitesses significativement plus faibles et similaires autour de $0,13 \text{ \%}_{(masse)} \cdot \text{°C}^{-1}$. Dans le cas de la formulation A, le maximum de dégradation est décalé vers les plus hautes températures et la vitesse de perte de masse maximale survient à 330 °C . Ces réactions se produisent sur une gamme de température plus large dans le cas de la formulation standard (flèche horizontale gauche ; figure 4.16).

Pour la réaction R_2^{exp} , la vitesse maximale atteinte par la formulation témoin est de $0,55 \text{ \%}_{(masse)} \cdot \text{°C}^{-1}$ à 613 °C contre $0,25$ et $0,3 \text{ \%}_{(masse)} \cdot \text{°C}^{-1}$ à 575 °C pour les deux formulations biosourcées (standard et A). La formulation standard ne montre pas ici d'allongement de la réaction R_2^{exp} par rapport au témoin. Toutefois, la formulation A montre un étirement de cette réaction (flèche horizontale droite ; figure 4.16) vers des températures plus élevées. La perte de masse totale liée à la réaction R_2^{exp} est ainsi similaire à la formulation témoin mais sa cinétique est modifiée.

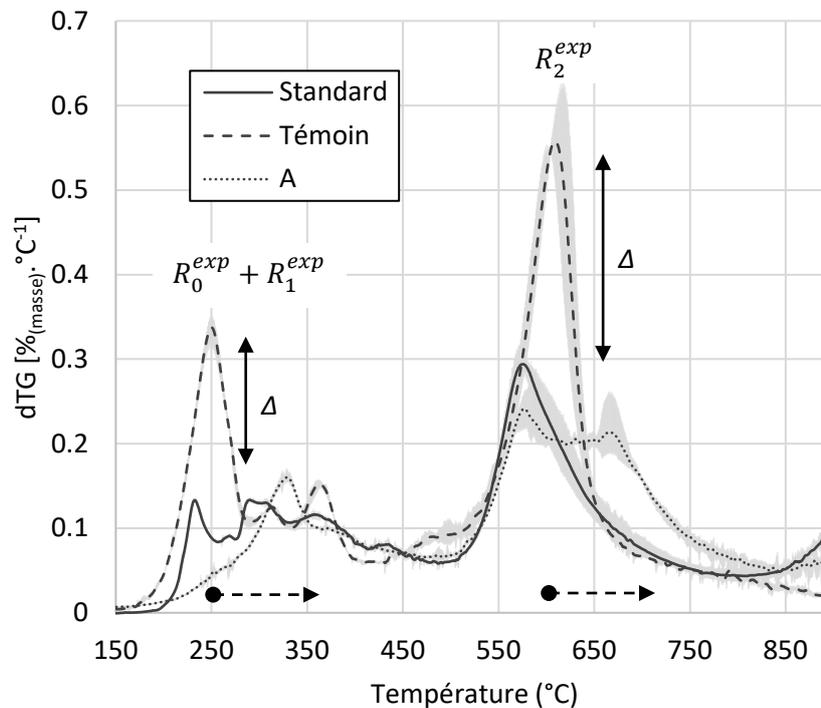


Figure 4.16 : Superposition des courbes de vitesse de perte de masse adimensionnée des formulations montrant les meilleures synergies ; $20 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$; N_2

Ces observations sur la modification de la cinétique de dégradation des formulations indiquent manifestement que les systèmes biosourcés présentent une meilleure stabilité thermique globale que le système témoin. Les deux groupes de réaction identifiés [$R_0^{exp} + R_1^{exp}$] et R_2^{exp} pour le modèle de dégradation simplifié sont atténués (pics de dTG inférieurs ; figure 4.16) et décalés ou allongés vers des températures plus élevées dans le cas des formulations biosourcées. Cela se traduit par une perte de masse globale plus faible, observée notamment en figure 4.15. Ces éléments sont prometteurs et

semblent indiquer une synergie réactionnelle intéressante pour les deux systèmes biosourcés (standard et A). L'évaluation de la réactivité des mélanges binaires, représentée par la cinétique du premier groupe de réactions [$R_0^{exp} + R_1^{exp}$], ne permet toutefois pas d'apporter des conclusions sur son apport dans la réaction d'intumescence. L'étude à l'échelle thermogravimétrique présente ici une limite à laquelle l'analyse du phénomène à l'échelle macroscopique permettrait de répondre. D'autant plus que les expérimentations à cette échelle intègrent le troisième composant essentiel de nos formulations ; l'agent gonflant (mélamine) ; qui peut également modifier la réactivité apparente du mélange ternaire par le dégagement de gaz et l'exacerbation du gonflement.

4.3. Observation du phénomène d'intumescence à l'échelle macroscopique

L'étude des formulations à l'échelle matière a permis de mettre en évidence la performance de certains systèmes biosourcés. Néanmoins, même si l'utilisation de l'analyseur thermogravimétrique fournit des éléments clés pour la présélection de certaines formulations, il ne permet pas d'observer visuellement le phénomène d'intumescence. De plus l'agent gonflant est absent des mélanges dans ce dispositif expérimental. Une étude à l'échelle macroscopique est ainsi proposée en conditionnant les formulations sous forme de pastilles soumises ensuite à une sollicitation thermique. Des mesures physiques liées à la formation d'une couche intumescence ont été réalisées afin d'établir une métrique d'évaluation de la performance des formulations à une échelle intermédiaire entre l'échelle matière et l'échelle matériau. La constitution sous forme de pastilles, comme montré en figure 4.17 (c.f. section 2.5.3) permet, en raison de la petite taille de l'échantillon, de minimiser l'utilisation de produit tout en permettant d'observer le phénomène recherché.

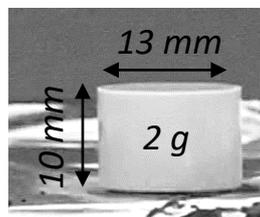
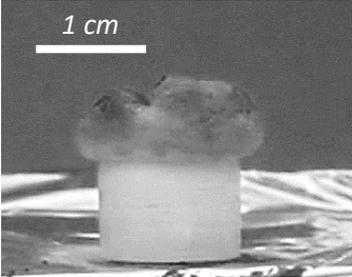
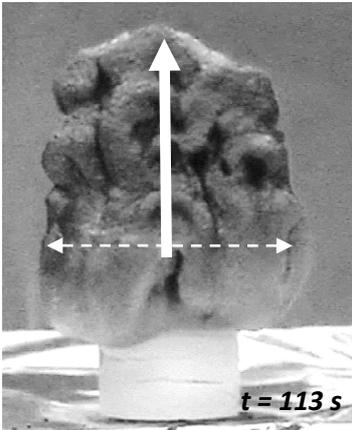
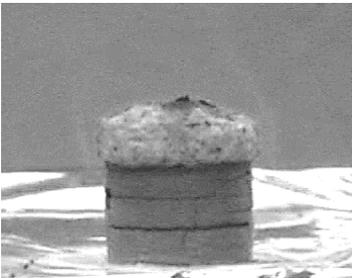
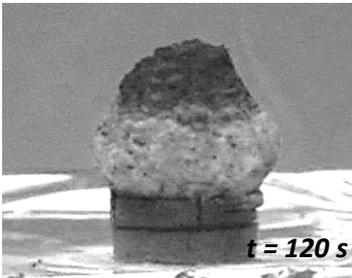
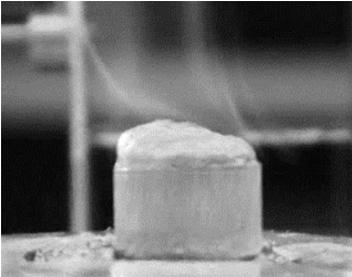


Figure 4.17 : Dimensions typiques d'une pastille de formulation intumescence

4.3.1. Photographies de systèmes évolués après exposition au calorimètre à cône

Le tableau 4.3 ci-dessous consigne des photographies de trois systèmes intumescents évolués à deux différents temps d'exposition (60 et 120 secondes) au calorimètre à cône (50 kW.m^{-2} ; 60 mm entre le cône chauffant et la pastille). Les trois formulations étudiées (standard, témoin et A) ont auparavant montré les meilleures performances à l'échelle matière (c.f. section 4.2.2) et ce comportement se répercute à l'échelle macroscopique avec une plus grande épaisseur de couche intumescence après 15 min d'exposition (c.f. section 4.3.2). L'étude phénoménologique semble traduire une dynamique d'expansion similaire pour les trois systèmes jusqu'à 60 secondes d'exposition bien que la formulation témoin montre déjà une taille substantiellement supérieure. Autour de 120 secondes d'exposition, des comportements divergents sont observés entre le témoin et les systèmes biosourcés avec une réactivité exacerbée pour le premier.

Tableau 4.3 : Photographies de systèmes intumescents évolués à deux temps d'exposition : 60 et 120 secondes ; 50 kW.m^{-2}

Temps d'exposition (s)	60 secondes	≈ 120 secondes
Formulation témoin (essai 3)		
Formulation A (essai 3)		
Formulation standard (essai 2)		

L'observation des chars formés lors de l'exposition suggère que la mesure de leur épaisseur est un indicateur correct de la performance d'une formulation à cette échelle. La majorité du mouvement d'expansion se dirige effectivement vers le haut relativement à la pastille. Toutefois, un gonflement radial peut également être observé comme c'est le cas sur la formulation témoin (essai 3) à 113 secondes (flèches). La mesure du volume (en cm^3 par exemple) de char formé pourrait ainsi retranscrire plus justement l'expansion du système à cette échelle. Cette mesure nécessiterait toutefois l'utilisation d'outils plus poussés comme la photogrammétrie ou la tomographie. Le relevé de l'épaisseur dans l'axe de la pastille semble ainsi constituer un compromis intéressant pour une mesure correcte du phénomène et la facilité d'exécution.

Un phénomène d'affaissement de la couche intumescence en dehors du plan de la caméra est observé lors du développement des systèmes les plus performants (de grande taille). À titre d'exemple, cet affaissement est visible à 125 secondes pour la formulation standard (essai 2) et montré dans le tableau 4.3. Par ailleurs, un craquellement des pastilles peut être observé plus ou moins rapidement après le début de l'exposition. C'est notamment le cas de la pastille de formulation A (essai 3) sur laquelle le craquellement est facilement observable. Ce phénomène pourrait potentiellement

constituer une limite ou entraver le phénomène d'intumescence à cette échelle. Son impact sur le gonflement et le déroulement de la réaction n'est cependant pas quantifiable et ne semble pas pouvoir être décelé dans les mesures effectuées. Nous pouvons noter toutefois que ces phénomènes (affaissement hors du plan de mesure, craquellement) sont intrinsèques à l'étude sous forme de pastille et ne seront pas répercutés à l'échelle matériau lors de la formulation d'un revêtement intumescent. Le craquellement est par exemple causé par des fragilités préexistantes dans l'agencement de la poudre et dues au conditionnement sous haute pression (10 tonnes) lors du moulage de la pastille. Par ailleurs, l'affaissement hors du plan est en partie causé par le développement exacerbé du char sur un substrat étroit (13 mm de diamètre).

D'autres mesures de performance des formulations ont été envisagées notamment par l'analyse des couches intumescents formées mais se sont heurtées au manque de moyens techniques adaptés ainsi qu'au manque de cadre normatif lié. Nous pouvons toutefois noter que les mesures physiques intrinsèques aux couches intumescents peuvent fournir des indications importantes parmi lesquelles nous pouvons citer la conductivité thermique, la densité, la dureté ou la friabilité (tests mécaniques). Ces paramètres, dont la mesure représente un défi analytique et une perspective de travail importante, pourraient présenter un intérêt pour la définition de nouveaux indices de performance des systèmes à l'échelle macroscopique.

4.3.2. Épaisseur de la couche intumescence : mesure dynamique par traitement d'image

L'épaisseur (hauteur) de la couche formée par un revêtement ignifugeant lors de l'exposition à un flux de chaleur est un indicateur clé pour évaluer le potentiel et l'efficacité d'une formulation à l'échelle macroscopique. Comme montré lors de l'étude phénoménologique en section [4.3.1](#) précédente, l'utilisation de pastilles constituées de mélanges ternaires intumescents purs (non-intégrés dans une peinture par exemple) permet de mesurer l'efficacité d'un système par le relevé de l'épaisseur de la couche formée dans l'axe de la pastille au cours du temps. Un suivi dynamique de l'évolution de la taille des couches intumescents a ainsi été réalisé par la capture d'images (1 Hz) selon le dispositif expérimental décrit en figure 2.11 (c.f. section [2.5.4](#)). Ce suivi a été réalisé jusqu'à ce qu'un affaissement de la couche intumescence en dehors du plan de la caméra soit constaté.

La figure 4.18 ci-dessus consigne les épaisseurs de meringues mesurées (moyenne de 3 essais) au cours du temps pendant les deux premières minutes d'exposition. Dans le cas de la formulation témoin, l'affaissement décrit en section [4.3.1](#) survient autour de 110 secondes et est marqué d'une flèche rouge. Cette diminution de la taille apparente ne traduit pas une diminution de la taille réelle de la meringue car sa croissance continue hors du plan de mesure de la caméra.

L'étude de l'évolution de l'épaisseur de couche intumescence dans les premières minutes de l'exposition montre une performance élevée de la formulation témoin avec une épaisseur moyenne de 1 cm à 60 secondes. Concernant les formulations biosourcées, les formulations standard et A montrent de meilleurs résultats que les autres avec notamment des épaisseurs supérieures à 2 min d'exposition mais également des vitesses moyennes d'expansion plus marquées observables notamment par la pente de la courbe. Ces deux formulations montrent en effet une dynamique de croissance marquée même à 120 secondes d'exposition. L'affaissement en dehors du champ de la caméra n'est observé que plus tard pour ces pastilles du fait de leur croissance modérée dans les premières minutes d'exposition (par rapport au témoin). Une vue agrandie de la figure 4.18 est proposée en figure 4.19 afin de mieux observer le début de l'expansion de la couche intumescence selon les formulations.

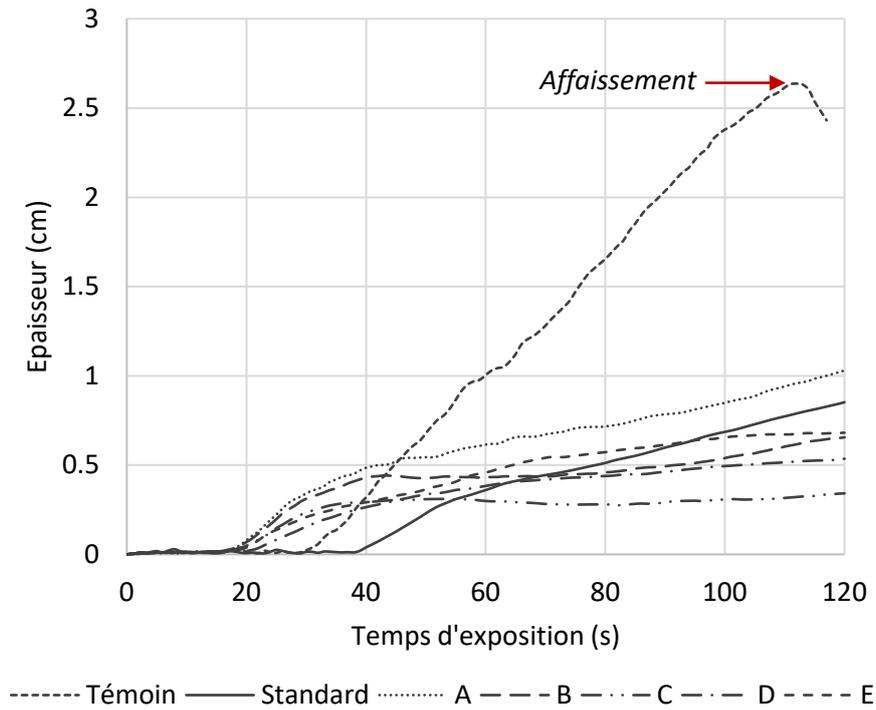


Figure 4.18 : Evolution de l'épaisseur de couche intumescente en fonction du temps d'exposition ; 50 kW.m^{-2}

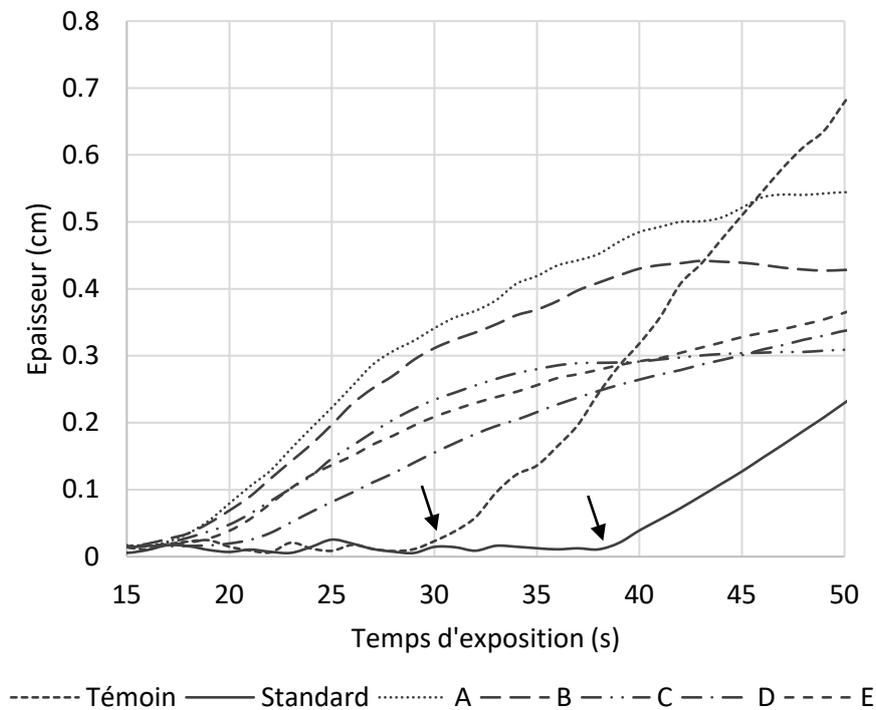


Figure 4.19 : Evolution de l'épaisseur de couche intumescente pour les 50 premières secondes d'exposition ; 50 kW.m^{-2}

Le temps pour initier la réaction d'intumescence est déterminé par la mesure du point d'inflexion de la courbe de croissance de l'intumescence. Ces points sont visibles sur la vue agrandie des courbes de croissance présentées en figure 4.19 (flèches noires). Les temps relevés sont mentionnés au sein du tableau 4.4. Alors qu'à l'échelle thermogravimétrique, les mélanges binaires témoin et standard présentaient des réactivités plus élevées à plus basse température (par l'apparition de la réaction R_0^{exp} notamment), à l'échelle macroscopique les mélanges ternaires intégrant ces sources de carbone pures ; témoin (pentaérythritol) et standard (acide gallique) ; semblent nécessiter un temps d'exposition plus long pour initier la réaction d'intumescence. Ce phénomène peut être attribué à deux principales causes.

D'une part, l'utilisation d'extraits naturels comme sources de carbone (formulations A à E) induit l'intégration dans le système d'un mélange complexe constitué de dizaines de molécules différentes possédant des sites réactifs et fonctions variées. La présence de différents types de molécules dans les extraits constitue une zone d'incertitude quant aux mécanismes réactionnels induits. Des réactions entre la source de carbone biosourcée (extraits) et la mélamine ne sont pas à exclure. Ces réactions difficilement identifiables pourraient être à l'origine d'une catalyse de la réaction d'intumescence par une augmentation de la réactivité du mélange. Le risque d'apparition de réactions concurrentes ou parasites, créant une incertitude dans la cinétique du système, est beaucoup plus faible lors de l'utilisation de composés standards purs. D'autre part, les extraits naturels de liège vierge employés dans nos formulations sont caractérisés par une coloration qui se retrouve sur la teinte de la pastille ce qui n'est pas le cas des formulations standard et témoin. Ces dernières, de couleur blanche sont susceptibles de montrer une absorptivité plus faible du rayonnement dans l'infrarouge et de s'échauffer moins vite lors de l'exposition. Un échauffement plus lent se traduit naturellement par une observation plus tardive du phénomène d'intumescence.

En conséquence, les formulations biosourcées intégrant les extraits de liège vierge montrent des temps de réaction similaires plus précoces, entre 18 et 22 secondes d'exposition contre 30,7 et 38 secondes respectivement pour les formulations témoin et standard. Les écarts-types observés expérimentalement sont par ailleurs relativement faibles. La formulation A montre l'initialisation la plus précoce avec 18,6 secondes mais il est cependant impossible d'affirmer que ce résultat est significativement différent des formulation B et C par exemple. Toutefois, cette vitesse de réaction avancée peut constituer un avantage par rapport au témoin en garantissant une protection anticipée du substrat dans des conditions de forte exposition dans un intervalle de temps faible (de l'ordre de la minute) à l'image par exemple d'un feu de végétation aux interfaces forêt-habitat (en opposition aux feux en milieu clos ou semi-clos avec *flashover* et exposition de plusieurs minutes).

Tableau 4.4 : Temps d'exposition pour initier la réaction d'intumescence à l'échelle macroscopique

Formulation	<i>Témoin</i>	<i>Standard</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
Temps (s)	30,7 ± 1	38 ± 2	18,6 ± 4	19,3 ± 4	20,9 ± 1	22,3 ± 3	20,7 ± 2

Les épaisseurs finales des couches intumescents après 15 minutes d'exposition ont été mesurées manuellement. Les résultats issus de ces mesures sont consignés en figure 4.20. Les formulations B à E montrent un comportement quasi-asymptotique à 120 secondes d'exposition en figure 4.18 et cela se traduit par une épaisseur finale relativement faible par rapport aux autres formulations : autour de 2 cm pour B et autour de 1 cm pour C, D et E. Ce comportement pourrait être dû à une rigidification trop rapide de la couche intumescence formée dans les premières minutes empêchant ainsi

l'expansion du réactif restant. En comparaison, la formulation A montre une performance similaire à la formulation standard (acide gallique) de l'ordre de 4,5 cm. La formulation témoin surclasse néanmoins les autres systèmes avec une épaisseur finale moyenne de 7,7 cm.

Ces mesures ont été effectuées directement après refroidissement de la pastille et ne tiennent donc pas compte d'un potentiel affaissement ou d'une contraction de la couche intumescence après un temps de repos plus long.

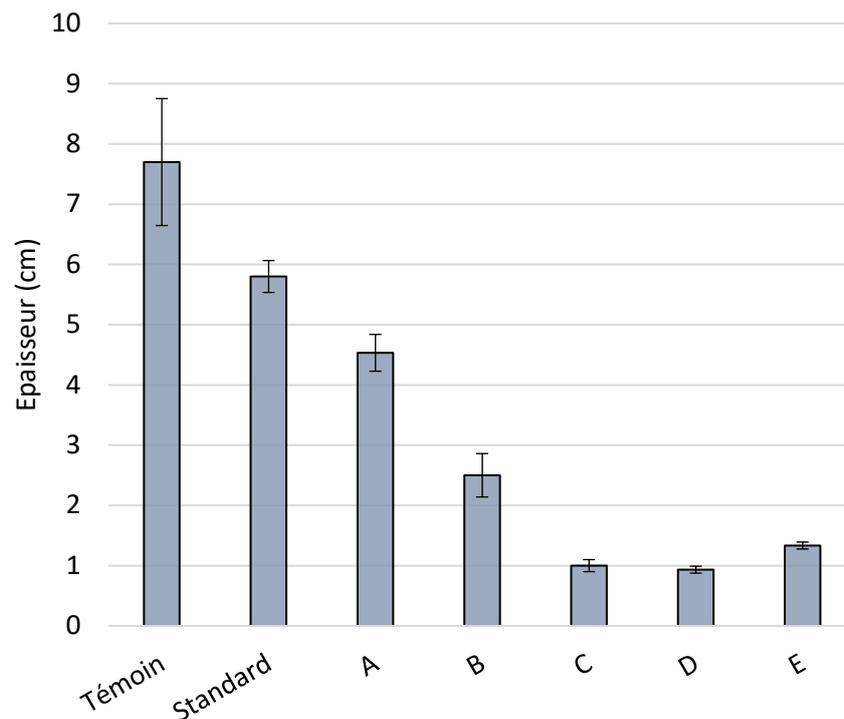


Figure 4.20 : Épaisseur de couche intumescence (en cm) après 15 minutes d'exposition ; 50 kW.m^{-2}

Par ailleurs, une corrélation a pu être observée entre l'indice de synergie défini à l'échelle matière (c.f. figure 4.13) et l'épaisseur de char formé après 15 minutes d'exposition au calorimètre à cône à l'échelle macroscopique (c.f. figure 4.20). Si l'on exclue la formulation témoin de l'analyse, une corrélation linéaire entre les deux séries est observée avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,89$. Cette observation permet d'établir un lien concret entre les deux échelles (matière et macroscopique) et de confirmer la pertinence des mesures effectuées lors de ces deux campagnes.

Une analyse plus poussée de la vitesse de croissance des trois systèmes les plus performants au cours des 2 premières minutes d'exposition au flux a été menée. La vitesse d'expansion est exprimée en mm.s^{-1} et est définie comme la dérivée de l'expansion du char au cours du temps (c.f. figure 4.18). Deux comportements distincts sont observables sur les données consignées en figure 4.21. D'une part la formulation témoin montre une augmentation rapide de la vitesse dans les premières secondes suivant l'initialisation de la réaction puis une stabilisation autour d'un plateau. La vitesse moyenne mesurée sur ce plateau (tirets pointillés ; figure 4.21) est de $0,33 \text{ mm.s}^{-1}$. D'autre part, les formulations standard et A montrent un premier pic de vitesse survenant rapidement avec des valeurs respectives autour de $0,2$ et $0,3 \text{ mm.s}^{-1}$ (flèches noires ; figure 4.21) puis une stabilisation avec des oscillations

entre 0,05 et 0,1 mm.s^{-1} (moyenne 0,07 mm.s^{-1} ; tirets pointillés ; figure 4.21). Compte-tenu des variations observées sur cette phase quasi-stationnaire, il est impossible d'affirmer que les deux formulations biosourcées présentent des comportements divergents.

D'une manière générale, la vitesse tend à décroître au cours de l'évolution de la réaction (> 120 secondes) même lorsque l'exposition au flux est continue et ce jusqu'à atteindre un état de croissance nulle, soit lorsque le réactif est épuisé, soit lorsque l'apport d'énergie dans le système (échauffement) n'est plus assez important pour maintenir la réaction d'intumescence.

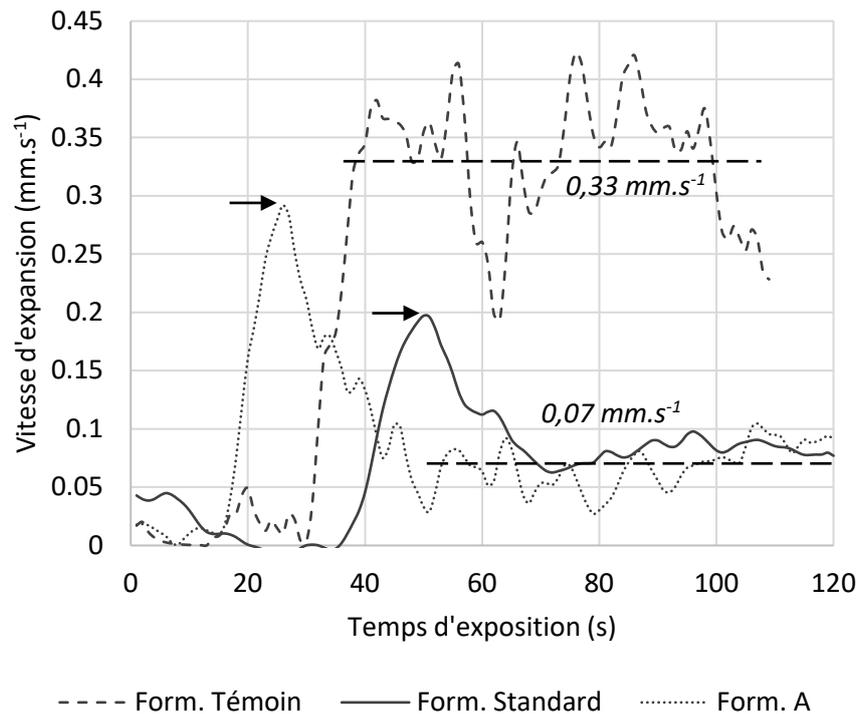


Figure 4.21 : Vitesse de gonflement des trois systèmes les plus performants à l'échelle macroscopique ; 50 kW.m^{-2}

Les données relatives à l'expansion de la couche intumescence étudiées dans cette sous-section fournissent des indications clés pour la description phénoménologique du comportement des systèmes. L'analyse des vitesses d'expansion du char montre une performance plus marquée de la formulation témoin avec une moyenne plus élevée mais nous pouvons toutefois noter l'intérêt de la présence d'un pic de vitesse dans les premières secondes de la réaction dans le cas des formulations standard et A. En effet, un tel comportement peut également présenter un intérêt dans le cadre d'expositions courtes et de forte intensité comme mentionné précédemment lors de l'analyse des temps d'initialisation de la réaction.

L'observation du phénomène à l'échelle macroscopique ne fournit cependant pas d'indications sur le mécanisme réactionnel du développement de la couche intumescence. Il est donc indispensable de s'assurer de la bonne formation d'une structure phosphocarbonée caractéristique des systèmes ternaires intumescents. La spectroscopie IRTF en phase solide peut nous fournir quelques indications sur la nature du char et par extension sur le mécanisme de condensation à l'œuvre.

4.3.3. Formation d'une structure phosphocarbonée : validation expérimentale par spectroscopie infrarouge

L'étude à l'échelle macroscopique sous forme de pastilles a permis de mettre en évidence et d'observer le phénomène d'intumescence par la formation d'une couche expansée. D'un autre côté, l'étude bibliographique a montré que la réaction à la base de ce phénomène est une condensation entre la source de carbone et le précurseur d'acide. Cette réaction mène à la formation d'une structure phosphocarbonée dont certaines bandes caractéristiques sont observables par spectroscopie infrarouge du solide. Leur observation témoigne donc de la présence d'une réaction chimique entre les composants de la formulation.

Une première étude a été menée sur 3 zones issues d'une même pastille de formulation témoin après 15 minutes d'exposition à 50 kW.m^{-2} :

- Poudre intacte : zone sans réaction apparente ;
- Zone de pyrolyse : zone de fusion de la pastille où la formation d'un résidu charbonneux n'est pas encore observable, zone intermédiaire entre la poudre intacte et la couche intumescence évoluée ;
- Couche intumescence (aussi appelée « meringue ») : zone la plus haute de la pastille, couche intumescence noircie ayant réagi par expansion.

Les spectres IRTF en phase solide de ces trois zones sont consignés au sein de la figure 4.22. Leur analyse permet de mettre en évidence l'apparition de raies d'absorption spécifiques de la formation du réseau phosphocarboné recherché. L'apparition de la bande à 1610 cm^{-1} témoigne par exemple de la formation d'un réseau aromatique et correspond à la formation de liaisons $C - C(ar)$. De même, l'implication du polyphosphate d'ammonium dans la formation de composés phosphocarbonés après réaction de l'acide phosphorique libéré est montrée par l'apparition des bandes à 960 cm^{-1} et 1105 cm^{-1} . Ces dernières correspondent respectivement à des signaux de vibration des groupes fonctionnels PO_2 et PO_3 et des signaux d'élongation de liaisons $P - O - C$ [124] [255] (c.f. tableau 2.6 relatifs aux données bibliographiques de bandes d'absorption IRTF ; section 2.6.1).

Le spectre réalisé sur la zone de pyrolyse n'est pas révélateur de réactions intermédiaires et ne semble pas montrer de bandes spécifiques de la formation du réseau phosphocarboné. La bande à 1610 cm^{-1} caractéristique de la formation d'un réseau aromatique semble toutefois s'intensifier ce qui serait concordant avec les observations de Negrell et Ménard [279] concernant les réactions de cyclisation type Diels-Alder évoquée notamment en section 1.2.3 relative aux mécanismes réactionnels des systèmes intumescents.

Enfin, nous pouvons noter que les bandes d'absorption décrites précédemment sont absentes ou de très faible intensité (croix rouges ; figure 4.22) sur le spectre IRTF de la poudre intacte ce qui témoigne de l'apparition de ces fonctions spécifiques lors de l'exposition au flux de chaleur.

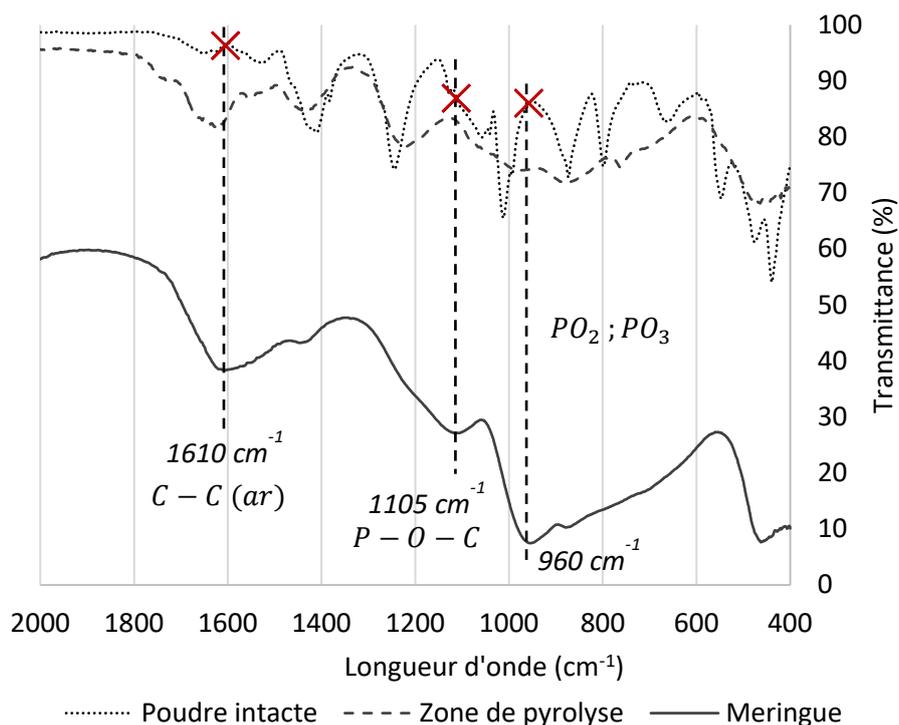


Figure 4.22 : Spectres IRTF en phase solide de différentes zones du système évolué après 15 min d'exposition à 50 kW.m^{-2} ; Formulation témoin

Une seconde étude vise à mettre en évidence la formation d'une structure phosphocarbonée sur les 3 systèmes les plus performants. Une superposition des spectres IRTF en phase solide des couches intumescents est ainsi présentée en figure 4.23. Une forte similarité est constatée entre les trois spectres avec l'apparition de bandes d'absorption caractéristiques des structures recherchées. Les références bibliographiques employées pour l'identification de ces bandes sont consignées au sein du tableau 2.6 en section 2.6.1 de ce manuscrit.

La bande à 1105 cm^{-1} qui correspond à une élongation des liaisons $P - O - C$ est particulièrement recherchée pour mettre en lumière la condensation entre la source de carbone et le précurseur d'acide (c.f section 1.2.3 de l'étude bibliographique). Cette bande présente des intensités similaires sur les trois spectres et est donc un bon indicateur de la réactivité des systèmes évolués. De même, la bande à 1610 cm^{-1} , caractéristique des liaisons $C - C$ aromatiques est de forte intensité sur les trois spectres et indique la formation d'un réseau poly-aromatique (charbonnement). De même, Duquesne et al. [124] indiquent que la large bande observée autour de 2300 cm^{-1} (encadré rouge) correspondrait aux signaux spécifiques de l'acide phosphorique et des fonctions ortho-phosphates liées au sein du réseau poly-aromatique.

Par ailleurs, nous pouvons noter que les spectres IRTF traduisent une faible transmittance dans les longueurs d'ondes spécifiques du rayonnement des flammes d'hydrocarbures. En effet, les gaz abondants pendant la combustion de matière organique comme le CO_2 , le CO et l' H_2O émettent une partie importante de leur rayonnement dans l'infrarouge entre 1800 et 3700 cm^{-1} . Un pic particulièrement important de rayonnement infrarouge est émis à $4,3 \mu\text{m}$ soit 2325 cm^{-1} par le CO_2 . La transmittance du char dans cette zone est comprise entre 60 et 50% pour les trois formulations

étudiées. Le rayonnement caractéristique des flammes étant en partie bloqué, l'échauffement du substrat est théoriquement ralenti. Toutefois, le rayonnement des suies, que l'on peut approximer au rayonnement d'un corps noir, atteint des valeurs maximales entre 6000 et 2500 cm^{-1} avec un maximum à 4000 cm^{-1} (à 1200 K). Ce dernier, non négligeable dans les feux de plus grande échelle, pourrait ainsi constituer un plus fort vecteur d'échauffement du substrat par rayonnement dans l'infrarouge proche ($< 4000 \text{ cm}^{-1}$).

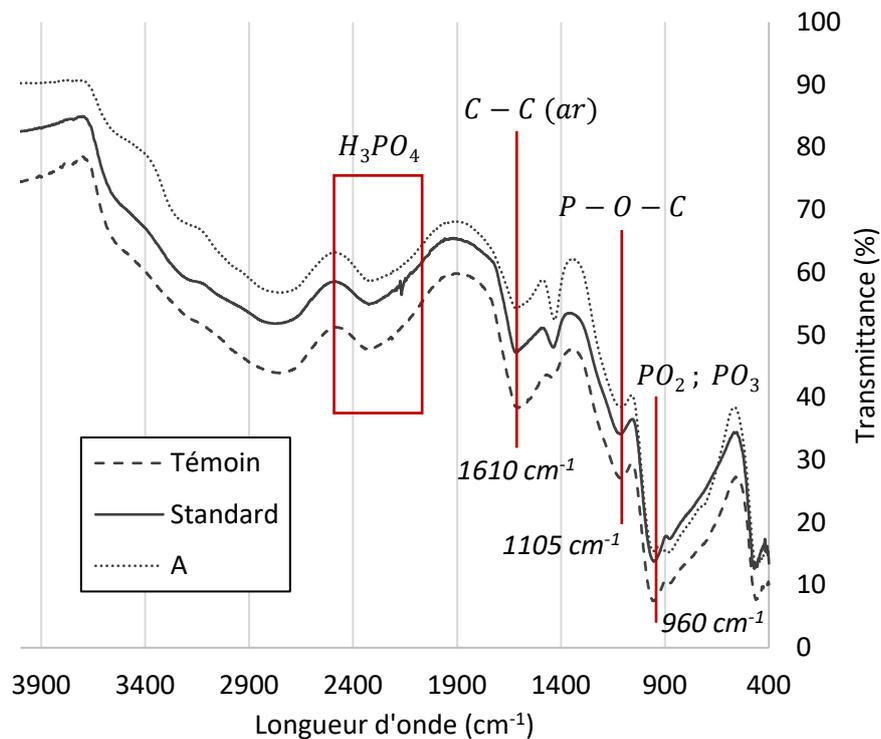


Figure 4.23 : Spectres IRTF en phase solide de couches intumescents formées après 15 min à 50 kW.m^{-2}

La spectroscopie infrarouge en phase solide a permis de mettre en lumière la formation d'un réseau poly-aromatique phosphocarboné par l'observation des bandes caractéristiques en concordance avec les données issues de la bibliographie. Ces résultats sont prometteurs pour la suite de nos travaux visant à intégrer ces formulations dans un revêtement de surface appliqué au bois. Il convient toutefois de noter que des techniques analytiques plus poussées comme la spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) du phosphore (^{31}P) auraient pu fournir des indications plus étoffées sur la structure chimique du char formé [124] [104] [280]. Certaines études mentionnent également l'utilisation de la micro-tomographie par rayons X pour l'observation non destructive de la structure interne du char [113] [112]. Cette dernière montre un fort intérêt notamment pour la description des cavités internes de la couche intumescents par la forme, la taille ou le caractère isotrope ou anisotrope de la structure poreuse. Toutes ces techniques et mesures constituent des perspectives analytiques intéressantes pour le perfectionnement des travaux expérimentaux décrits jusqu'ici.

4.4. Conclusions intermédiaires relatives à la formulation d'un mélange ternaire intumescent à base d'extrait de liège vierge

Ce chapitre a permis en premier lieu de fournir des éléments sur la dégradation thermique à l'échelle matière ainsi que sur les mécanismes de décomposition et d'émission de gaz de pyrolyse des composés standards employés dans nos formulations intumescentes. Un mécanisme réactionnel de décomposition de l'acide gallique a par exemple été proposé. Ces observations ont également permis de confirmer la nature des produits utilisés dans notre étude. Les données de perte de masse obtenues ont, de plus, été employées pour l'étude de la performance de formulations binaires intumescentes à l'échelle thermogravimétrique.

En effet, plusieurs formulations témoins et biosourcées intégrant pour la plupart les différents extraits de liège obtenus lors des travaux exposés dans le chapitre 3 ont été analysées à l'échelle matière. L'analyseur thermogravimétrique a montré un intérêt pour l'analyse de la performance des formulations notamment par comparaison des données expérimentales aux données théoriques (calculées) à l'aide des courbes de perte de masse des composés standard obtenues en début de chapitre. Les formulations ont toutes montré une synergie globale avec une stabilité thermique améliorée par rapport aux données calculées. La comparaison de la performance des formulations a été menée par l'établissement d'un indice de synergie qui a permis de mettre en lumière la meilleure performance des formulations témoin (pentaérythritol), standard (acide gallique) et A (extrait de liège A) comparées aux autres.

L'observation du phénomène d'intumescence demeure toutefois cruciale pour garantir l'intérêt d'un système. C'est pourquoi une campagne d'essais à l'échelle macroscopique sous forme de pastilles a permis de définir, par des mesures physiques d'épaisseur de char notamment, que les formulations témoin, standard et A étaient à nouveau les plus performantes.

Enfin, l'utilisation de la spectroscopie IRTF en phase solide a mis en évidence, pour les 3 formulations les plus performantes, la formation d'un réseau phosphocarboné caractéristique des systèmes intumescents évolués avec une réaction de condensation entre les réactifs (liaisons $P - O - C$).

Tous ces éléments ont mené à la sélection de deux formulations biosourcées prometteuses pour l'intégration dans un revêtement de surface appliqué au matériau bois : la formulation standard et la formulation A. Pour cette dernière, les éléments sont également concordants avec les conclusions intermédiaires du chapitre 3 concernant par exemple la meilleure stabilité thermique de l'extrait A et son potentiel antioxydant plus élevé que les autres extraits entre lesquels, rappelons-le, une corrélation linéaire avait également été observée.

Ce passage à l'échelle supérieure (matériau et pleine échelle) sera l'objet principal du chapitre suivant qui visera à tester ces systèmes dans des conditions normées (calorimètre à cône) et dans des conditions proches d'un incendie réel (plateforme EXPLORII).

Chapitre 5 : Intégration d'extraits de liège vierge dans un revêtement intumescent appliqué au matériau bois : approche multi-échelle

L'intégration des systèmes ternaires intumescents sectionnés, suite aux travaux du chapitre précédent, dans un revêtement de surface constitue l'objectif principal de ce dernier axe d'étude. Pour rappel, la formulation contenant l'extrait A de liège (extrait à l'eau) a montré des propriétés de synergie et de performance intéressantes à l'échelle matière et à l'échelle macroscopique. Elle a ainsi été sélectionnée comme formulation biosourcée pour la suite de l'étude. Les formulations témoin (pentaérythritol) et standard (acide gallique) seront également étudiées. La formulation standard est d'un intérêt tout particulier pour cette étude puisqu'elle doit être représentative d'une forme purifiée de l'extrait de liège A brut. En effet, comme montré en section [3.4.4](#), l'acide gallique est l'unité monomérique la plus représentative d'un extrait purifié riche en composés phénoliques et ellagitanins. Par ailleurs, la nomenclature de nos échantillons peints est rappelée en figure 5.1 ci-dessous (c.f. section [2.8.2](#)).

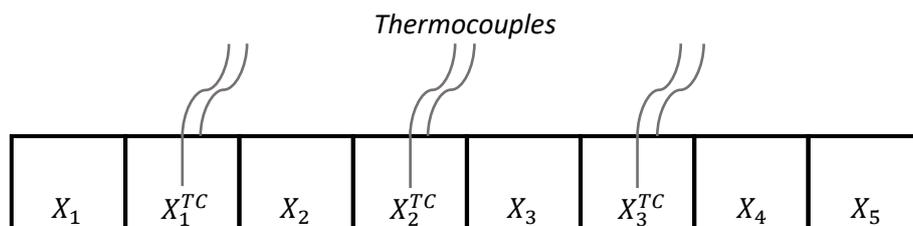


Figure 5.1 : Nomenclature des échantillons peints selon le protocole en section [2.8.2](#) ; X à remplacer par le nom de la peinture.

Ce chapitre s'articule en quatre parties. La première partie visera à caractériser le système substrat – revêtement avant exposition au feu par l'utilisation notamment de techniques de microscopie. La deuxième partie consignera les principaux résultats relatifs à la performance au feu des systèmes à l'échelle matériau par l'emploi du calorimètre à cône et la mise en œuvre de dispositifs expérimentaux plus ou moins proches du cadre normatif lié. Les résultats de cette étude seront cruciaux car ils représentent un des principaux objectifs des travaux de thèse décrits dans ce manuscrit. Une troisième section s'attardera à la caractérisation des systèmes substrat – revêtement évolués (après exposition à l'échelle matériau). Enfin, la dernière partie posera les bases d'une étude innovante de performance de retardateur de flamme pour des conditions d'exposition proches d'un feu de végétation pleinement développé (pleine échelle ou échelle système). Cette étude permettra de repositionner l'intégralité des travaux dans le cadre spécifique des feux aux interfaces forêt-habitat, problématique de premier ordre sur les territoires semi-urbanisés exposés au risque d'incendie en milieu naturel.

Table des matières – Chapitre 5

Table des figures – Chapitre 5	197
Tableaux – Chapitre 5	199
5.1. Caractérisation des systèmes substrat – revêtements avant exposition.....	201
5.1.1. Caractérisation de l'épaisseur de la couche de peinture et analyse de la structure microscopique.....	201
5.1.2. Agencement cristallin et apports de la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MEB – SXDE)	204
5.2. Performances au feu des revêtements intumescents appliqués au bois : étude comparative à l'échelle matériau.....	212
5.2.1. Phénomènes d'inflammation.....	212
5.2.2. Réaction au feu : étude comparative des données calorimétriques	219
5.2.3. Apports de la mesure de température sur la définition de performance d'un système.....	225
5.2.4. Dynamique d'expansion des systèmes intumescents.....	232
5.3. Caractérisation des systèmes substrat – revêtements évolués après exposition	236
5.3.1. Avancée des fronts de pyrolyse et de carbonisation	236
5.3.2. Imagerie des couches intumescentes formées.....	240
5.4. Apports de l'étude à la pleine échelle pour le développement de revêtements intumescents..	244
5.4.1. Description phénoménologique simplifiée	245
5.4.2. Evaluation de la performance des systèmes ignifugés par mesure de température de surface du bois.....	246
5.4.3. Aspect macroscopique des volets après exposition	250
5.5. Conclusions relatives à l'intégration d'extraits de liège dans un revêtement intumescent pour le bois	253

Table des figures – Chapitre 5

Figure 5.1 : Nomenclature des échantillons peints selon le protocole en section 2.8.2 ; X à remplacer par le nom de la peinture.....	195
Figure 5.2 : Imagerie des revêtements observés au MEB ; mode BSE (électrons rétrodiffusés – échelle sur cliché)	203
Figure 5.3 : Micrographes des revêtements S et A comparés à un latex silicaté (revêtement de type microporeux) au MEB ; adapté de Müller et Poth [121].....	204
Figure 5.4 : Cartographies SXDE du phosphore (bleu) sur les 4 revêtements étudiés.....	205
Figure 5.5 : Mode d'analyse SXDE de zone ; zone 2 = revêtement	207
Figure 5.6 : Détails de l'analyse SXDE des structures présentes au sein du revêtement T.....	209
Figure 5.7 : Images MEB des zones d'analyses SXDE pour la caractérisation des microstructures des différents revêtements	211
Figure 5.8 : Photographies du phénomène d'inflammation transitoire sur des échantillons de bois traité ; 50 kW.m ⁻² ; piloté.....	213
Figure 5.9 : Photographies du phénomène d'inflammation temporaire et d'auto-extinction ; échantillon S ₁ ; 50 kW.m ⁻²	214
Figure 5.10 : Observation des PHRR entre 0 et 50 secondes d'exposition à 50 kW.m ⁻²	215
Figure 5.11 : Photographies de l'inflammation soutenue au niveau des zones d'altération de la couche intumescence	217
Figure 5.12 : Corrélation linéaire entre les t_{inf} et les t_{fl} expérimentaux ; 50 kW.m ⁻²	218
Figure 5.13 : Superposition des courbes de HRR moyennées des différents échantillons ; échelle de temps relative à l'inflammation ; 50 kW.m ⁻²	219
Figure 5.14 : Superposition des courbes de HRR moyennées des différents échantillons ; échelle de temps relative au $PHRR_2$ des échantillons ; 50 kW.m ⁻²	221
Figure 5.15 : Indice MCE au cours du temps de résidence des flammes lors de l'exposition des échantillons ; 50 kW.m ⁻² ; piloté	223
Figure 5.16 : Corrélation linéaire entre le temps d'inflammation et la perte de masse adimensionnée avant inflammation	225
Figure 5.17 : Température de surface du bois sous la couche intumescence au cours du temps d'exposition ; relevée à l'aide de thermocouples greffés ; 50 kW.m ⁻² , piloté	226
Figure 5.18 : Température de surface du bois au cours du temps d'exposition ; vue agrandie de la figure 5.17 ; 50 kW.m ⁻² , piloté	227
Figure 5.19 : Température de la face arrière du bois au cours du temps d'exposition ; relevée à l'aide de thermocouples greffés ; 50 kW.m ⁻²	228
Figure 5.20 : Zone d'analyse elliptique sélectionnée pour la mesure par caméra infrarouge.....	229
Figure 5.21 : Température de surface de l'échantillon en fonction du temps d'exposition ; relevée à l'aide de la caméra infrarouge ; 50 kW.m ⁻²	230
Figure 5.22 : Température de surface en fonction du temps d'exposition ; relevée à l'aide de la caméra infrarouge ; vue agrandie de la figure 5.21 ; 50 kW.m ⁻²	231

Figure 5.23 : Epaisseur moyenne de la couche intumescence en fonction du temps d'exposition au flux ; 50 kW.m ⁻²	233
Figure 5.24 : Vitesses de croissance/décroissance des couches intumescences en fonction du temps d'exposition ; 50 kW.m ⁻²	234
Figure 5.25 : Epaisseur moyenne de la couche intumescence ; vue d'ensemble de la figure 5.23	235
Figure 5.26 : Observation en coupe des zones de dégradation du bois ; 50 kW.m ⁻² pendant 15 minutes	236
Figure 5.27 : Photographies d'échantillons coupés en leur centre après 15 min à 50 kW.m ⁻²	237
Figure 5.28 : Avancée moyenne des fronts de carbonisation au sein des échantillons après 15 min d'exposition à 50 kW.m ⁻²	237
Figure 5.29 : Avancée moyenne des fronts de pyrolyse au sein des échantillons après 15 min d'exposition à 50 kW.m ⁻²	239
Figure 5.30 : Micrographes des couches charbonnées après 15 minutes d'exposition à 50 kW.m ⁻² au MEB ; plan transversal.....	241
Figure 5.31 : Concentration en ammoniac dans les fumées au cours de l'exposition des échantillons ; 50 kW.m ⁻²	242
Figure 5.32 : Photographies pour la description phénoménologique d'un essai à la pleine échelle sur la plateforme EXPLORII	246
Figure 5.33 : Mesures de puissance et de température lors d'un essai à la pleine échelle (essai 2) ; plateforme EXPLORII	247
Figure 5.34 : Photographies d'un contact entre la flamme et la façade menant à une inflammation temporaire du volet (essai 3)	248
Figure 5.35 : Ecart observé entre flux totaux et radiatifs entre les positions hautes et basses	250
Figure 5.36 : Photographie d'un volet peint avant exposition.....	250
Figure 5.37 : Photographies des volets et des 4 zones d'études pour les 3 essais	251
Figure 5.38 : Photographies détaillées des 4 zones étudiées après exposition lors de l'essai 3	252

Tableaux – Chapitre 5

Tableau 5.1 : Différentes formulations de peintures étudiées dans nos travaux (rappel section 2.7.1)	201
Tableau 5.2 : Mesures des épaisseurs des couches de revêtement au MEB.....	202
Tableau 5.3 : Pourcentages prédictifs d'abondance des différents éléments (% de noyaux) quantifiables en SXDE selon la formulation de peinture	207
Tableau 5.4 : Résultats expérimentaux d'analyses SXDE de zone sur les différents revêtements (% de noyaux).....	207
Tableau 5.5 : Résultats de l'analyse SXDE des structures du revêtement T ; % de noyaux (c.f. figure 5.6)	210
Tableau 5.6 : Résultats détaillés des analyses SXDE de microstructures des revêtements (résultats revêtement T au sein du tableau 5.5)	211
Tableau 5.7 : Données relatives à l'inflammation soutenue des différents systèmes étudiés.....	217
Tableau 5.8 : Données issues de l'analyse des courbes de HRR pour les différents systèmes étudiés	220
Tableau 5.9 : Données de FIGRA calculées selon l'équation 5.2.....	222
Tableau 5.10 : Données d'efficacité de combustion relative sur la phase de flamme	222
Tableau 5.11 : Données de perte de masse adimensionnée au cours des expérimentations.....	224
Tableau 5.12 : Données moyennes de profondeur et de vitesse d'avancée du front de carbonisation	238
Tableau 5.13 : Données moyennes de profondeur et de vitesse d'avancée du front de pyrolyse (entre – 2,5 et + 2,5 cm).....	239
Tableau 5.14 : Résultats détaillés des 3 essais réalisés à la pleine échelle	249

5.1. Caractérisation des systèmes substrat – revêtements avant exposition

Les peintures formulées selon le protocole décrit en section 2.7 sont appliquées selon le mode opératoire décrit en section 2.8.2 sur des échantillons de bois préalablement conditionnés. Le séchage des peintures est opéré en enceinte climatique comme décrit dans la même section. Le tableau 5.1 ci-après est un rappel des formulations de peinture étudiées dans ce chapitre. Une peinture témoin du commerce est également étudiée : *Teknosafe Flame Guard 2467-10* (Teknos, Finlande) notée TFG. La réaction au feu du liant ayant servi à formuler nos peintures (Synthomer® Emultex™ FR797) appliqué seul est également étudiée ainsi que la réaction au feu de l'APP avec le liant sans source de carbone ni agent gonflant.

Tableau 5.1 : Différentes formulations de peintures étudiées dans nos travaux (rappel section 2.7.1)

	Liant	Source de carbone	Agent gonflant	Source d'acide
Peinture T (Témoin)	Emultex™ FR797	Pentaérythritol	Mélamine	APP 422
Peinture S (Standard)		Acide gallique		
Peinture A (Extrait liège A)		Extrait A de liège		
Peinture APP		-		
Liant FR797			-	
<i>Note : la composition exacte de la peinture commerciale, notée TFG, n'a pas été obtenue du fournisseur mais les fiches de sécurité indiquent la présence de dipentaérythritol (source de carbone) et de polyphosphate d'ammonium (source d'acide) entre autres composants.</i>				

La caractérisation des couches de peinture sèches (≥ 72 h) sur le substrat constitue le premier axe de travail et permet d'apporter des éléments de compréhension sur l'agencement du revêtement, sa rhéologie ainsi que les possibles interactions avec le substrat.

5.1.1. Caractérisation de l'épaisseur de la couche de peinture et analyse de la structure microscopique

L'épaisseur de la couche de revêtement appliquée est le premier indice d'agencement mesuré dans notre étude. Rappelons que pour chaque échantillon la couche de peinture sèche a une masse surfacique de $250 \pm 25 \text{ g.m}^{-2}$. L'épaisseur peut néanmoins varier selon la formulation en fonction de sa masse volumique finale ou de son agencement ou sa pénétration dans le substrat par exemple. Les mesures sont effectuées de manière non destructive directement par observation au microscope électronique à balayage (MEB) selon le protocole décrit en section 2.8.2. Le tableau 5.2 consigne les résultats de cette étude.

Il convient de noter que les revêtements issus de l'application de la peinture APP (liant FR797 + APP uniquement) et du liant FR797 seul n'ont pas été étudiés au MEB car leur intégration à l'étude de réaction au feu s'est faite postérieurement à la campagne d'observation au microscope. De plus, leur composition simplifiée ne présente que peu d'intérêt pour la caractérisation de l'agencement structurel à l'échelle microscopique.

Tableau 5.2 : Mesures des épaisseurs des couches de revêtement au MEB

Peinture	TFG			T			S			A		
Echantillon	TFG ₁	TFG ₂	TFG ₃	T ₁	T ₂	T ₃	S ₁	S ₂	S ₃	A ₁	A ₂	A ₃
Épaisseur moyenne des échantillons (µm)	222	203	222	211	213	204	249	212	232	264	254	272
Épaisseur moyenne \bar{e} (µm)	216 ± 23			209 ± 15			231 ± 21			263 ± 20		
Hétérogénéité h (%)	10,7			7,3			8,9			7,5		
<p><i>Épaisseur moyenne d'un échantillon = 5 mesures sur la ligne de découpe (c.f. section 2.8.2)</i> <i>Épaisseur moyenne \bar{e} = moyenne et écart-type calculés sur l'ensemble des mesures des trois échantillons (soit 15 mesures)</i></p>												

Pour une peinture donnée, l'hétérogénéité notée h est calculée par le calcul de l'écart global à l'aide de l'équation (5.1) suivante :

$$h = 100 \frac{\sigma}{\bar{e}} \quad (5.1)$$

Où σ représente l'écart-type obtenu sur l'ensemble des mesures des trois échantillons et \bar{e} est l'épaisseur moyenne calculée à partir du même ensemble de mesures (c.f. tableau 5.2). Cet indice permet de mieux comparer les mesures d'épaisseur des revêtements entre elles, contrairement à un écart-type simple.

L'analyse des résultats du tableau 5.2 montre des différences significatives d'épaisseur entre les échantillons issus des différentes peintures. Les revêtements TFG et T sont caractérisés par une épaisseur similaire autour de 210 µm. Le revêtement S possède une épaisseur moyenne plus importante avec 231 µm (+ 10 %) suivi du revêtement A avec 263 µm (+ 25 %). Ces différences notables peuvent être expliquées grâce à l'observation en coupe des systèmes substrat – revêtements réalisée au MEB (c.f. figure 5.2). Un paragraphe explicatif sur l'appareillage employé pour cette étude est proposé en section 2.6.2. Sur ces clichés, nous voyons que les revêtements T et TFG, dont les épaisseurs sont similaires et plus faibles que les deux autres (≈ 210 µm), montrent une structure microscopique dense et continue. Par ailleurs, des tirets en pointillés sont placés sur la figure afin de marquer la séparation entre le substrat (bois) et la couche de revêtement, séparation difficilement observable du fait du faible contraste des captures obtenues. En comparaison, les revêtements S et A montrent une épaisseur supérieure (≈ 230 et 260 µm respectivement) et une structure microscopique globale plus poreuse avec toutefois des tailles de pores différentes.

L'échantillon S possède, par exemple, de nombreuses cavités signalées par des flèches noires en figure 5.2. De plus, une porosité plus fine de la matrice est observée notamment dans la zone marquée d'un cercle (tirets noirs pontillés) avec un aspect moins dense que sur les clichés des revêtements TFG et T. Cette observation est encore plus marquée sur le revêtement A qui montre l'apparition de grandes cavités lors de l'application de la peinture. Ces dernières, marquées de flèches blanches atteignent une taille de rayon de près de 100 microns pour les plus grosses contre 30 à 50 microns pour celles observées au sein du revêtement S. Le phénomène, très marqué, n'est usuellement pas recherché lors de la formulation d'une peinture. Il est par exemple courant d'avoir recours à des agents anti-mousse (polysiloxanes et nanoparticules hydrophobes notamment) pour contrer ce phénomène [120] [121]. L'utilisation de tels additifs a été investiguée au cours des travaux préliminaires sur la formulation des peintures et s'est traduite, dans la plupart des cas, par la suppression de l'effet expansif du système intumescent incorporé. Leur utilisation n'a donc pas été envisagée dans les formulations finales. Par

ailleurs, le traitement des peintures sous vide poussé (dessiccateur) a été investigué. Cette technique permet de dissiper les émulsions ou les bulles de gaz incorporées par différentiel de pression. Son emploi a cependant été entravé car était à l'origine d'une diminution de la dispersion voire d'un dépôt des charges pour les peintures S et A. Un passage supplémentaire au disperseur était ainsi nécessaire ce qui pouvait causer à nouveau l'incorporation de bulles d'air. La microémulsion constatée au microscope électronique ne constituant pas un frein pour l'application et la fixation du revêtement sur le substrat, cette dernière n'a donc pas fait l'objet d'un traitement spécifique pour la phase de développement de peinture présentée dans ce chapitre. Toutefois, comme mentionné en section 2.7.2, un temps de repos de 24 h a été respecté entre la dispersion et l'application des peintures (avec homogénéisation préalable par agitation manuelle à l'aide d'une spatule) afin de favoriser la dissipation de l'émulsion. Aucun phénomène de dépôt des charges significatif n'a été observé dans ce laps de temps de 24 h.

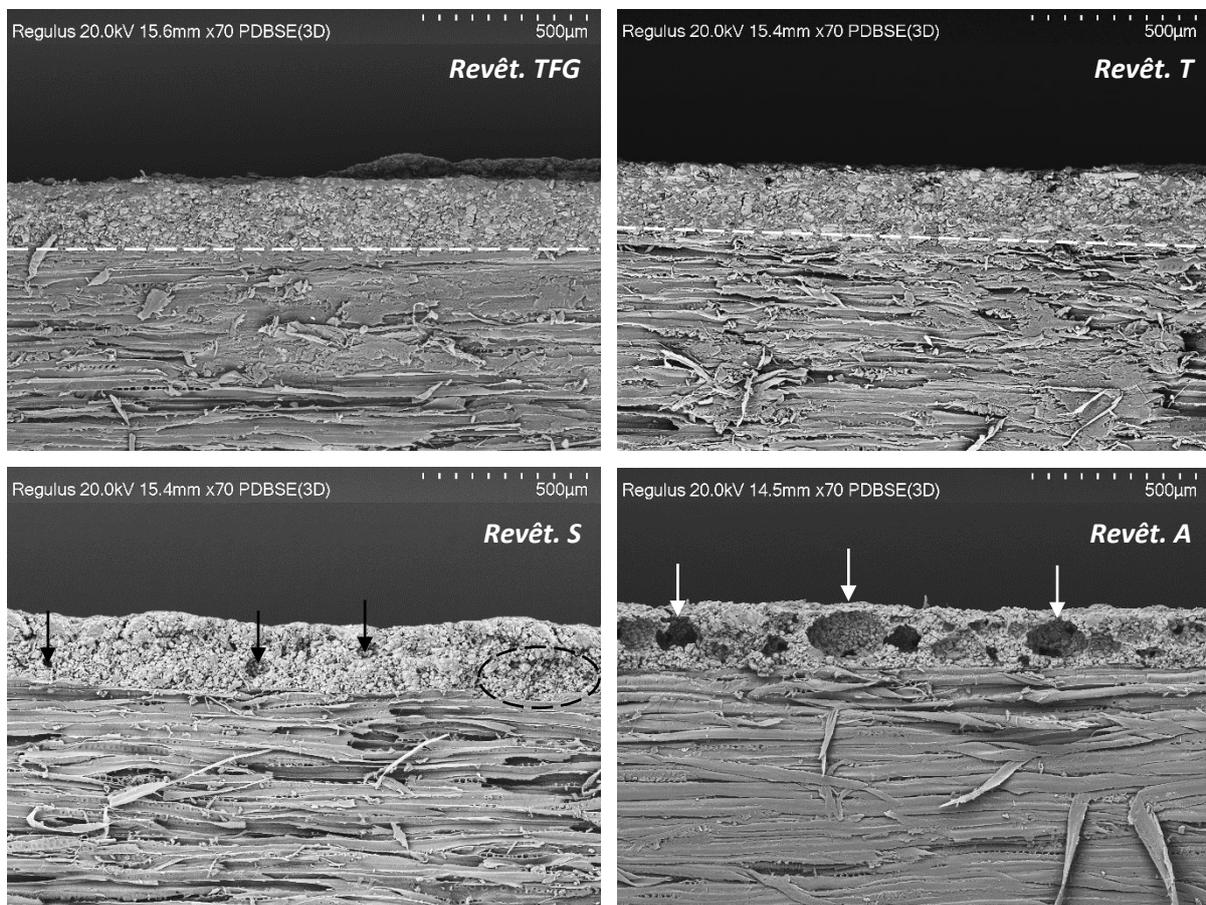


Figure 5.2 : Imagerie des revêtements observés au MEB ; mode BSE (électrons rétrodiffusés – échelle sur cliché)

La porosité marquée des systèmes S et A, montrée par l'observation microscopique, engendre une diminution de la masse volumique globale du système par l'inclusion d'air ce qui a pour conséquence d'augmenter significativement l'épaisseur du revêtement sec à masse surfacique égale. Les structures observées dans le cas de ces deux revêtements S et A peuvent par ailleurs s'apparenter aux structures des revêtements de surface microporeux silicatés comme exposé en figure 5.3 adaptée des écrits de Müller et Poth [121].

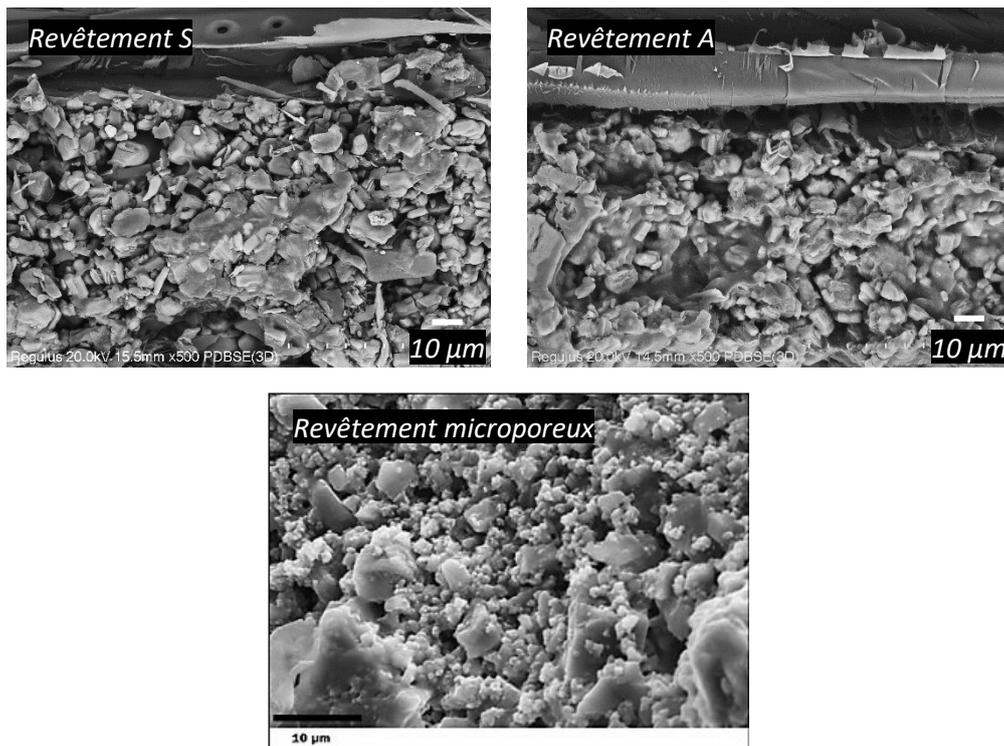


Figure 5.3 : Micrographes des revêtements S et A comparés à un latex silicaté (revêtement de type microporeux) au MEB ; adapté de Müller et Poth [121]

Concernant les mesures d'hétérogénéité h définies par l'équation (5.1), les 4 systèmes montrent des résultats similaires avec des écarts à la moyenne déterminés entre 7,3 et 10,7 %. Ces valeurs ne semblent pas significativement différentes entre elles et témoignent d'une bonne homogénéité des couches de revêtement formées pour les 4 systèmes sur l'ensemble des mesures réalisées. Cette homogénéité est également constatée sur les clichés en figure 5.2. Notons toutefois que les mesures d'épaisseur de revêtement ont été faites sur une même coupe en ligne droite selon le protocole défini en section 2.8.2 ce qui nous permet d'émettre l'hypothèse d'une bonne homogénéité sans l'observer expérimentalement *stricto sensu*.

5.1.2. Agencement cristallin et apports de la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MEB – SXDE)

Une étude plus approfondie de l'agencement cristallin des 4 systèmes décrits précédemment a été menée par microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MEB – SXDE). Ce travail a été réalisé en premier lieu pour évaluer l'interaction entre le substrat et les peintures (pénétration ou diffusion dans le bois par exemple). Le SXDE est souvent utilisé en conjonction avec le MEB et permet l'analyse élémentaire de l'échantillon. Lorsque le faisceau d'électrons du MEB frappe l'échantillon, il excite les atomes en surface, les amenant à émettre des rayons X de longueurs d'onde caractéristiques. L'analyse de ces rayons X permet d'identifier les éléments chimiques en les reliant à leur spectre d'émission atomique suivant la loi de Moseley.

Il convient de noter que l'analyseur SXDE opère dans des conditions optimales lorsque l'échantillon analysé est plan et homogène. Les couches de revêtement étudiées ne répondent pas à ces critères. L'analyseur SXDE peut donc, dans notre cas spécifique, présenter des faiblesses (intensité du signal, justesse) mais il demeure un outil de choix pour la caractérisation du revêtement sec à l'échelle microscopique. Hamed et El Hadidi [281] ont par exemple mené des travaux sur l'utilisation du couplage MEB – SXDE afin d'évaluer la pénétration de peintures dans le bois lors de l'application.

Apports de la cartographie de SXDE pour évaluer l'interaction substrat – revêtement

Lors de la capture d'un cliché, une cartographie des principaux atomes détectés peut être réalisée afin d'observer la répartition des éléments dans le plan de l'épaisseur de l'échantillon. Dans notre étude le phosphore est le principal élément discriminant pouvant traduire une diffusion de la peinture dans le substrat. C'est en effet le seul atome présent dans les revêtements sous forme de polyphosphate d'ammonium mais absent (ou présent à l'état de traces uniquement) dans le bois. Les résultats des cartographies de l'élément phosphore sur les 4 systèmes sont consignés en figure 5.4.

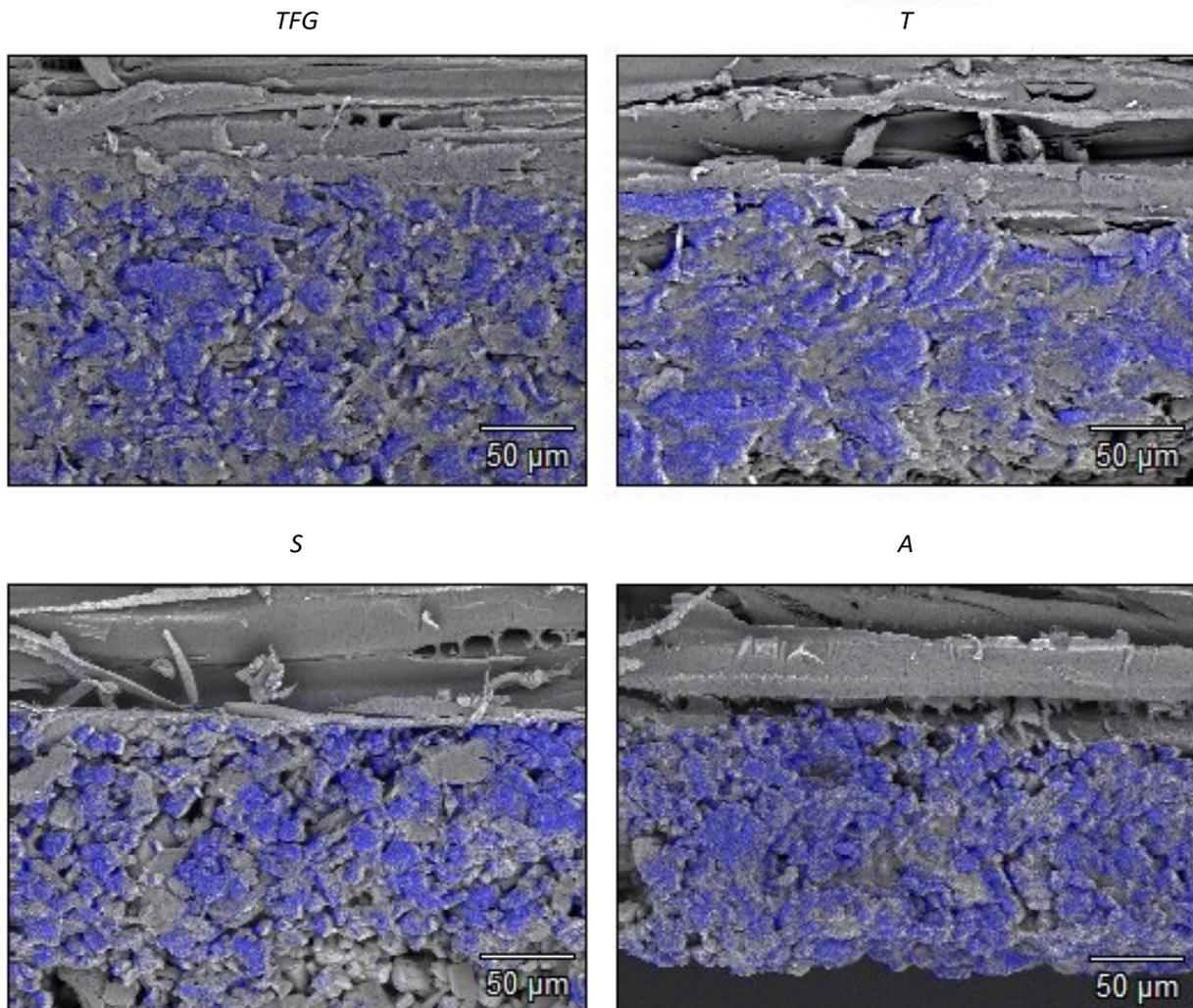


Figure 5.4 : Cartographies SXDE du phosphore (bleu) sur les 4 revêtements étudiés

La frontière entre le bois et le revêtement est clairement identifiable et nette sur les 4 clichés. Le phosphore (coloration bleue) semble être uniquement contenu dans le revêtement ce qui constitue un indicateur pour affirmer qu'aucune diffusion de la peinture dans le bois n'est observée. La diffusion n'est pas un caractère recherché dans le cas de l'application d'un revêtement intumescent car elle peut entraîner une dispersion des réactifs et un abaissement de la performance du système [282].

Par ailleurs, nous remarquons une répartition hétérogène du phosphore dans le revêtement avec des zones de densité plus ou moins forte grâce à l'intensité de la coloration. Cette observation est concordante avec le mode de formulation des peintures. En effet, lors de la dispersion, les charges (dont le polyphosphate d'ammonium) sont incorporées dans le solvant sous forme de poudre ou cristaux de granulométrie définie. La dispersion de ces charges implique une mise en suspension de ces particules non altérées dans le mélange liant – solvant et il est donc cohérent de retrouver cette granulométrie au sein de la matrice du revêtement sec. Fay et al. [283] dans leur caractérisation par MEB-SXDE de revêtements *antifouling* formulés par dispersion relèvent un agencement hétérogène similaire des composants de leurs systèmes. Une analyse plus approfondie des cristaux retrouvés au sein de la matrice des différents revêtements est proposée afin de fournir des informations plus poussées sur la répartition des composants de la formulation.

Analyse des rapports d'abondance par SXDE de zone

Lors de l'analyse SXDE, une zone d'impact du faisceau d'excitation peut être sélectionnée afin de restreindre la zone d'analyse. La sélection d'une zone sur le revêtement dans sa globalité peut ainsi nous renseigner sur sa composition par calculs des rapports atomiques. Il convient de rappeler toutefois que la SXDE n'est pas une méthode dite quantitative, mais les informations d'abondance qu'elle produit (en % de masse ou de noyaux) peuvent constituer un indicateur intéressant si la zone d'analyse est assez représentative. Les abondances calculées par le détecteur sont cependant tributaires de la géométrie de la surface de l'échantillon qui peut favoriser ou non le renvoi du rayonnement vers le détecteur (agencement amorphe ou cristallin par exemple) mais également par la nature chimique même de l'élément détecté [284].

Pour les 4 revêtements étudiés, des zones d'analyse par SXDE sont sélectionnées comme indiqué en figure 5.5 et le spectre d'abondance résultant est exprimé en nombre de « coups » n en fonction de l'intensité du rayonnement électromagnétique émis en keV. Les pics sont intégrés et exprimés, dans notre cas, en % d'atomes (de noyaux) basé sur le nombre total de « coups » détectés. Il est à noter que la réponse des éléments en SXDE n'est pas homogène et linéaire. L'intensité des pics n'est pas proportionnelle à la concentration de l'élément correspondant. Un facteur de correction prédéterminé par l'appareil est ainsi appliqué pour chaque élément détecté. Le pic du phosphore qui semble par exemple plus intense que les autres en figure 5.5 est corrigé dans les résultats expérimentaux rapportés au sein du tableau 5.3 avec une abondance minoritaire en nombre de noyaux.

Parallèlement, les pourcentages d'atomes prédictifs attendus dans nos formulations sont calculés en tenant compte des proportions des composés dans le revêtement sec et de leurs formules chimiques comme présenté plus en détail en annexe F. Ces résultats sont consignés dans le tableau 5.3 ci-dessous. Pour le revêtement A, l'acide gallique a été considéré comme source de carbone pour calculer le pourcentage prédictif afin de représenter au mieux et de manière simplifiée l'extrait de liège vierge A riche en composés phénoliques.

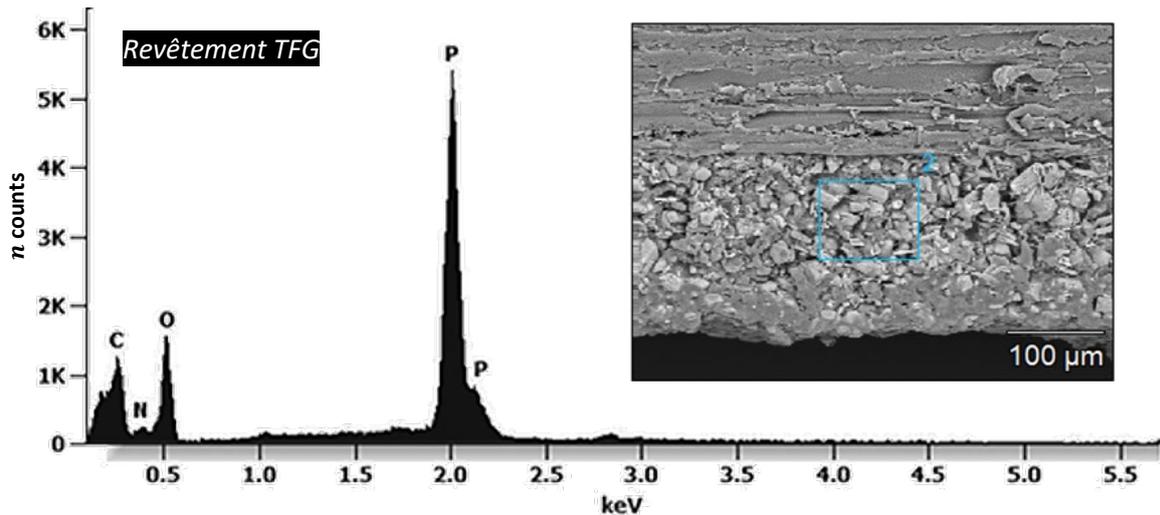


Figure 5.5 : Mode d'analyse SXDE de zone ; zone 2 = revêtement

Tableau 5.3 : Pourcentages prédictifs d'abondance des différents éléments (% de noyaux) quantifiables en SXDE selon la formulation de peinture

Élément (%)	C	N	O	P
Revêt. T	42,8	16,9	33,7	6,6
Revêt. S	43,3	16,7	33,4	6,6
Revêt. A				

Les résultats expérimentaux issus des analyses réalisées sur le modèle de celle présentée en figure 5.5 sont consignés dans le tableau 5.4. Ces données ont été comparées aux pourcentages prédictifs attendus du tableau 5.3 (lignes mentionnées « écart » ; tableau 5.4). Il est important de noter que ces pourcentages obtenus découlent du signal parvenu jusqu'au détecteur et sont donc influencés par les différents phénomènes à la source des incertitudes évoquées plus haut.

Tableau 5.4 : Résultats expérimentaux d'analyses SXDE de zone sur les différents revêtements (% de noyaux)

Élément (%)		C	N	O	P
Echantillon	TFG ₁	36,2	6,2	42,2	15,5
	T ₂	34,4	14,2	37,8	13,6
	Ecart	- 8,4	- 2,7	+ 4,1	+ 7
	S ₂	35,5	15,2	37,5	11,8
	Ecart	- 7,8	- 1,5	+ 4,1	+ 5,2
	A ₂	32,1	15,6	39,1	13,2
	Ecart	- 11,2	- 1,1	+ 5,7	+ 6,6
	Moyenne des abondances	34 ± 1,7	15 ± 0,7	38,1 ± 0,9	12,9 ± 0,9
	Moyenne des écarts	- 9,1 ± 1,8	- 1,7 ± 0,8	+ 4,6 ± 0,9	+ 6,3 ± 0,9

Les résultats montrent une homogénéité marquée dans la composition atomique détectée des 4 revêtements, y compris le revêtement commercial TFG dont la composition exacte n'est pas connue mais dont nous savons qu'il intègre à *minima* du polyphosphate d'ammonium et du dipentaérythritol (c.f. tableau 5.1). Nous ne pouvons pas affirmer que les abondances relevées soient significativement différentes compte-tenu de l'incertitude liée à la méthode. Ces pourcentages moyens des noyaux sont d'environ 34 % de carbone, 15 % d'azote, 38 % d'oxygène et 13 % de phosphore. Seul l'échantillon TFG montre une abondance en azote significativement plus faible autour de 6 %.

Les écarts constatés entre les données expérimentales et les résultats attendus sont assez marqués pour les éléments C, O et P avec des valeurs similaires pour les trois systèmes formulés et situées autour de - 9 %, + 5 % et + 6 %, respectivement. L'azote montre toutefois une abondance relativement juste par rapport à la prédiction dans les 3 cas T, S et A. Le cas du phosphore est tout à fait parlant, son abondance mesurée est similaire sur les 4 revêtements. Or, la détection de 13 % de phosphore en nombre de noyaux correspondrait à un taux d'incorporation en APP de près de 70 % en masse dans le revêtement sec ce qui n'est pas le cas dans nos formulations qui sont plus proches des 40 %. Nous pouvons donc affirmer, dans le cas des peintures formulées au laboratoire, que les écarts observés sont dus à une surestimation du taux de phosphore et que cette dernière est proche d'un facteur 2. Toutefois, le pourcentage de détection du phosphore indique qu'il n'existe pas de différences significatives d'abondance entre les peintures, y-compris la peinture TFG issue du commerce, ce qui témoigne d'un taux d'incorporation en APP homogène entre les formulations malgré la surestimation constatée.

Par ailleurs, l'élément azote est présent uniquement dans le polyphosphate d'ammonium et la mélamine. La justesse observée lors de la comparaison des résultats expérimentaux face aux résultats prédictifs permet de corroborer l'hypothèse de la surestimation du phosphore. Si les écarts observés dans les mesures d'abondances du phosphore étaient dus à une erreur dans le taux d'incorporation d'APP, un écart positif aurait également été observé dans les taux d'azote, ce qui n'est pas le cas.

Les résultats des éléments C et O ne permettent pas d'avancer de conclusions supplémentaires. L'oxygène montre toutefois une surestimation de son abondance similaire au phosphore (+ 5 %) et le carbone est sous-estimé probablement par répercussion de la surestimation des autres éléments.

Nous pouvons noter que la surestimation marquée du phosphore pourrait être due à l'agencement cristallin de l'APP qui peut avoir un effet sur la diffusion du rayonnement électromagnétique vers le détecteur SXDE. Plusieurs études mentionnent en effet l'impact de la géométrie des échantillons sur la précision des résultats de quantification par SXDE [285] [286] [287]. Gauvin [285] avance par exemple qu'une quantification juste des éléments d'un échantillon nécessite une structure plane et homogène ce qui avait déjà été rappelé en introduction de cette sous-section. Une analyse poussée des structures cristallines incluses dans la matrice du revêtement est ainsi proposée afin d'apporter des éléments de réponse à cette hypothèse.

Analyse SXDE des structures cristallines incluses

Lors de l'observation poussée des formulations T, S et A, trois principales structures composant les revêtements sont observées. Le cas détaillé du revêtement T, particulièrement parlant, est exposé en figure 5.6. Deux types de cristaux sont différenciables par leurs colorations grises et blanches respectives (zones 1 et 3 ; figure 5.6). Ces cristaux sont inclus dans une matrice amorphe de couleur grise, observable notamment en zone 2 sur la figure 5.6. Les analyses SXDE de ces structures, dont les résultats sont consignés au sein du tableau 5.5, fournissent des éléments clés pour leur identification.

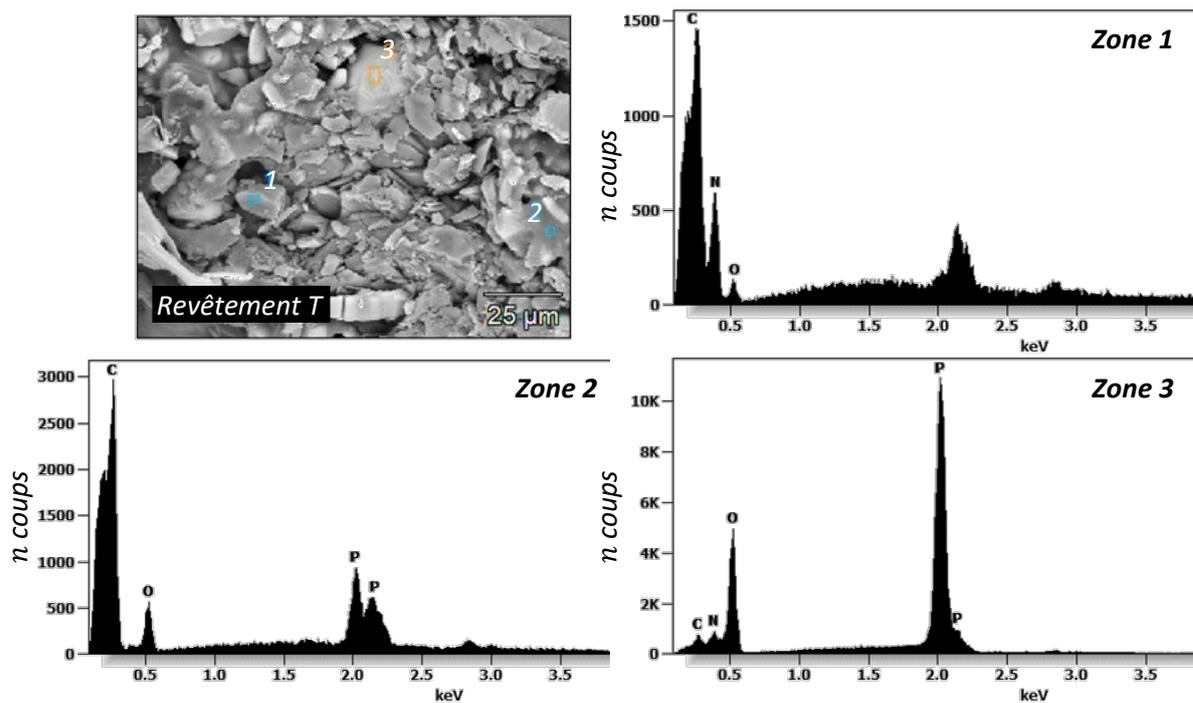


Figure 5.6 : Détails de l'analyse SXDE des structures présentes au sein du revêtement T.

L'analyse de la zone 1 n'a pas permis de détecter la présence de phosphore ce qui indique l'absence d'APP dans cette zone. L'abondance en azote est toutefois très marquée avec près de 50 % des noyaux détectés. Cette observation permet d'avancer que les cristaux gris observés dans la matrice et correspondant à cette zone d'analyse pourraient être constitués en majorité de mélamine de formule brute $C_3H_6N_6$. L'hydrogène n'étant pas observé en SXDE, le signal prédictif d'un cristal de mélamine pur donnerait des abondances respectives en C et N de 33 et 66 %. La détection d'oxygène indique toutefois la présence d'impuretés autour du cristal de mélamine que l'on pourrait attribuer à la matrice amorphe observée autour de la zone 2 ou à la présence de source de carbone (riche en oxygène) notamment.

La zone 2 montre un taux de détection nul de l'azote et très faible du phosphore ce qui indique l'absence (ou présence à l'état de traces) d'APP et de mélamine dans cette zone. Les rapports d'abondance observés entre les éléments C et O (70 et 25 % respectivement) pourraient indiquer que cette matrice est composée exclusivement de liant vinylique *Emultex™ FR797* de type VA-VeoVA dont la formule brute estimée est $C_8H_{14}O_2$ ce qui donne des abondances prédictives respectives en C et O de 80 et 20 %. Cette hypothèse est corroborée également par l'aspect de la structure amorphe grise qui semble constituer une matrice de fixation des cristaux décrits précédemment (c.f. image en figure 5.6).

Enfin, les cristaux blancs observés notamment en zone 3 montrent une forte détection de phosphore avec plus de 15 % d'abondance relative en nombre de noyaux ce qui indique la présence quasi-exclusive d'APP cristallin dans cette zone. En effet, un cristal d'APP pur de formule brute $[NH_4PO_3]_n$ contiendrait 20 % d'azote, 60 % d'oxygène et 20 % de phosphore en nombre de noyaux détectés. Par ailleurs, les rapports entre les abondances des noyaux N, O et P observées dans cette zone sont cohérents avec ces valeurs. Comme pour les cristaux de mélamine en zone 1, la détection de carbone à hauteur de 13 % peut indiquer la présence de matrice amorphe (structure observée en zone 2) autour du cristal analysé.

Tableau 5.5 : Résultats de l'analyse SXDE des structures du revêtement T ; % de noyaux (c.f. figure 5.6)

Élément (%)	Microstructures	C	N	O	P
Zone 1	<i>Cristaux gris</i>	39,4	48,6	12,1	<i>n.d</i>
Zone 2	<i>Matrice amorphe</i>	70,3	<i>n.d</i>	26,8	2,9
Zone 3	<i>Cristaux blancs</i>	12,8	16,8	55,1	15,4

Cette étude donne des indications clés sur l'agencement microscopique des revêtements formulés au laboratoire. Nous observons une structure globale hétérogène intrinsèque à la formulation par dispersion de charges dans un mélange liant – solvant. L'analyse SXDE a mis en lumière la présence de 3 microstructures caractéristiques ayant été identifiées :

- Cristaux de mélamine (couleur grise) ;
- Matrice amorphe constituée exclusivement du liant vinylique VA-VeoVA FR797 ;
- Cristaux de polyphosphate d'ammonium (couleur blanche).

Une incertitude demeure autour de la répartition de la source de carbone au sein du revêtement. Dans le cas de la formulation T, le pentaérythritol de formule brute $C_5H_{12}O_4$ ne montre pas de signaux spécifiques et il est impossible de conclure sur son agencement. Il est tout à fait envisageable que des cristaux de pentaérythritol soient inclus dans la matrice amorphe et soient plus difficilement observables que les autres. Des structures plus petites sont par ailleurs observables sur la capture en figure 5.6 mais leur faible taille constitue un frein pour l'analyse SXDE.

Les résultats de cette étude sur les autres revêtements formulés en laboratoire, S et A, ont permis l'observation de structures identiques et de rapports d'abondance similaires à ceux décrits précédemment pour le revêtement T. L'incertitude sur la répartition de la source de carbone est également notée pour ces deux revêtements bien que dans le cas du revêtement S, l'abondance en oxygène plus élevée dans la zone du cristal gris puissent traduire la présence de ce dernier dans cette zone. Concernant le revêtement TFG, seuls les cristaux d'APP et la matrice amorphe sont observés. L'absence de mélamine lors de l'observation des microstructures est cohérente avec l'abondance en azote inférieure relevée lors de la comparaison des analyses de zone sur les différents revêtements. Nous pouvons ainsi avancer l'hypothèse que cette peinture commerciale n'intégrerait pas d'agent gonflant azoté de microstructure cristalline similaire à la mélamine. De plus, l'analyse de la matrice amorphe montre des taux d'abondance en carbone et en oxygène différents que dans le cas des revêtements S et A pouvant traduire l'utilisation d'un liant de nature chimique différente ou l'agglomération de la source de carbone commerciale (dipentaérythritol) dans ce même liant.

Les zones d'analyse des microstructures des revêtements TFG, S et A sont présentées au sein de la figure 5.7. Par ailleurs, les résultats détaillés des analyses SXDE sont présentés dans le tableau 5.6. Nous pouvons noter deux points essentiels (c.f. encadrés rouges ; tableau 5.6) que sont l'absence d'azote (qui traduit l'absence de mélamine et d'APP) dans la matrice amorphe ainsi que l'absence ou la présence sous forme de traces uniquement du phosphore (qui traduit une absence d'APP) dans les cristaux gris et la matrice amorphe. Ces observations viennent corroborer les conclusions de l'analyse des microstructures des différents revêtements et permettent de montrer une similarité dans les agencements observés à l'échelle du MEB.

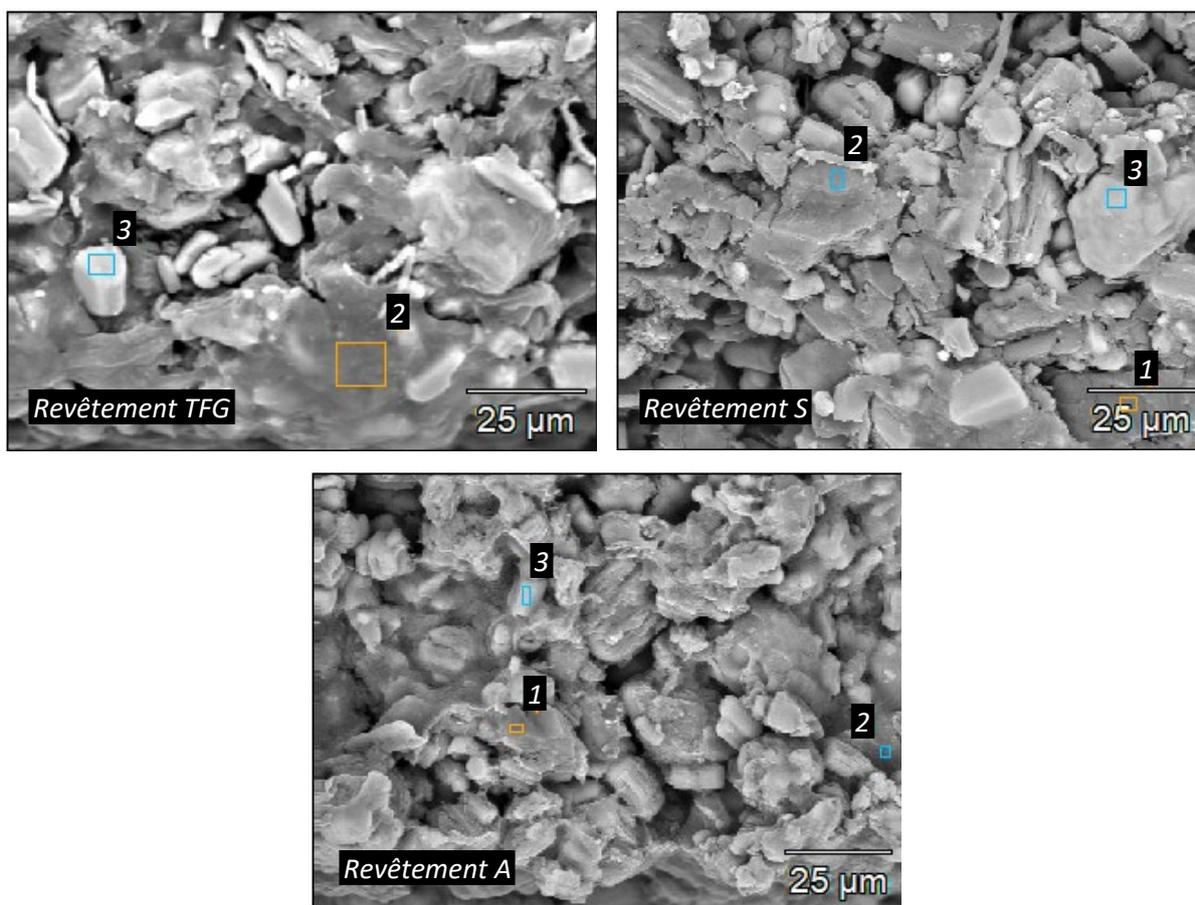


Figure 5.7 : Images MEB des zones d'analyses SXDE pour la caractérisation des microstructures des différents revêtements

Tableau 5.6 : Résultats détaillés des analyses SXDE de microstructures des revêtements (résultats revêtement T au sein du tableau 5.5)

Microstructure	Revêtement	C	N	O	P
Cristaux gris	S	36,4	33,9	29,7	n.d
	A	40	53,3	5,1	1,6
Matrice amorphe	TFG	72,3	n.d	23,6	4,2
	S	51,7	n.d	48,3	n.d
	A	56,5	n.d	40,9	2,6
Cristaux blancs	TFG	14,9	17,6	51	16,6
	S	13,7	15,1	55	16,2
	A	16,7	12,8	53,9	16,4

5.2. Performances au feu des revêtements intumescents appliqués au bois : étude comparative à l'échelle matériau

La dynamique de dégradation du bois exposé à une source de chaleur, décrite notamment au sein de la section 1.1.5 de la revue de littérature, est significativement modifiée lors de l'application d'un revêtement. Dans le cas de systèmes intumescents, les différentes étapes de dégradation du bois sont altérées ou retardées par la formation d'une couche de protection isolant le substrat de la source de chaleur. Cette section a pour but d'évaluer les modifications du comportement au feu des échantillons par l'application de peintures intumescentes et de comparer, par différents indicateurs, l'efficacité des différentes formulations étudiées (c.f. nomenclature en début de section 5.1) parmi lesquelles 2 formulations intégrant une source de carbone biosourcée (S et A).

L'étude de la performance au feu des revêtements intumescents caractérisés dans la sous-section précédente constitue un axe important pour évaluer leur potentiel en tant que systèmes retardateurs de flammes. Le substrat employé à ces fins est du sapin (*Abies alba* Mill.) conditionné (c.f. section 2.8.1) et sur lequel les différentes peintures ont été appliquées selon le protocole décrit dans la section 2.8.2. Le calorimètre à cône, également décrit en section 2.5.1, est le banc d'essai privilégié dans cette partie de l'étude afin de comparer le comportement des différents échantillons à l'échelle matériau. Deux protocoles expérimentaux sont mis en œuvre (c.f. section 2.8.3) afin d'évaluer les paramètres clés pour la caractérisation de leur performance face au feu. Les données issues du protocole non-intrusif (échantillons notés X_n) sont employées pour l'étude de la réaction au feu et des phénomènes d'inflammation. Les données du protocole intrusif (échantillons notés X_n^{TC}) sont employées pour évaluer l'apport des mesures de température. Par ailleurs, les essais décrits sont à *minima* tripliqués pour chaque revêtement testé et chaque protocole.

5.2.1. Phénomènes d'inflammation

L'inflammation, définie en section 1.5.5 de l'étude bibliographique, marque le début de la réaction de combustion en phase gazeuse. La propension d'un matériau à s'enflammer définit son allumabilité (c.f. tableau 1.2 ; section 1.2.1). Dans le cas d'expérimentations pilotées (allumeur piézoélectrique) à 50 kW.m^{-2} , identiques à nos essais, l'inflammation du bois survient rapidement et de manière répétable lorsque les conditions optimales de température et de concentration des gaz de pyrolyse dégagés sont atteintes. Comme défini en section 1.2.1, il est possible d'agir sur deux paramètres pour réduire l'allumabilité d'un combustible : augmenter le flux critique d'inflammation (\dot{q}_{cr}'') ou retarder le temps et la température auxquels survient l'inflammation (t_{inf} ; T_{inf}). Les revêtements intumescents permettent d'agir principalement sur le second paramètre en entravant l'installation de la flamme sur le substrat par le développement de la couche expansive. Cette section vise ainsi à exposer et définir les différents phénomènes d'inflammation observés lors de la campagne d'essais au calorimètre à cône.

Phénomène d'inflammation transitoire (ou *flashing*) sur la surface de l'échantillon

Dans les premières secondes (entre $t = 15$ et 25 s) d'exposition des échantillons de bois traités par un RF intumescent à un flux de chaleur de 50 kW.m^{-2} , un phénomène d'inflammation transitoire, ou *flashing*, défini par exemple dans les travaux de Shields et al. [288] peut être observé. Ce dernier est

caractérisé par une inflammation transitoire et sporadique des gaz de pyrolyse émis par le système substrat – revêtement. Ces gaz peuvent à la fois être issus des premières réactions de dégradation du bois lors de son échauffement mais également de la dégradation du traitement de surface lui-même et notamment du liant employé lors de la formulation (liant vinylique *FR797* dans notre cas). Lors du *flashing*, le transfert de la flamme depuis la source d'allumage (allumeur piézoélectrique) vers la surface de l'échantillon est entravé causant une auto-extinction quasi-immédiate de la flamme. Deux phénomènes peuvent être à l'origine de l'auto-extinction :

- Le dégagement de gaz inertes lors de la réaction d'intumescence du système ternaire (dégradation de l'agent gonflant et libération d'eau par la réaction de condensation) ;
- L'initialisation simultanée du développement de la couche intumescence pouvant entraver le dégagement de gaz de pyrolyse inflammables par le substrat.

Les photographies en figure 5.8 ci-dessous permettent de visualiser ce phénomène dans le cas de l'échantillon *TFG₃*. Dans cet exemple, une inflammation transitoire des gaz de pyrolyse (< 1 seconde) est observée à $t = 14$ s. L'inflammation d'une partie des gaz survient au niveau de l'allumeur piézoélectrique (flèche noire en figure 5.8). Cette flamme peut dans certains cas se propager dans le panache de fumées (représenté par des traits pointillés blancs en figure 5.8) et causer l'inflammation d'une partie du mélange gazeux jusqu'à la surface de l'échantillon comme observé sur les images 2 à 5. Cependant, du fait du développement simultané de la couche intumescence, l'inflammation est entravée et la flamme s'éteint rapidement (images 6 à 9). La *flashing* peut survenir plusieurs fois sans que la flamme ne parvienne à s'installer effectivement sur la surface de l'échantillon et causer une inflammation soutenue. Lorsque le système intumescent est développé sur toute la surface du spécimen, généralement au bout de 20 à 25 secondes d'exposition, le dégagement de gaz de pyrolyse est ralenti et le système s'éloigne de cet état critique pour une durée variable sans combustion gazeuse observée.



Figure 5.8 : Photographies du phénomène d'inflammation transitoire sur des échantillons de bois traité ; 50 kW.m^{-2} ; piloté

Le *flashing* étant un phénomène exothermique de combustion des gaz de pyrolyse, un pic de dégagement de chaleur ($< 20 \text{ kW.m}^{-2}$) peut parfois être observé sans pour autant traduire une inflammation soutenue de l'échantillon. L'observation d'inflammations transitoires similaires lors de l'étude de systèmes RF a été rapportée notamment dans les travaux de Hansen-Bruhn et Hull [111] ainsi que dans ceux de Schartel et Hull [72]. Nous pouvons noter que ce phénomène ne peut pas être considéré comme une inflammation car il ne répond pas aux prérequis définis par la norme ISO 5660-1 [66] relative aux essais au calorimètre à cône. En effet, selon la définition 3.12, l'inflammation soutenue est définie par l'existence d'une flamme sur la surface de l'échantillon pour une durée supérieure à 4 secondes. L'inflammation transitoire demeure un phénomène aléatoire dans les résultats expérimentaux et est souvent tributaire d'une relation d'équilibre entre la dégradation du substrat, la vitesse de dégagement de gaz de pyrolyse ainsi que la dynamique de développement de la couche intumescente. Par ailleurs, l'allumeur piézoélectrique semble jouer un rôle important dans l'apparition du phénomène et ce dernier serait probablement moins observé dans le cas d'essais non-pilotés à 50 kW.m^{-2} . Nous pouvons enfin noter que plus le développement de la couche intumescente sur la surface de l'échantillon est rapide lors de l'exposition au flux de chaleur, plus l'inflammation transitoire est entravée et n'est alors pas observée. Au contraire, si le développement de la couche intumescente est plus lent, une inflammation temporaire peut être observée avec l'installation de la flamme initiée par le *flashing* sur la surface de l'échantillon.

Inflammation temporaire de l'échantillon

Comme spécifié lors de la description de l'inflammation transitoire, lorsque le développement de la couche intumescente sur la surface de l'échantillon n'est pas assez rapide, la flamme initiée par l'allumage des gaz de pyrolyse (cf. figure 5.8) peut s'installer sur la surface de l'échantillon. L'inflammation est alors qualifiée de soutenue si elle dure plus de 4 secondes. Cependant, dans le cas des revêtements intumescents étudiés, le développement du système expansif est à l'origine de l'auto-extinction de la flamme. Ce phénomène est donc appelé inflammation temporaire car il est caractérisé par une inflammation soutenue de l'échantillon (> 4 secondes) suivie d'une auto-extinction systématique dans les secondes qui suivent grâce à l'action du retardateur de flamme. La figure 5.9 présente des photographies du phénomène observé dans le cas de l'échantillon S_1 . Ici, l'inflammation temporaire a duré 6 secondes (entre $t = 14$ et 19 s d'exposition) avant son extinction à $t = 20$ s. Nous pouvons remarquer que l'inflammation de la surface de l'échantillon à $t = 14$ s survient lorsque le développement de la couche intumescente commence (flèche blanche à $t = 14$ s ; figure 5.9). Dans les secondes qui suivent, la surface est progressivement recouverte par le système expansif (observable entre $t = 14$ et 17 s) causant l'auto-extinction de la flamme.

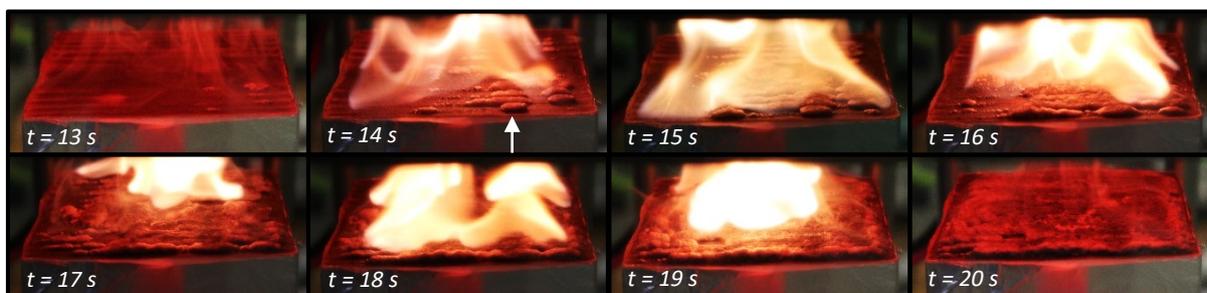


Figure 5.9 : Photographies du phénomène d'inflammation temporaire et d'auto-extinction ; échantillon S_1 ; 50 kW.m^{-2}

Ce phénomène d'inflammation temporaire n'a été observé que pour 6 essais sur 36 lors de la campagne (séries intrusives et non-intrusives comprises) et uniquement sur des échantillons TFG (4 essais) et S (2 essais) pour une durée comprise entre 5 et 8 secondes et à un temps d'exposition compris entre 14 et 25 secondes (à 50 kW.m^{-2}). Par ailleurs, l'inflammation temporaire est à l'origine d'un pic de dégagement de chaleur plus intense que lors d'une inflammation transitoire (*flashing*). Par convention, les pics de dégagement de chaleur observés sont définis par rapport aux échantillons de sapin vierge. Le sapin montre une courbe de *HRR* caractéristique avec deux pics (c.f. figure 1.12 en section 1.1.5) notés ici $PHRR_1^{Sapin}$ et $PHRR_2^{Sapin}$ et correspondant respectivement à l'inflammation et la combustion des faces avant et arrière du spécimen. Pour les deux phénomènes d'inflammation préalablement décrits dans le cas de systèmes intumescent, le premier *PHRR* observé est ainsi noté $PHRR_0$ car il ne correspond pas à l'inflammation soutenue du substrat.

La figure 5.10 ci-dessous consigne les pics de puissance moyens survenant entre 0 et 50 secondes d'exposition à un flux de 50 kW.m^{-2} . Afin de mieux appréhender la dynamique du phénomène, les courbes de *HRR* du sapin vierge et des échantillons *FR797* (traités à l'aide du liant vinylique uniquement) sont également présentées. La courbe des échantillons *FR797* montrent l'émergence de deux *PHRR* distincts. Le premier, noté $PHRR_0^{FR797}$, de 284 kW.m^{-2} survient très tôt, dès 10 secondes d'exposition. En comparaison le $PHRR_1^{Sapin}$ ne survient en moyenne qu'à 26 secondes. Par ailleurs, le $PHRR_1^{FR797}$ observé autour de 31 secondes et montrant une intensité similaire au $PHRR_1^{Sapin}$ (autour de 260 kW.m^{-2}) pourrait ainsi correspondre à la combustion effective de la face avant du sapin légèrement retardée du fait de la combustion préalable du revêtement. Le liant vinylique seul augmente l'allumabilité du substrat en causant une inflammation plus précoce et l'apparition d'un $PHRR_0^{FR797}$ plus intense que le $PHRR_1^{Sapin}$.

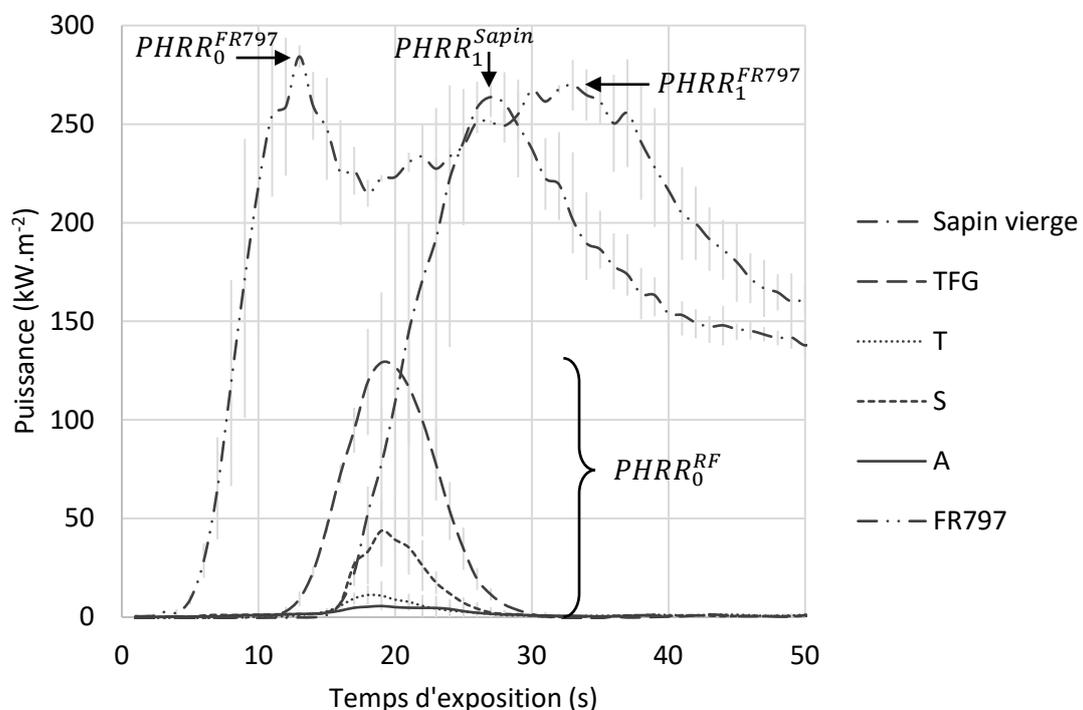


Figure 5.10 : Observation des *PHRR* entre 0 et 50 secondes d'exposition à 50 kW.m^{-2}

Dans le cas des échantillons de sapin vierge et des échantillons *FR797*, les inflammations observées ne sont pas entravées par l'action d'un RF. La combustion en phase gazeuse continue donc avec la dégradation subséquente du bois. Concernant les échantillons ignifugés, les pics de dégagement de chaleur causés par les phénomènes d'inflammation précoces (*flashing* et inflammation temporaire) sont regroupés en figure 5.10 sous la dénomination $PHRR_0^{RF}$. Nous remarquons, pour tous les systèmes RF testés, que l'inflammation précoce et l'auto-extinction se traduisent par un pic de plus faible intensité et de durée inférieure à 15 secondes avec un retour à un état stable sans dégagement de chaleur. Si l'on compare les systèmes RF entre eux, les $PHRR_0^{RF}$ des échantillons TFG et S montrent des valeurs moyennes respectives autour de 125 et 50 kW.m⁻² ce qui est cohérent avec l'observation du phénomène d'inflammation temporaire. Dans le cas des échantillons T et A, seuls des phénomènes d'inflammation transitoires de faible intensité sont observés avec des $PHRR_0^{RF}$ inférieurs à 20 kW.m⁻². Par ailleurs, le caractère inflammable du liant *FR797* employé dans les formulations intumescents semble être atténué voir effacé par l'action des mélanges ternaires RF puisque les $PHRR_0^{RF}$ ne surviennent pas au même temps que le $PHRR_0^{FR797}$ et semblent plutôt suivre la courbe du $PHRR_1^{Sapin}$ indiquant que les phénomènes d'inflammation transitoire et temporaire pourraient être causés par l'allumage des gaz de pyrolyse de substrat lignocellulosique majoritairement. Nous pouvons toutefois noter que ces observations sont basées sur des triplicats expérimentaux, ce qui peut constituer une zone d'incertitude compte tenu du caractère conjectural et hétérogène des phénomènes d'inflammation précoce décrits.

Inflammation soutenue de l'échantillon

Une fois que le développement de la couche intumescence est assez avancé, autour de 25 secondes en moyenne, le système atteint un état d'équilibre avec un retour à un niveau de puissance dégagée quasi-nul (c.f. systèmes TFG, T, S et A en figure 5.10). Lors de cette phase, la couche intumescence joue un rôle de bouclier thermique pour protéger le substrat de la source de rayonnement. Une fois que la réaction d'intumescence est terminée, après consommation totale des réactifs et si la sollicitation thermique ne diminue pas, la structure carbonnée subit une dégradation observable notamment par l'altération de son aspect. Des fragilités structurelles sont notées notamment par des déformations ou par l'apparition de craquelures importantes sur la surface de l'échantillon. Le bouclier thermique ne jouant plus pleinement son rôle, le substrat s'échauffe plus rapidement et la cinétique de dégradation thermique accélère avec un dégagement de gaz de pyrolyse de plus en plus important voire le début d'une combustion en phase solide. Une inflammation soutenue est finalement observée avec l'installation d'une flamme sur la surface de l'échantillon, le plus souvent au niveau des zones de fragilité structurelle mentionnées précédemment. Deux exemples sont présentés au sein de la figure 5.11 avec des photographies une seconde avant l'inflammation soutenue et des photographies à l'inflammation (t_{inf}) pour les échantillons T_2 et TFG_1 . Dans le cas de l'échantillon T_2 une déstructuration générale de la couche intumescence est observée avec une déformation particulièrement marquée dans les zones entourées en blanc à $t = 657$ s. Un craquellement est également observé au niveau de la flèche blanche. La seconde d'après, l'inflammation survient avec l'installation de flammes au niveau de ces zones de fragilités. L'observation est encore plus parlante dans le cas de l'échantillon TFG_1 avec l'observation de deux craquelures importantes (flèches blanches en figure 5.11) au niveau desquelles des flammes s'installent au moment de l'inflammation soutenue à $t = 250$ s. Ces exemples montrent le rôle important de la couche intumescence dans la protection du substrat contre l'inflammation. La dégradation et la déformation de la couche intumescence sous la sollicitation thermique continue semble conditionner au moins partiellement le temps d'inflammation.

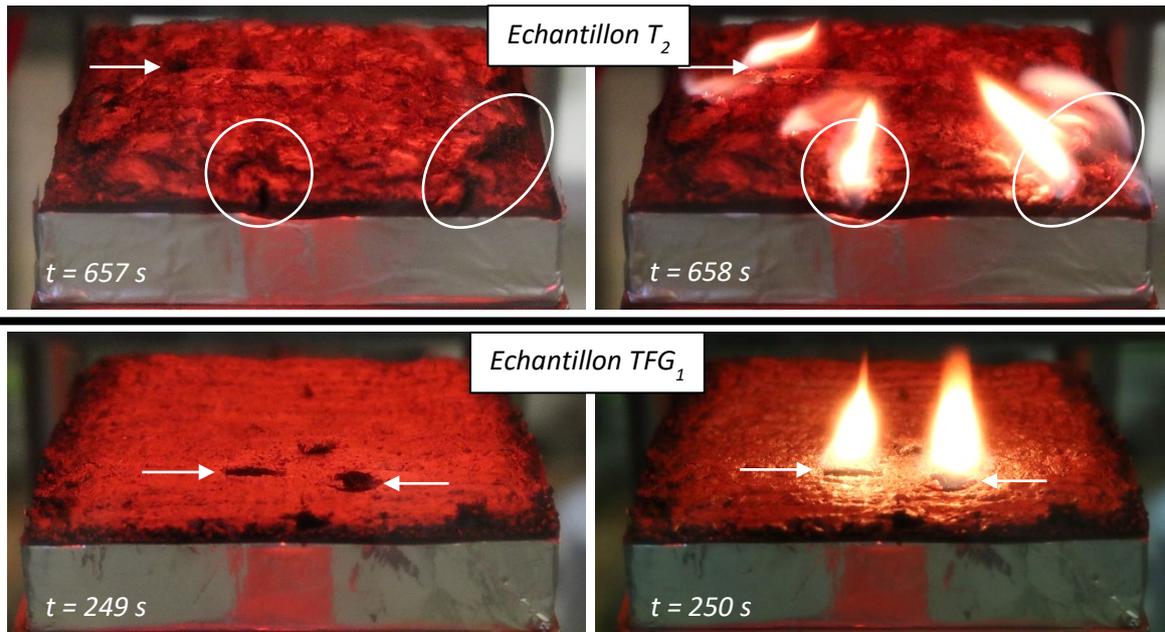


Figure 5.11 : Photographies de l'inflammation soutenue au niveau des zones d'altération de la couche intumescente

Par ailleurs la stabilité de la structure de la couche intumescente et la durée de la phase stationnaire sans inflammation de l'échantillon sont variables en fonction du système étudié. Le temps auquel survient l'inflammation soutenue de l'échantillon, t_{inf} , constitue ainsi un indice de performance important pour la comparaison des systèmes RF.

Le tableau 5.7 ci-après consigne les données relatives à l'inflammation soutenue des échantillons pour les différents systèmes étudiés. Les données des échantillons APP (revêtement intégrant uniquement de l'APP et du liant FR797) sont données sans avoir été présentée précédemment car aucun phénomène d'inflammation singulier n'a été observé pour ces échantillons qui suivent plus ou moins la dynamique du sapin vierge dans les premières minutes d'exposition.

Tableau 5.7 : Données relatives à l'inflammation soutenue des différents systèmes étudiés

	Temps d'inflammation	Temps d'extinction	Temps de résidence des flammes
	t_{inf}	t_{ext}	t_{fl}
	s		
Sapin vierge	16 ± 2	929 ± 2	914 ± 4
TFG	322 ± 88	1338 ± 83	1016 ± 6
T	614 ± 38	1440 ± 34	827 ± 8
S	113 ± 6	1270 ± 28	1157 ± 28
A	52 ± 6	1332 ± 26	1281 ± 26
APP	17 ± 3	1179 ± 21	1162 ± 22
FR797	6 ± 1	930 ± 16	924 ± 17

Si l'on se penche sur les données du tableau 5.7, nous remarquons que les échantillons *FR797* présentent, comme décrit précédemment, une plus forte inflammabilité comparée au sapin vierge avec un temps d'inflammation avancé de quelques secondes. Concernant les systèmes ignifugés, les échantillons APP ne montrent pas de décalage du temps d'inflammation soutenue avec un $t_{inf} = 17\text{ s}$ similaire au sapin. Le temps de résidence de flamme est cependant rallongé ce qui peut indiquer une atténuation de l'intensité de la combustion par rapport au sapin vierge.

Pour les systèmes ternaires intumescents, les échantillons montrent tous une capacité à décaler le temps d'inflammation par rapport au sapin vierge avec des t_{inf} moyens entre 52 secondes et 614 secondes pour les échantillons A et T, respectivement. Les données expérimentales obtenues sont plutôt homogènes compte tenu des faibles écarts types observés sur les temps d'inflammation et les temps de résidence des flammes t_{fl} . Le décalage du temps d'inflammation est un bon indicateur de performance d'un système RF. Si les systèmes biosourcés S et A montrent des t_{inf} significativement inférieurs aux systèmes TFG et T, il demeure important de noter qu'ils permettent tout de même de diminuer l'allumabilité du substrat en retardant l'inflammation. Par ailleurs, à l'instar des échantillons APP, un rallongement significatif du temps de résidence des flammes est constaté pour tous les systèmes intumescents hormis le T par rapport au sapin vierge. Dans le cas des systèmes ignifugés, une corrélation linéaire ($R^2 = 0.94$) a pu être constatée expérimentalement entre le temps de résidence des flammes et le temps d'inflammation mesuré qui se traduit par une diminution du t_{fl} avec l'augmentation du t_{inf} , comme exposé en figure 5.12 ci-après. Comme mentionné précédemment, ce rallongement peut être caractéristique d'une phase de flamme avec une combustion en phase gazeuse moins intense ou avec une efficacité de combustion χ diminuée. L'étude comparative des données de calorimétrie issues des essais au calorimètre à cône peut permettre d'apporter des éléments de réponse sur la dynamique de combustion de ces systèmes après l'inflammation.

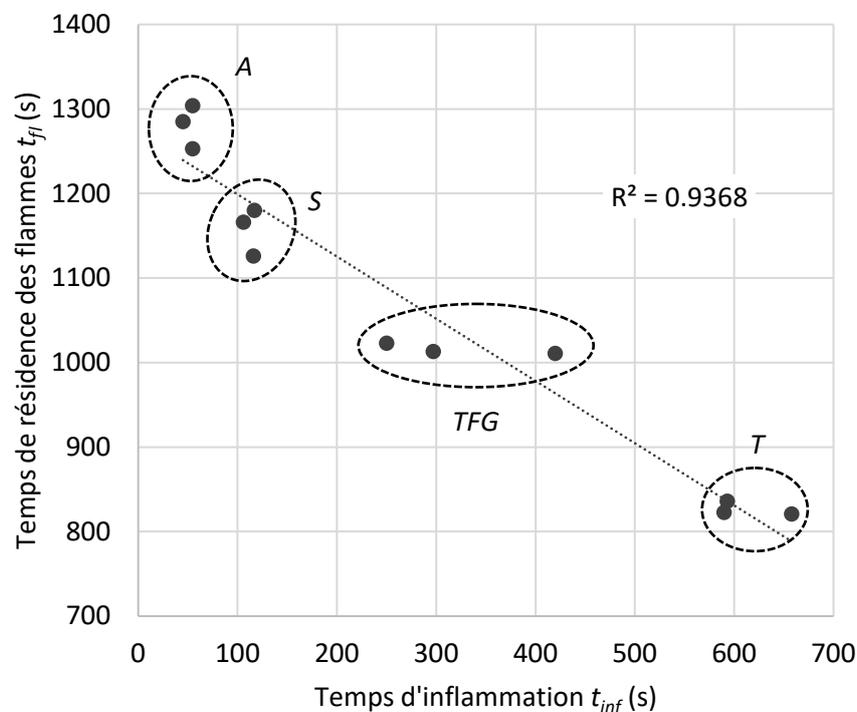


Figure 5.12 : Corrélation linéaire entre les t_{inf} et les t_{fl} expérimentaux ; 50 kW.m^{-2}

5.2.2. Réaction au feu : étude comparative des données calorimétriques

Les courbes de HRR , exprimées en $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ au cours du temps d'exposition représentent une donnée cruciale pour l'évaluation de la réaction au feu des matériaux. Les données détaillées issues de l'analyse de la dynamique des courbes de HRR (paramètres temporels) pour les différents systèmes sont consignées au sein du tableau 5.8. Les $PHRR_0$ ont été définis précédemment lors de l'étude des phénomènes d'inflammation des échantillons. Le $PHRR_1$ est défini comme le pic de dégagement de chaleur qui survient directement après l'inflammation soutenue de l'échantillon comme indiqué précédemment pour le sapin vierge et les échantillons $FR797$ (c.f. figure 5.10). Enfin, le $PHRR_2$ est défini comme le deuxième pic de dégagement de chaleur survenant avant l'extinction de l'échantillon. Ce dernier est caractéristique des matériaux charbonnants épais comme défini en section 1.1.5 de l'étude bibliographique.

La figure 5.13 ci-dessous consigne les courbes moyennées de HRR des échantillons (hors APP et $FR797$) selon une échelle de temps relative à l'inflammation. Cette représentation permet une comparaison plus aisée des dynamiques de dégradation et de combustion des différents systèmes étudiés sans tenir compte du décalage du temps d'inflammation discuté précédemment. Nous remarquons bien la présence caractéristique des deux $PHRR$ correspondant à la combustion des deux faces de l'échantillon. Les données utilisées pour cette représentation ont été filtrées afin de faciliter l'observation des courbes et ne correspondent donc pas strictement aux valeurs expérimentales renseignées au sein du tableau 5.8. Les courbes détaillées de puissance dégagée pour chaque essai de la série X_n sont consignées en annexe G.

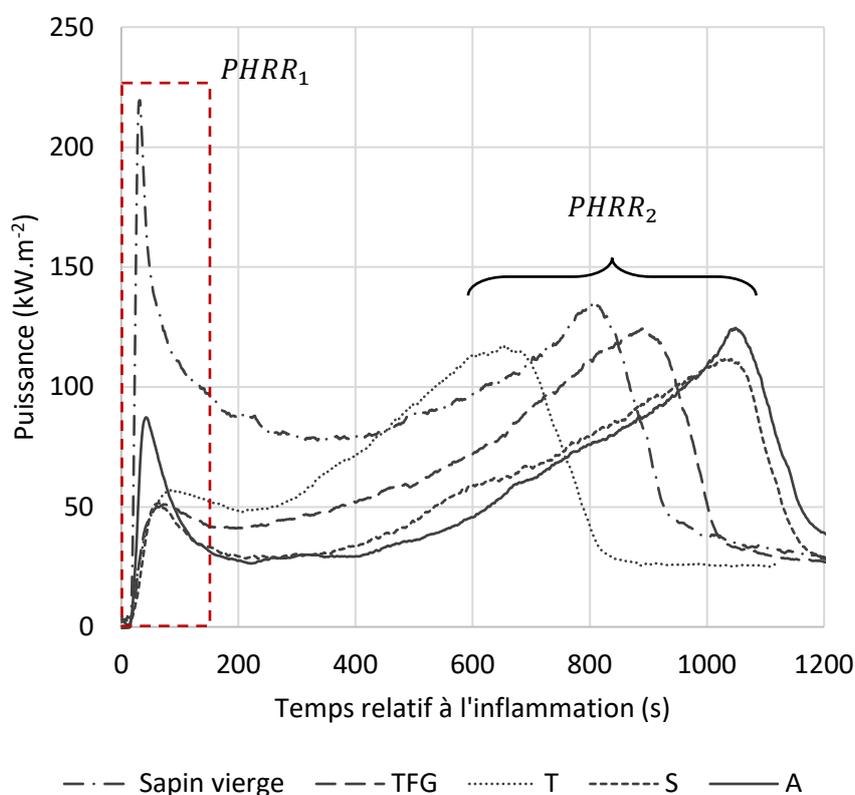


Figure 5.13 : Superposition des courbes de HRR moyennées des différents échantillons ; échelle de temps relative à l'inflammation ; $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$

Tableau 5.8 : Données issues de l'analyse des courbes de HRR pour les différents systèmes étudiés

	$PHRR_0$	$PHRR_1$	$PHRR_2$	t_{PHRR}^0	t_{PHRR}^1	t_{PHRR}^2
	$kW.m^{-2}$			s		
Sapin	-	266 ± 16	140 ± 9	-	28 ± 2	800 ± 3
TFG	94 ± 70	53 ± 3	130 ± 7	$18 \pm 0,6$	367 ± 83	1182 ± 67
T	11 ± 9	59 ± 11	121 ± 7	18 ± 1	677 ± 29	1252 ± 32
S	32 ± 30	56 ± 9	120 ± 4	18 ± 2	139 ± 8	1114 ± 23
A	6 ± 1	95 ± 4	129 ± 1	17 ± 2	61 ± 8	1071 ± 12
APP	-	124 ± 19	139 ± 21	-	27 ± 5	1038 ± 27
FR797	296 ± 8	277 ± 13	164 ± 1	11 ± 1	32 ± 4	805 ± 24

Nous remarquons, sur la figure 5.13 et à l'analyse des données du tableau 5.8, un abaissement significatif du $PHRR_1$ dans le cas des échantillons ignifugés avec des valeurs entre 53 et 95 $kW.m^{-2}$ contre près de 270 $kW.m^{-2}$ pour le sapin vierge. De plus, comme mentionné en sous-section 5.2.1, dans le cas des échantillons ignifugés, le temps moyen de résidence des flammes diminue linéairement avec l'augmentation du temps d'inflammation ($t_{fl} : A > S > TFG > T$). Ce comportement avait été attribué en section précédente à une intensité de combustion potentiellement diminuée pour les échantillons S et A par rapport aux échantillons TFG et T. Effectivement, l'analyse des phases quasi-stationnaires (plateau), entre les deux $PHRR$, permet d'observer une diminution significative du dégagement de chaleur avec un HRR moyen plus faible dans les cas S et A par rapport aux cas TFG et T et d'autant plus par rapport au sapin vierge. Couplé à la diminution de l'intensité du $PHRR_1$, l'abaissement du dégagement moyen de chaleur pendant la phase quasi-stationnaire est primordial pour assurer une contribution énergétique plus faible des échantillons ignifugés lors de la phase de croissance d'un feu (avant le *flashover* par exemple). Cette diminution de la phase quasi-stationnaire peut être attribuée notamment à la faible disponibilité en combustible dans les premières minutes de la combustion en phase gazeuse pour deux raisons :

- La couche intumescence peut encore jouer un rôle protecteur dans les premières minutes post-inflammation malgré sa déformation ;
- Le bois sous la couche intumescence a déjà subi une réaction de dégradation lente (indiquée par l'émission de gaz de pyrolyse à l'origine de l'inflammation) et a ainsi formé un résidu carbonneux protégeant le substrat intact de la flamme dans les premières minutes après le t_{inf} .

Concernant la dynamique du dégagement de chaleur, le sapin vierge montre une courbe de HRR caractéristique avec un $PHRR_2$ plus faible que le $PHRR_1$. Du fait de l'abaissement des $PHRR_1^{RF}$, cette dynamique est inversée dans le cas des échantillons de sapin ignifugés avec l'observation de $PHRR_2^{RF}$ de plus forte intensité que les premiers. Toutefois, nous pouvons noter que pour l'ensemble des échantillons testés, les courbes de HRR semblent converger vers un comportement similaire en fin de combustion avec des valeurs de $PHRR_2$ proches autour de 120 à 140 $kW.m^{-2}$.

Cette observation est cohérente, si l'on ne tient pas compte du décalage temporel entre les échantillons, avec le fait que seule la face exposée du spécimen est ignifugée. La dégradation de la face arrière corrélée au $PHRR_2$ se rapproche donc de la dynamique de dégradation du sapin vierge. Ce phénomène est représenté en figure 5.14 avec le dégagement de chaleur moyen en fonction du temps relatif au $PHRR_2$ (tirets en pointillés rouges). L'altération de la dynamique de dégradation du bois de sapin par les systèmes intumescents appliqués est donc majoritairement observée dans la première

partie de la phase d'exposition avec le décalage du temps d'inflammation des échantillons (c.f. section 5.2.1), l'abaissement du $PHRR_1$ et la diminution du dégagement de chaleur moyen lors de la phase de combustion quasi-stationnaire. Par ailleurs, la diminution du $PHRR_1$ peut être complétée par le calcul du *FIGRA* explicité en sous-partie suivante.

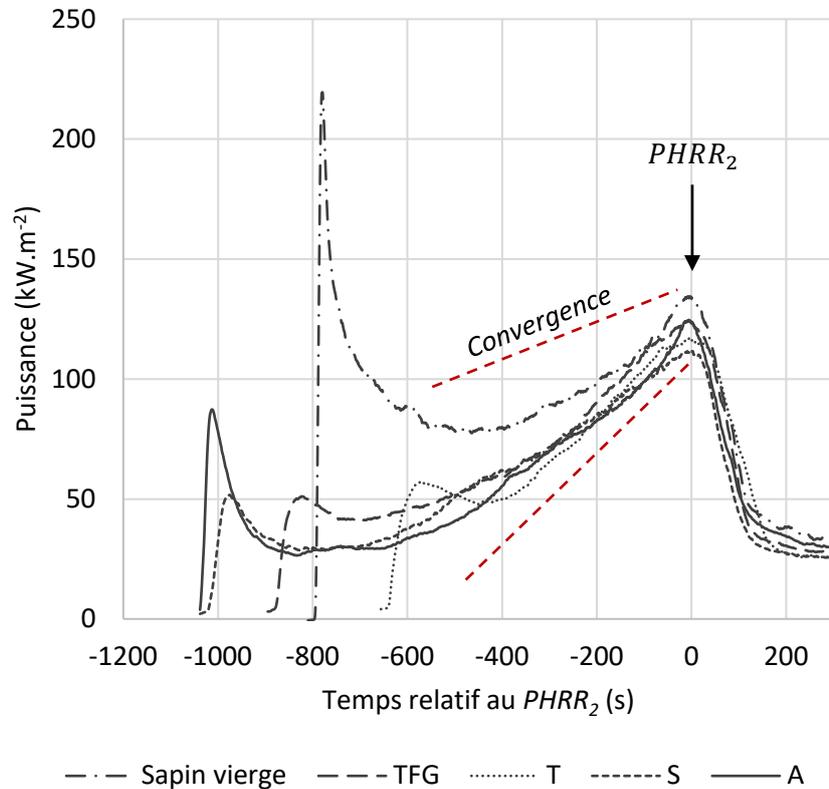


Figure 5.14 : Superposition des courbes de HRR moyennées des différents échantillons ; échelle de temps relative au $PHRR_2$ des échantillons ; 50 kW.m^{-2}

Vitesse de dégagement de chaleur lors de l'inflammation

Le *FIGRA*, pour « Fire Growth Rate », est défini, selon la norme d'essai du *Single Burning Item (SBI)* NF EN 13823, comme le rapport du dégagement de chaleur sur le temps et peut donc traduire une vitesse moyenne ou maximale de dégagement de chaleur. Il constitue ainsi un indicateur complémentaire pour la caractérisation de la dynamique de combustion des systèmes. Dans notre cas, un calcul détourné de la norme permet d'évaluer la vitesse moyenne de dégagement de chaleur lors de l'inflammation à l'échelle du calorimètre à cône selon l'équation (5.2) suivante :

$$FIGRA = \frac{PHRR_1}{t_{PHRR_1} - t_{inf}} \quad (5.2)$$

Avec le *FIGRA* exprimé en kW.s^{-1} . Les autres grandeurs ont été discutées plus haut et peuvent être retrouvées dans les tableaux 5.7 et tableaux 5.8. Les valeurs moyennes de *FIGRA* obtenues sont renseignées au sein du tableau 5.9 ci-après.

Tableau 5.9 : Données de FIGRA calculées selon l'équation (5.2)

	Sapin vierge	TFG	T	S	A	APP	FR797
FIGRA kW.s ⁻¹	23,4 ± 7,3	1,2 ± 0,3	1 ± 0,4	2,2 ± 0,6	10,9 ± 2,2	12,4 ± 4,9	54,1 ± 5,4

Les vitesses de dégagement de chaleur calculées lors de l'inflammation permettent de montrer une diminution nette par les systèmes RF sur les échantillons ignifugés. Les échantillons TFG, T et S présentent des FIGRA de l'ordre de 1 à 2 kW.s⁻¹ contre près de 23 kW.s⁻¹ pour le sapin vierge. Par ailleurs, les échantillons A présentent une diminution moins marquée avec une vitesse de 11 kW.s⁻¹ similaire aux échantillons APP mais demeurent tout de même plus de 2 fois inférieurs au sapin. Les échantillons FR797 montrent une vitesse moyenne de 55 kW.s⁻¹ (correspondant au pic PHRR₀ décrit en section 5.2.1), ce qui confirme l'augmentation de l'allumabilité du sapin par le liant vinylique seul.

Le FIGRA est un indicateur intéressant en cela qu'il permet de définir, de manière complémentaire aux valeurs de PHRR, l'intensité de l'inflammation des échantillons. Son abaissement est donc un apport non-négligeable pour le développement de systèmes RF.

Dégagement total de chaleur et efficacité de la combustion durant la phase de flamme

D'autres marqueurs peuvent fournir des informations clés sur le pouvoir calorifique des échantillons étudiés. C'est notamment le cas du « Total Heat Release » (THR) défini comme l'intégrale du HRR en fonction du temps. Dans notre cas, nous avons calculé le dégagement total de chaleur sur la phase de flamme THR_{fl} , en kJ.m⁻² (ou MJ.m⁻²) selon l'équation (5.3) suivante :

$$THR_{fl} = \int_{t_{inf}}^{t_{ext}} HRR. dt \quad (5.3)$$

Les valeurs de THR_{fl} sont ensuite rapportées à la masse de combustible consommée lors de la phase de flamme (Δm_{fl} : données renseignées dans le tableau 5.11 en fin de section 5.2.2) selon l'équation (5.4) suivante :

$$\Delta H_{fl}^{eff} = \frac{THR_{fl}}{m_{inf}-m_{ext}} \quad (5.4)$$

Avec ΔH_{fl}^{eff} l'enthalpie effective de combustion de l'échantillon sur la phase de flamme en kJ.g⁻¹. Pour chaque système ignifugé, la valeur obtenue peut finalement être comparée à l'enthalpie effective de combustion du sapin vierge sur la phase de flamme afin d'exprimer l'efficacité relative de la combustion, notée χ_{fl} et exprimée en %, selon l'équation (5.5) suivante :

$$\chi_{fl} = 100 \frac{\Delta H_{fl}^{eff}(RF)}{\Delta H_{fl}^{eff}(sapin\ vierge)} \quad (5.5)$$

Tableau 5.10 : Données d'efficacité de combustion relative sur la phase de flamme

		Sapin vierge	TFG	T	S	A
THR_{fl}	MJ.m⁻²	90,3 ± 0,3	70,3 ± 1,7	60,5 ± 3,2	68,2 ± 5,8	72,9 ± 3,6
ΔH_{fl}^{eff}	kJ.g⁻¹	11,9 ± 0,01	10,7 ± 0,7	10,8 ± 1,8	10,4 ± 0,7	10,8 ± 0,8
χ_{fl}	%		90,1 ± 6,1	90,5 ± 15,1	87,6 ± 6	90,5 ± 7

Le calcul de l'efficacité relative de la combustion (par rapport au sapin vierge) sur la phase de flamme montre que les 4 systèmes intumescents étudiés ont permis d'abaisser le dégagement total effectif d'énergie d'environ 10 % et jusqu'à 12,4 % en moyenne pour le système S intégrant l'acide gallique comme source de carbone. Ce résultat est très encourageant et permet d'avancer que nos formulations S et A présentent un caractère retardateur de flamme similaire à la formulation témoin et à la solution commerciale durant la phase de flamme. Il convient de noter toutefois que plus le t_{inf} est retardé, plus la masse de combustible disponible pour alimenter la combustion diminue. Dans le cas des échantillons T notamment, l'inflammation survient en moyenne autour de 614 secondes (c.f. tableau 5.7) ce qui se traduit par une masse disponible inférieure et un THR_{fl} significativement plus faible autour de 60 MJ.m⁻² contre 70 MJ.m⁻² en moyenne pour les autres systèmes. La contribution énergétique globale est ainsi inférieure sur la phase de flamme. Il ne faut donc pas négliger l'aspect du décalage du temps d'inflammation qui permet d'augmenter le potentiel RF du système substrat – revêtement en diminuant la masse de combustible disponible lors de la phase de combustion exothermique.

La diminution, de l'efficacité de la combustion du sapin par les systèmes ignifugés est également observée lors de l'analyse de la concentration des gaz de combustion (CO_2 ou CO) au cours des essais. Le calcul de l'indice « *Modified Combustion Efficiency* » (MCE) permet d'évaluer l'abondance relative des combustions gazeuses et solides à un temps donné selon l'équation (5.6) suivante :

$$MCE = \frac{x_{CO_2}}{x_{CO_2} + x_{CO}} \quad (5.6)$$

Avec x_i la fraction molaire du composé i (CO_2 ou CO) exprimée en ppm et déterminée par analyse IRTF en phase gazeuse couplée au calorimètre à cône (c.f. section 2.8.3).

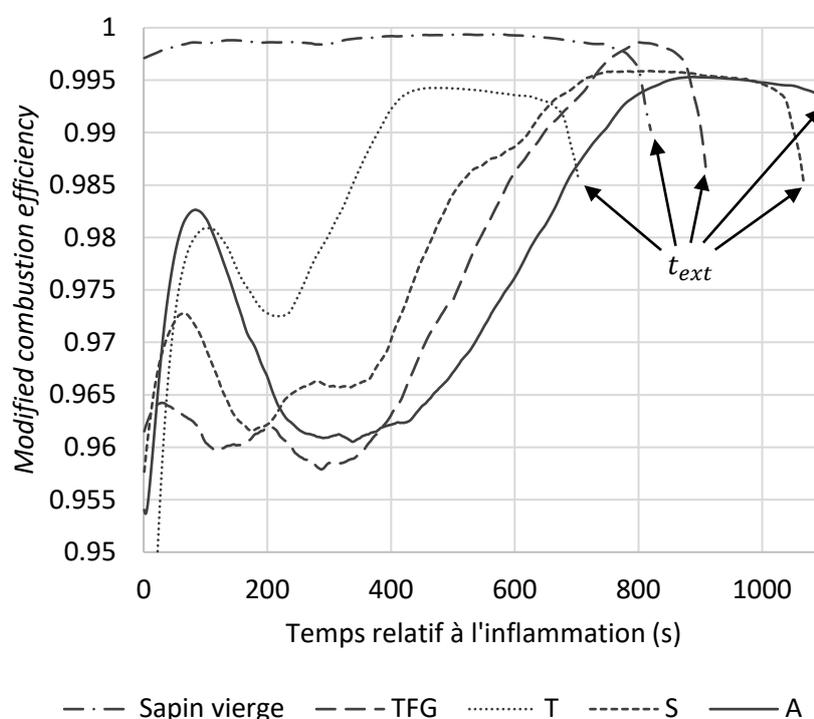


Figure 5.15 : Indice MCE au cours du temps de résidence des flammes lors de l'exposition des échantillons ; 50 kW.m⁻² ; piloté

La figure 5.15 présente les indices *MCE* de différents échantillons sur le temps de résidence des flammes lors de l'essai. Nous remarquons une différence notable entre les échantillons ignifugés et le sapin vierge avec des valeurs de *MCE* diminuées pour les premiers. Considérant qu'une combustion complète en phase gazeuse est caractérisée par un *MCE* supérieur à 0,99 ; un *MCE* inférieur traduit ainsi un équilibre décalé vers une combustion mixte en phase gazeuse (flamme) et en phase solide (*smoldering* ou oxydation du résidu carbonneux). La combustion en phase solide est en effet caractérisée par un fort dégagement de monoxyde carbone du fait qu'elle se produit en conditions sous-oxydantes. Nous observons en figure 5.15 un *MCE* significativement inférieur sur la phase de flamme, entre 0,96 et 0,975 en valeurs minimales, pour nos échantillons ignifugés. En comparaison l'échantillon de sapin vierge montre un *MCE* supérieur à 0,99 sur toute la phase de flamme ce qui traduit une combustion se produisant quasi-exclusivement en phase gazeuse et générant peu de *CO*.

Ce résultat est concordant avec les valeurs d'efficacité de combustion (χ_{fl}) calculées précédemment pour les échantillons ignifugés (c.f. tableau 5.10). La combustion gazeuse est entravée par le développement de la couche intumescence et le régime de combustion est donc mixte (gaz et solide) ce qui induit une diminution du dégagement d'énergie sur la phase de flamme. Lors de l'extinction (flèches noires en figure 5.15), le *MCE* indique un passage en régime de combustion en phase solide ($MCE < 0,85$) correspondant à une réaction classique d'oxydation résidu carbonneux (non-présentée en figure 5.15).

Données complémentaires relatives à la perte de masse des échantillons

Cette sous-partie consigne les données relatives à la perte de masse des échantillons au cours du temps d'exposition. Nous pouvons noter une certaine homogénéité des masses résiduelles des échantillons à l'extinction des flammes : entre 19 et 23 % de masse ce qui est cohérent avec le taux moyen de résidu carbonneux des matières lignocellulosiques comme le sapin [289] [264]. Si les masses à l'extinction des flammes sont identiques, des différences notables sur la perte de masse au cours de la combustion sont observées. Comme mentionné précédemment, cette hétérogénéité entre les différents systèmes est due au décalage du temps d'inflammation. Avant l'inflammation, la sollicitation thermique cause effectivement la dégradation thermique d'une partie du substrat sous la couche intumescence sans réaction de combustion en phase gazeuse.

Tableau 5.11 : Données de perte de masse adimensionnée au cours des expérimentations

	Masse à l'inflammation	Masse à l'extinction des flammes	Perte de masse sur phase de flamme
	$\frac{m_{inf}}{m_0}$	$\frac{m_{ext}}{m_0}$	$\Delta m_{fl} = \frac{m_{ext} - m_{inf}}{m_0}$
	%		
Sapin brut	99,6 ± 0,01	21,7 ± 0,9	- 77,9 ± 0,9
TFG	91 ± 3,1	21,7 ± 0,8	- 69,3 ± 3,6
T	83,4 ± 2,6	23 ± 1,1	- 60,4 ± 3,7
S	95,9 ± 0,6	21,4 ± 0,7	- 74,5 ± 1,2
A	97,8 ± 0,5	21,2 ± 0,6	- 76,6 ± 0,9
APP	99,6 ± 0,03	21,7 ± 0,9	- 77,9 ± 6,4
FR797	99,9 ± 0,04	19,3 ± 1,1	- 81,6 ± 0,4

Pour les 4 systèmes ignifugés TFG, T, S et A, il a été observé que la différence entre la masse au début de l'exposition et la masse à l'inflammation, notée m_{inf} , était corrélée linéairement au temps d'inflammation t_{inf} . Cette relation ($R^2 = 0.98$), observée en figure 5.16 ci-dessous permet d'affirmer que, dans nos conditions d'exposition, la dégradation du substrat sous la couche intumescence est prédictible. L'inflammabilité d'un matériau n'étant pas directement régie par sa perte de masse, un lien de causalité entre le temps d'inflammation et la masse à l'inflammation est exclu. Un autre paramètre pourrait ainsi être à l'origine de la corrélation observée en figure 5.16. L'étude des transferts thermiques au sein du système apparaît donc comme une voie intéressante afin de définir si la température peut intervenir dans le modèle d'inflammation des échantillons.

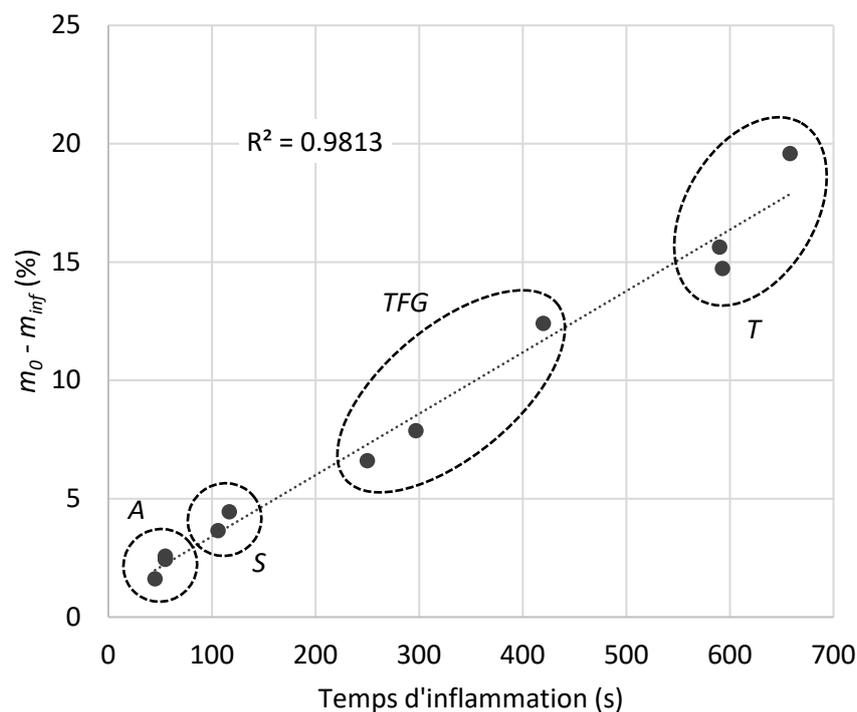


Figure 5.16 : Corrélation linéaire entre le temps d'inflammation et la perte de masse adimensionnée avant inflammation

5.2.3. Apports de la mesure de température sur la définition de performance d'un système

La mesure de la température à différents endroits du système substrat – revêtement a été envisagée afin de fournir des informations complémentaires sur la dynamique des transferts de chaleur au sein de ces systèmes (c.f. section 2.8.3 pour les protocoles et dispositifs détaillés). Deux techniques complémentaires ont été employées à savoir :

- Une technique intrusive à l'aide de thermocouples greffés en face avant (sous le revêtement intumescent) et en face arrière permettant d'effectuer des mesures à des endroits non-visibles au cours de l'expérimentation ;
- Une technique non-intrusive par mesure de caméra infrarouge afin de mesurer la température en surface de l'échantillon (revêtement puis couche intumescence).

Les données des thermocouples greffés en face avant au cours du temps d'exposition des échantillons (50 kW.m^{-2} , piloté) sont présentées au sein de la figure 5.17 ci-dessous. Comme mentionné en fin de section précédente, la corrélation observée entre la perte de masse avant l'inflammation et le t_{inf} a permis d'émettre l'hypothèse qu'un troisième paramètre pouvait être l'origine de cette relation. Pour valider cette hypothèse, la mesure de la température du bois sous la couche intumescente peut présenter un intérêt. En effet, nous observons en figure 5.17 que la température du bois sous la couche intumescente évolue à des vitesses différentes en fonction des systèmes étudiés. L'échauffement graduel permet d'atteindre une température à laquelle l'inflammation est alors observée expérimentalement induisant une inflexion sur la courbe de température du bois sous la couche intumescente (flèches rouges en figure 5.17). À l'aide des données analysées, une température moyenne d'environ 410 °C (tiret pointillé rouge) a été déterminée comme la température seuil de la surface du bois sous la couche intumescente au moment de l'inflammation des échantillons ignifugés, notée \bar{T}_{inf}^{RF} . Il convient de noter que ce seuil de température est déterminé pour ces expériences avec des inflammations pilotées.

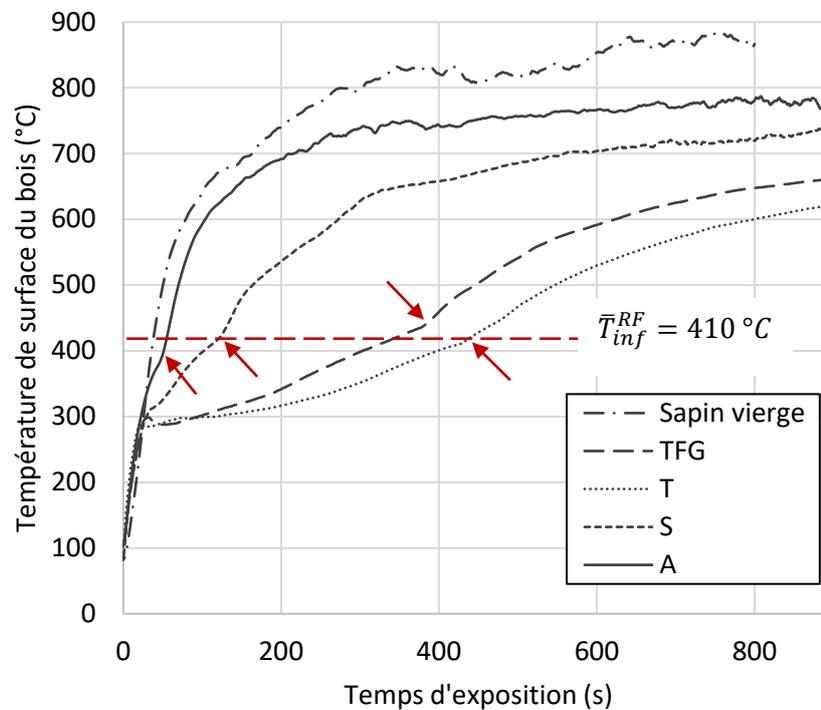


Figure 5.17 : Température de surface du bois sous la couche intumescente au cours du temps d'exposition ; relevée à l'aide de thermocouples greffés ; 50 kW.m^{-2} , piloté

Par ailleurs, après l'inflammation, la température sous la couche intumescente des différents systèmes semble converger vers une asymptote entre 700 et 780 °C à mesure que la couche intumescente se dégrade. Cette température est par exemple atteinte pour les échantillons A aux alentours de 900 secondes d'exposition à 50 kW.m^{-2} . Dans le cas du sapin vierge, la température moyenne de surface relevée à l'aide des thermocouples au moment de l'inflammation pilotée, notée \bar{T}_{inf}^{sapin} , est de 320 °C ce qui est concordant avec les valeurs moyennes rapportées dans la littérature pour des essais à 50 kW.m^{-2} pilotés [65]. Elle est par ailleurs plus visible sur la figure 5.18 présentant une vue agrandie de

l'évolution de la température au cours du temps et est signalée par une flèche rouge. La mesure par thermocouple présente toutefois des limites et est sujette à plusieurs contraintes d'incertitudes du fait de la difficulté d'assurer un contact thermique constant et optimal entre le capteur et la surface notamment [57]. Il n'est donc pas possible d'affirmer que les températures seuils d'inflammation trouvées soient absolues mais l'écart observé entre le sapin vierge et les échantillons ignifugés témoigne d'une augmentation de la \bar{T}_{inf} du système par ces traitements.

La vue agrandie en figure 5.18 ci-dessous permet également de visualiser une inflexion des courbes de température de surface du bois qui correspond au début du développement de la couche intumescente (c.f. cercle rouge). Cette zone marque une divergence nette entre la dynamique de transfert thermique du système non ignifugé et celle des échantillons ignifugés. Si nous considérons les couches de revêtement comme thermiquement fines, ce qui semble être un postulat probable compte tenu des épaisseurs mesurées en section 5.1.1, la température de surface du bois peut également être estimée comme la température de surface du revêtement. L'initialisation de la réaction d'intumescence serait donc estimée entre 270 et 300 °C par cette méthode. Ces valeurs sont concordantes avec les données de la bibliographie [104] [101] ainsi qu'avec celles obtenues expérimentalement à l'échelle matière lors de l'analyse thermogravimétrique des formulations intumescentes ; pour lesquelles des températures de l'ordre de 250 à 300 °C avaient été déterminées (c.f. section 4.2.1 et annexe E ; apparition de la réaction R_0^{exp}). Par ailleurs, les revêtements TFG et T sont particulièrement efficaces dans les premières minutes d'exposition pour maintenir la température du bois en dessous de 300 °C, considérée comme l'isotherme d'avancée du front de carbonisation du bois [9] [62] [290]. Ces systèmes sont donc plus efficaces pour entraver la carbonisation du bois jusqu'à 100 secondes environ, au-delà desquelles la température passe effectivement au-dessus de l'isotherme (c.f. figure 5.17).

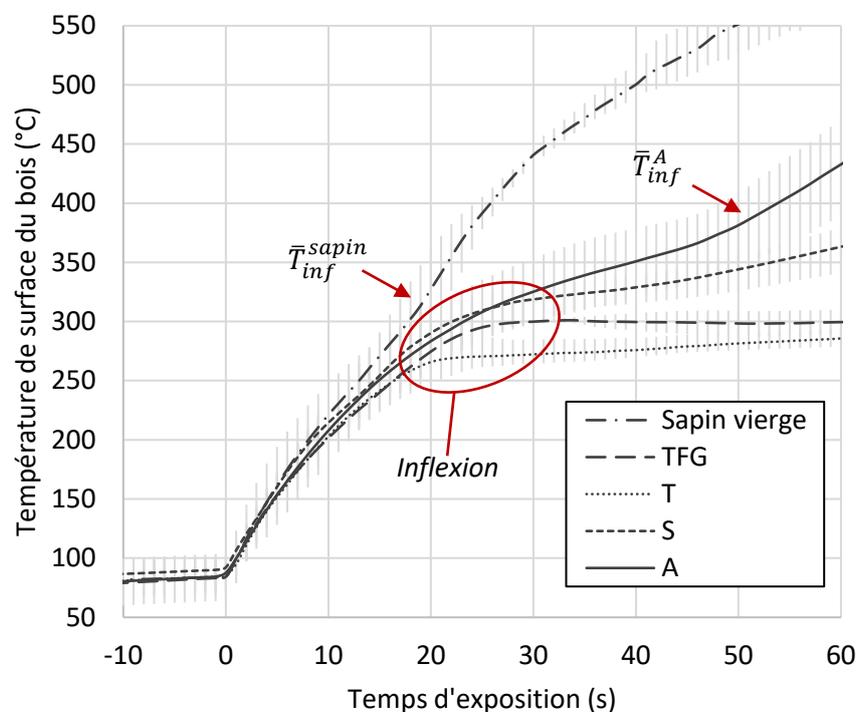


Figure 5.18 : Température de surface du bois au cours du temps d'exposition ; vue agrandie de la figure 5.17 ; 50 kW.m^{-2} , piloté

Les données de température relevées par les thermocouples en face arrière de l'échantillon (2 cm sous le revêtement), non exposée au flux radiatif, sont présentées au sein de la figure 5.19. Les courbes de température traduisant l'échauffement du bois sont relativement similaires pour les 5 systèmes étudiés jusqu'à 500 secondes. Un plateau à 100 °C est par ailleurs atteint entre 300 et 400 secondes pouvant traduire un équilibre des transferts thermiques entre le système et l'environnement proche. L'hypothèse la plus probable est que l'énergie rayonnée du cône cause l'échauffement progressif de l'échantillon jusqu'à sa face arrière. Arrivé à une température proche de 100 °C, l'eau contenue dans l'échantillon (préalablement conditionné à 40 % d'humidité relative, c.f. section 2.8.1) pourrait s'évaporer puis se retrouver en partie piégée en face arrière du spécimen entre la feuille d'aluminium et le substrat. Une condensation d'eau autour du thermocouple pourrait ainsi modifier la cinétique d'échauffement dans l'environnement proche du capteur. Cependant, ces valeurs peuvent tout de même nous renseigner sur l'avancée du front de carbonisation dans le bois. En effet, le thermocouple en face arrière du sapin vierge montre un échauffement rapide après 500 secondes pour atteindre l'isotherme supposé (300 °C) d'avancée du front de carbonisation autour de 730 secondes. La dégradation de l'échantillon est donc quasi-totale à ce stade et se traduit effectivement par la combustion de la face arrière autour de 800 secondes avec une forte augmentation de la température de surface (flèche rouge en figure 5.19). Dans le cas des systèmes ignifugés, le temps d'expérimentation fixé à 900 secondes d'exposition (c.f. protocole série X_n^{TC} en section 2.8.3) n'a pas permis aux thermocouples d'atteindre la température de l'isotherme 300 °C montrant que la dégradation du bois n'est pas complète sur la même échelle de temps. L'avancée du front de carbonisation est donc effectivement ralentie. Des mesures au-delà de 900 secondes auraient pu permettre d'identifier le temps nécessaire pour atteindre l'isotherme 300 °C afin de déterminer une vitesse moyenne d'avancée du front de carbonisation du bois sur les systèmes ignifugés.

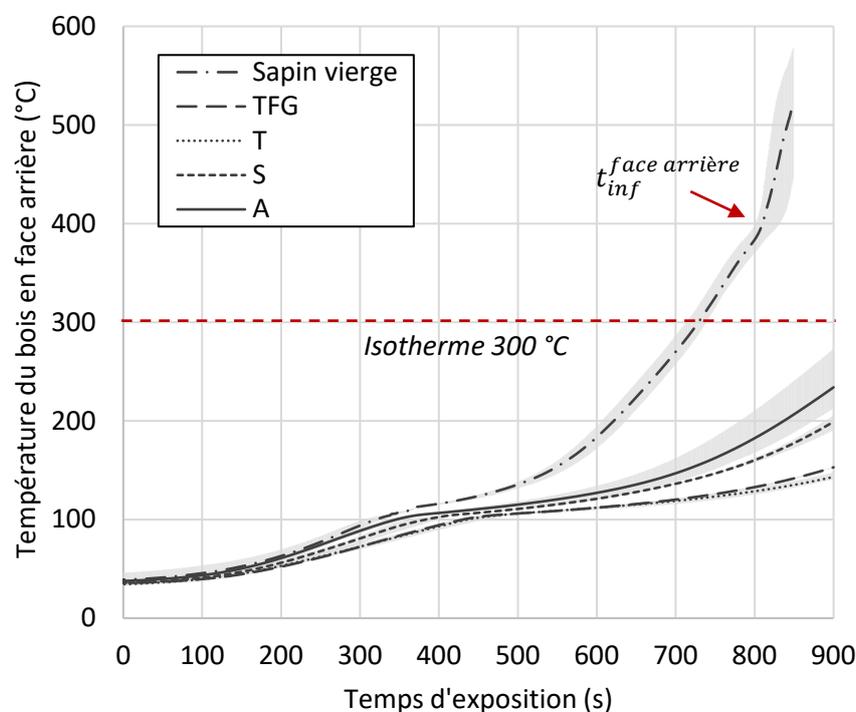


Figure 5.19 : Température de la face arrière du bois au cours du temps d'exposition ; relevée à l'aide de thermocouples greffés ; 50 kW.m^{-2}

Mesures de température de surface par caméra infrarouge

Des mesures complémentaires par caméra infrarouge ont été menées au cours des mêmes essais de la série X_n^{TC} (c.f. section 2.8.3). Pour rappel, l'étude de l'émissivité hémisphérique spectrale des revêtements sur bois sans exposition à un flux de chaleur et à $t = 10$ s à 50 kW.m^{-2} (après noircissement) ont permis de déterminer qu'une émissivité de 0,95 (sur la gamme spectrale de la caméra) constituait une bonne approximation des valeurs réelles des 4 systèmes au cours de l'expérimentation. Les spectres détaillés sont par ailleurs disponibles en [annexe H](#). Concernant le sapin vierge, une émissivité de 0.9 est retenue pour l'analyse de la température d'inflammation [264]. Nous pouvons noter que les mesures de caméra infrarouge, bien que limitées aux parties visibles du système, présentent l'intérêt de ne pas être intrusives et de limiter les perturbations des équilibres contrairement aux thermocouples. Cependant, cette dernière demeure difficile à mettre en œuvre de manière optimale dans les conditions expérimentales décrites. Plusieurs paramètres peuvent constituer des zones d'incertitude dans les mesures effectuées comme l'angle relativement fermé par rapport à la surface de l'échantillon ou le fort rayonnement ambiant du calorimètre à cône.

La zone d'analyse sélectionnée lors de nos essais (également appelée *ROI* ou « *Region Of Interest* »), notée Ellipse 1, est exposée en figure 5.20. Elle présente peu de reflets du rayonnement incident du cône chauffant et demeure plus facilement comparable aux données du thermocouple puisque les zones d'analyses sont superposées. L'utilisation d'une ellipse permet également de mesurer une température moyenne représentative en s'affranchissant des zones d'incertitudes que représentent les bords des échantillons.

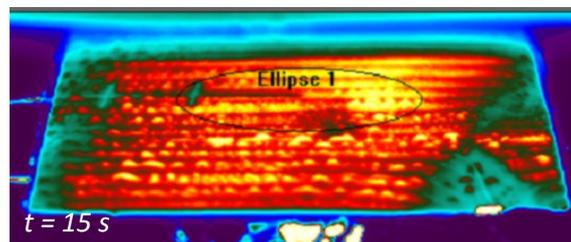


Figure 5.20 : Zone d'analyse elliptique sélectionnée pour la mesure par caméra infrarouge

Par ailleurs, une partie du flux reçu par l'échantillon, noté \dot{q}'' , est réfléchi par ce dernier lors de l'ouverture des volets du calorimètre à cône. Cette valeur a été prise en compte dans l'ajustement des données expérimentales et la température effective de la surface, notée T_{eff} , a été déterminée par l'équation (5.7) suivante :

$$T_{eff} = \left(\frac{\sigma T_{cam}^4 - (1-\varepsilon)\dot{q}''}{\varepsilon\sigma} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (5.7)$$

Avec ε l'émissivité de l'échantillon, $\sigma = 5,67.10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.K^{-4}$ (constante de Stephan Boltzmann) et T_{cam} la température moyenne mesurée par la caméra infrarouge sur la zone elliptique sélectionnée.

Les données ainsi obtenues au cours du temps sont renseignées au sein de la figure 5.21 ci-dessous.

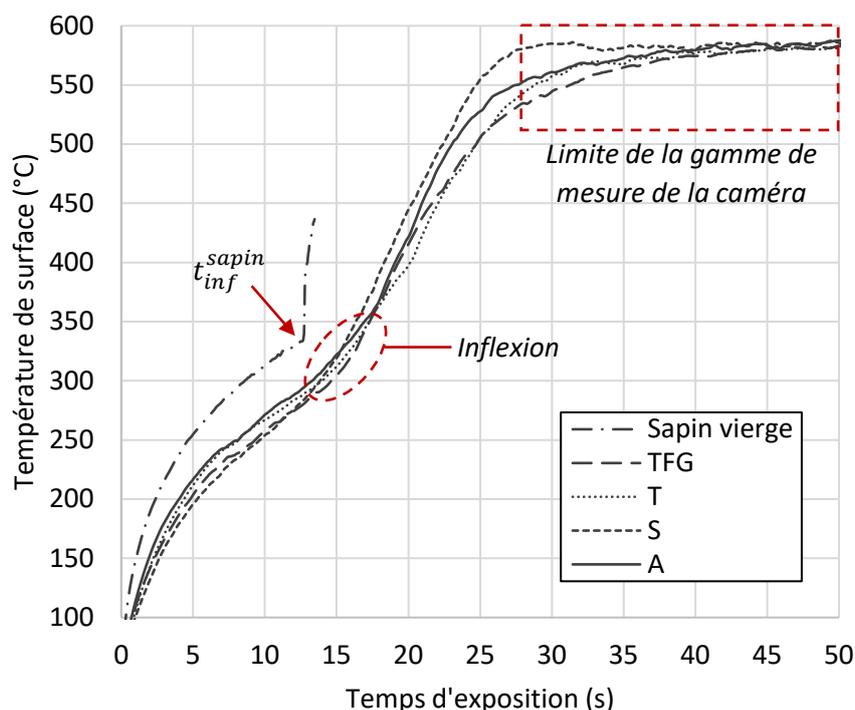


Figure 5.21 : Température de surface de l'échantillon en fonction du temps d'exposition ; relevée à l'aide de la caméra infrarouge ; 50 kW.m^{-2}

Nous pouvons noter que la mesure de la température de surface par caméra infrarouge ne peut être effectuée dans notre cas que sur les premières secondes d'exposition des échantillons au flux ($< 1 \text{ min}$). Dès 40 secondes, tous les échantillons atteignent une température de surface (couche intumescence ou bois vierge) de 600 °C , limite haute de la gamme de mesure de notre appareil (encadré rouge en figure 5.21). Ainsi, toute mesure au-delà de 500 °C n'est pas prise en compte pour la description de la dynamique d'échauffement des surfaces. Le comportement asymptotique observé à 600 °C et au-delà de 30 secondes d'exposition n'est donc qu'une limitation de notre moyen de mesure et ne traduit pas un phénomène réel. Un plateau est probablement atteint à l'équilibre thermique et lors de la stabilisation du système mais ce dernier n'est pas observé lors de notre étude.

Toutefois, ces données fournissent des éléments intéressants sur la dynamique des systèmes étudiés. Nous observons par exemple l'inflammation des échantillons de sapin vierge autour de 13 secondes d'exposition (flèche rouge) avec un saut de température observable sur le relevé de la caméra et au-delà duquel la mesure n'est plus possible (rayonnement non-filtré). Ce temps moyen est similaire à celui relevé lors des expérimentations non-intrusives (c.f. tableau 5.7). La température moyenne à l'inflammation mesurée par cette technique est de 340 °C pour le sapin vierge contre 320 °C lors de la mesure par thermocouples. L'écart observé entre les deux méthodes de mesure est faible ce qui est encourageant concernant la précision des températures recalculées T_{eff} [c.f. équation (5.6)]. Cependant, comme mentionné précédemment, la robustesse du dispositif expérimental pour l'obtention de mesures absolue n'est pas assurée compte-tenu des incertitudes mais les valeurs sont tout de même concordantes avec les données moyennes relevées dans la bibliographie et mentionnées précédemment.

Par ailleurs, un phénomène d'inflexion des températures de surface est observé pour les 4 systèmes ignifugés (cercle rouge en figure 5.21). Ce dernier est causé par le développement de la couche intumescente dès 15 secondes d'exposition. La croissance du système intumescent cause en effet une diminution de la distance entre le cône chauffant et la surface de l'échantillon engendrant une augmentation marquée de la température. L'inflexion peut ainsi marquer le début de l'intumescence que l'on mesure ici entre 15 et 20 secondes pour une température moyenne de surface du revêtement entre 290 et 320 °C. Afin de mieux visualiser les dynamiques d'échauffement des surfaces des couches intumescentes lors de leur développement, une vue agrandie de la figure 5.21 est proposée en figure 5.22.

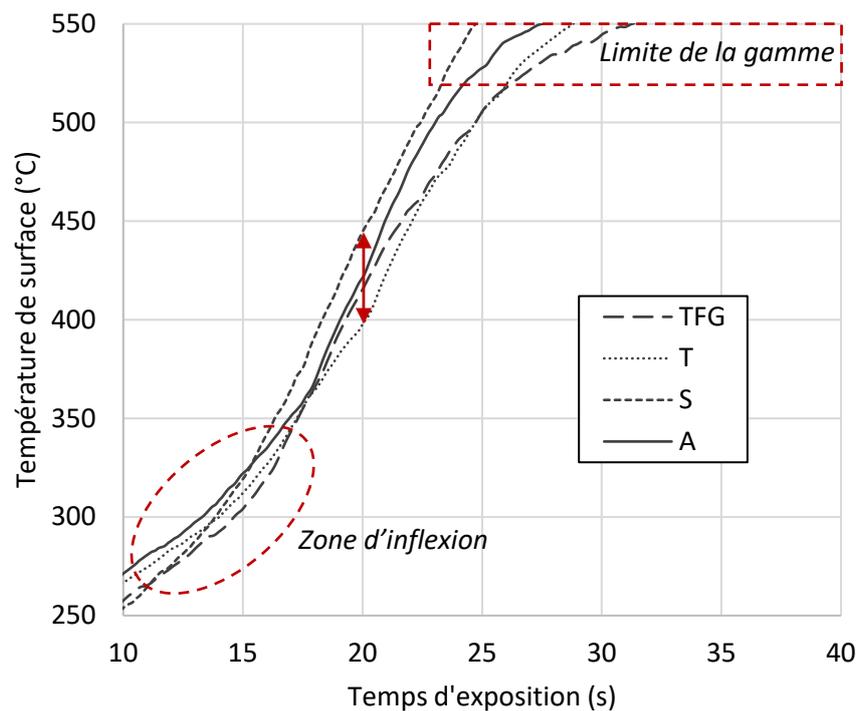


Figure 5.22 : Température de surface en fonction du temps d'exposition ; relevée à l'aide de la caméra infrarouge ; vue agrandie de la figure 5.21 ; 50 kW.m^{-2}

La phase d'augmentation de la température de surface des couches intumescentes entre le début de leur développement sur la zone d'inflexion (cercle rouge en figure 5.22) et la fin de la gamme de mesure de la caméra infrarouge (autour de 550 °C) peut fournir des indications intéressantes sur leur dynamique de développement. En effet, un décalage sensible des températures observées à un temps donné en fonction des systèmes peut traduire un écart dans l'épaisseur de la couche intumescente à ce même temps par la diminution de la distance au cône chauffant. Or, les échantillons ont montré une forte homogénéité dans les temps d'initialisation de la réaction d'intumescence. Ces écarts peuvent donc indiquer une disparité dans les vitesses de développement des systèmes ignifugeants après l'initialisation. À $t = 20 \text{ s}$ par exemple, une différence de température de surface de près de 50 °C est observée entre les échantillons T et S (double-flèche rouge en figure 5.22). Ces écarts sont toutefois sensibles et aucune conclusion ne peut être apportée sur la dynamique d'expansion des couches intumescentes sans une analyse complémentaire.

La technique de mesure de température de surface par caméra infrarouge a montré un potentiel pour la détermination du temps et de la température d'initialisation de l'intumescence par voie non-intrusive. Toutefois, ce procédé peut fortement souffrir d'un manque de robustesse à l'échelle du calorimètre à cône du fait des contraintes évoquées précédemment (angle, rayonnement parasite). Des expérimentations à l'échelle produit permettraient de tirer entièrement profit de la technique de mesure et des marqueurs définis ici grâce notamment à l'ouverture du dispositif expérimental avec des conditions plus favorables pour l'obtention de mesures plus justes ou avec une incertitude diminuée.

5.2.4. Dynamique d'expansion des systèmes intumescents

Afin de compléter les analyses réalisées précédemment, la dynamique d'expansion des systèmes est évaluée par la mesure de l'épaisseur moyenne de la couche intumescence au cours du temps à l'aide d'une caméra disposée dans le plan de la surface de l'échantillon selon le protocole décrit en section 2.8.3. La mesure moyenne est effectuée sur toute la largeur de la plaque (10 cm) à chaque seconde et est exprimée en centimètres. L'épaisseur, mesurée à l'aide d'un code informatique, est donnée jusqu'à l'inflammation des échantillons au-delà de laquelle la flamme entrave la mesure dynamique. La figure 5.23 ci-après présente une comparaison des épaisseurs mesurées pour les échantillons TFG, T, S et A dans les deux premières minutes d'exposition à un flux de 50 kW.m⁻². La mesure est entravée à partir du temps d'inflammation et est donc arrêtée à ce moment-là (flèche noire en figure 5.23).

Les données d'épaisseur des couches intumescents exposées au sein de cette figure sont analogues aux données obtenues à l'échelle macroscopique (pastilles) exposées notamment en section 4.3.2. Si l'on compare les temps d'initialisation de la réaction d'intumescence observés ici (premiers points d'inflexion des courbes – flèche rouge en figure 5.23) à ceux mesurés à l'échelle des pastilles, nous pouvons noter un comportement plus homogène et une avancée du temps mesuré. Les formulations T et S montraient par exemple des temps d'initialisation entre 30 et 40 secondes à l'échelle des pastilles qui sont ici avancés autour de 15 secondes. Ce décalage pourrait être attribué à deux éléments. D'une part au changement d'échelle avec le passage d'une pastille avec une surface exposée de 1,33 cm² à des échantillons de sapin avec une surface de 100 cm² ce qui peut altérer les cinétiques de transfert thermique. Et d'autre part du fait de la modification du système global dans lequel évolue le mélange ternaire par l'intégration notamment d'un liant et l'application sur le substrat bois. Ces éléments, réactifs face à un flux de chaleur, peuvent ainsi modifier la dynamique du système substrat – revêtement. Le liant vinylique *FR797* est par exemple défini par le fabricant comme un liant promoteur de charbonnement (« *char promoting* ») sans pour autant qu'un effet retardateur de flamme intrinsèque ait pu être observé par l'application du liant seul à l'échelle matériau.

Au-delà du point d'initialisation de la réaction d'intumescence, deux comportements divergents sont observés. Les échantillons S et A (biosourcés) montrent une forte vitesse de développement de la couche intumescence de 15 à 30 secondes d'exposition avec une épaisseur temporairement supérieure aux échantillons TFG et T. Les croissances constatées entre 10 et 40 secondes pour les différents systèmes semblent corrélées à l'augmentation de température de surface mesurée par caméra infrarouge (c.f. figure 5.22). Ces données corroborent l'hypothèse avancée précédemment selon laquelle les systèmes pour lesquels l'expansion est la plus rapide sont ceux dont la température de surface augmente le plus vite.

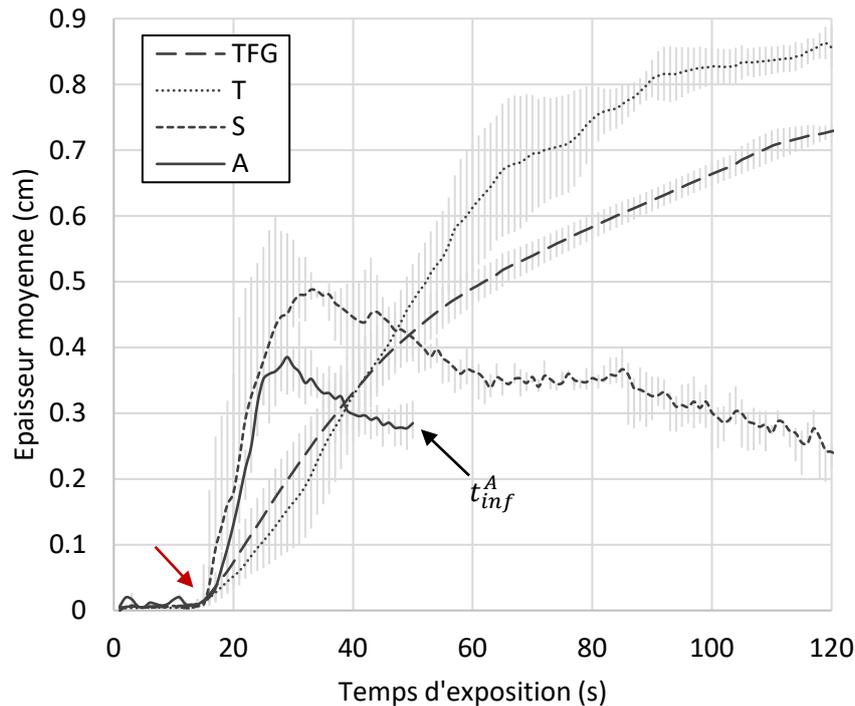


Figure 5.23 : Epaisseur moyenne de la couche intumescente en fonction du temps d'exposition au flux ; 50 kW.m^{-2}

Les épaisseurs des systèmes S et A atteignent respectivement 0,4 et 0,5 cm environ autour de 30 secondes avant d'entamer une phase de décroissance. Cette décroissance est causée par un affaissement de la couche intumescente sous l'effet de la sollicitation thermique et de l'oxydation partielle du résidu charbonneux formé. C'est d'ailleurs cette décroissance et cette déformation de la couche qui est souvent à l'origine de l'inflammation soutenue du substrat comme décrit en section 5.2.1 relative aux phénomènes d'inflammation des systèmes ignifugés. D'autre part, les couches intumescentes des échantillons TFG et T montrent des croissances moins rapides de leurs épaisseurs mais continues sur les 120 premières secondes d'exposition (c.f. figure 5.23). Les vitesses de croissance des systèmes sont représentées sur la figure 5.24 afin de mieux quantifier les divergences dans la cinétique de formation des couches intumescentes.

La vitesse de croissance moyenne des couches intumescentes est un indicateur qui a déjà été utilisé auparavant lors de l'étude du phénomène à l'échelle macroscopique. Sur la représentation en figure 5.24, une vitesse positive traduit une croissance du système et une vitesse négative traduit une décroissance ou un affaissement. Comme mentionné précédemment, les échantillons S et A montrent effectivement une vitesse de croissance supérieure aux échantillons TFG et T de l'initialisation de la réaction jusqu'à 30 secondes d'exposition. Les vitesses maximales atteintes pour les systèmes biosourcés sont similaires autour de $0,4 \text{ mm.s}^{-1}$ entre 22 et 24 secondes avant de diminuer drastiquement pour finalement atteindre un état de décroissance ou de stabilisation de la couche (vitesses négatives ou nulles) au-delà de 30 secondes. Comparées aux vitesses mesurées à l'échelle des pastilles (c.f. figure 4.21 en section 4.3.2), nous remarquons une augmentation significative pour les deux systèmes S et A qui montraient des valeurs maximales respectives de $0,2$ et $0,3 \text{ mm.s}^{-1}$. Cette augmentation pourrait être attribuée aux mêmes éléments présentés pour l'avancement du temps de réaction à savoir, le changement d'échelle et la complexification du système réactionnel. Concernant

les systèmes TFG et T, les vitesses maximales observées sont de l'ordre de $0,15 \text{ mm.s}^{-1}$. Dans le cas des échantillons T, cette vitesse peut également être comparée à celle observée à l'échelle macroscopique qui était de $0,33 \text{ mm.s}^{-1}$. Une diminution significative est donc observée. Il convient toutefois de noter que les résultats obtenus aux deux échelles sont difficilement comparables du fait de la quantité de réactif mobilisée rapportée à la surface exposée de l'échantillon ($1,5 \text{ g.cm}^{-2}$ sur les pastilles contre $0,017 \text{ g.cm}^{-2}$ à l'échelle matériau).

La dynamique de croissance améliorée des systèmes biosourcés pourrait être en partie attribuée à la décomposition de la source de carbone incorporée. En effet, il a été montré lors de l'étude de la dégradation de l'acide gallique (c.f. section 4.1.3), que ce dernier subit une réaction de décarboxylation autour de 280 °C . Cette réaction survient donc simultanément à la réaction d'intumescence avec l'APP. La libération d'une grande quantité de CO_2 inerte pendant cette phase agirait de manière analogue à la mélamine mais avec une cinétique plus avantageuse puisque la mélamine montre une dégradation maximale (libération d'ammoniac) autour de 350 °C seulement (c.f. section 4.1.4). La libération précoce de gaz inerte dans le cas des systèmes biosourcés pourrait ainsi causer une expansion prématurée et rapide de la couche expansive par rapport aux systèmes TFG et T. Il a été déterminé en section 3.4.4 que l'extrait de liège A était composé de nombreuses molécules analogues à l'acide gallique qui pourraient se décomposer de manière similaire lorsque soumis à l'effet d'une chauffe et ainsi être à l'origine du même phénomène observé dans le cas du système A. Une perte de masse marquée de l'extrait A avait d'ailleurs été notée autour de 300 °C lors de l'analyse de la vitesse de perte de masse des extraits à l'analyseur thermogravimétrique (c.f. section 3.3.2). L'analyse IRTF des gaz émis lors de la dégradation thermique de l'extrait A avait d'ailleurs montré des bandes caractéristiques du CO_2 à cette température (c.f. figure 3.19 ; section 3.3.2).

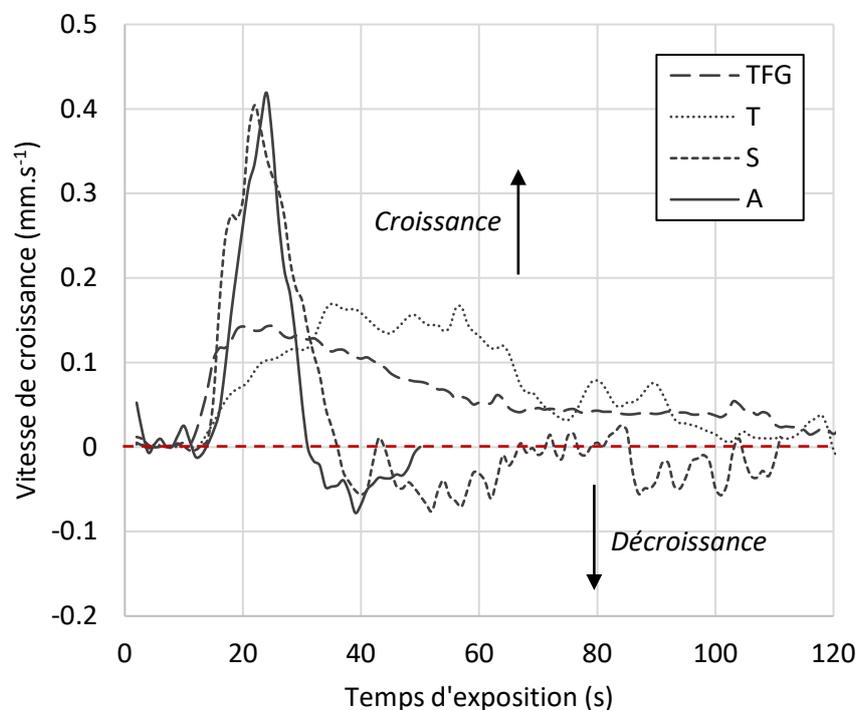


Figure 5.24 : Vitesses de croissance/décroissance des couches intumescentes en fonction du temps d'exposition ; 50 kW.m^{-2}

La figure 5.25 permet une visualisation plus globale de l'évolution de l'épaisseur des couches intumescentes au cours du temps d'exposition. Nous pouvons y observer les épaisseurs maximales atteintes par les différents systèmes avant l'affaissement (flèches rouges en figure 5.25) mesurées entre 0,85 et 0,9 cm pour les systèmes T et TFG ce qui est environ deux fois supérieur aux systèmes biosourcés. Le phénomène de décroissance par dégradation de la couche intumescente est également observé pour les échantillons TFG et T avec toutefois une pente moins marquée que pour les biosourcés indiquant une meilleure stabilité face à la sollicitation thermique sur des temps plus longs. Comme mentionné précédemment, les tailles maximales atteintes sont bien inférieures à celles observées à l'échelle des pastilles (c.f. figure 4.20 en section 4.3.2) du fait de la diminution, à cette échelle, de la quantité de réactif disponible par unité de surface. Les points d'inflexion au-delà desquels un affaissement est constaté pourraient ainsi être corrélés à l'épuisement du réactif et à l'arrêt de la réaction d'intumescence qui n'a pas pu être observé à l'échelle macroscopique. Les systèmes TFG et T montrent donc effectivement une meilleure capacité à la formation d'une couche épaisse et stable sur des temps d'exposition longs permettant de décaler effectivement le temps d'inflammation des échantillons (c.f. section 5.2.1). Les échantillons biosourcés présentent une capacité d'expansion et une stabilité thermique plus faible qui se traduisent par une plus faible propension à décaler le temps d'inflammation. Ces éléments fournissent des informations cruciales pour envisager l'optimisation de ces systèmes et l'amélioration de leurs performance face au feu. Toutefois l'étude de la dynamique de croissance est un résultat prometteur à l'échelle matériau puisqu'elle indique que les systèmes biosourcés présentent une meilleure cinétique de développement dans les premières secondes d'exposition à un flux de 50 kW.m^{-2} (c.f. figure 5.24). Cet avantage par rapport aux systèmes TFG et T pourrait trouver une application dans l'ignifugation de matériaux combustibles exposés à une forte sollicitation thermique sur des temps relativement faibles. Ces *scenarii* d'exposition sont par exemple souvent caractéristiques des feux de végétation aux interfaces forêt – habitat.

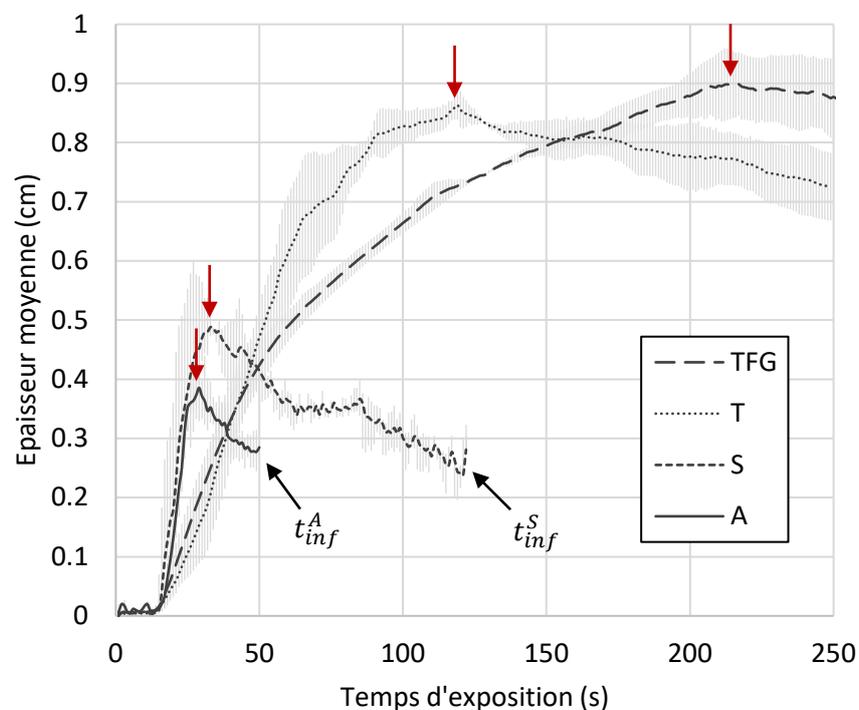


Figure 5.25 : Epaisseur moyenne de la couche intumescente ; vue d'ensemble de la figure 5.23

5.3. Caractérisation des systèmes substrat – revêtements évolués après exposition

La caractérisation du système substrat – revêtement après exposition au calorimètre à cône pendant 15 minutes (900 secondes ; c.f. section 2.8.3) est menée sur les échantillons de la série d'expérimentations intrusives X_n^{TC} . Ce mode opératoire permet de « figer » l'expérimentation dans un stade d'avancement intermédiaire, avant dégradation complète de l'échantillon. Pour cela les échantillons sont soustraits au flux de chaleur et placés sous cloche hermétique afin de ralentir puis stopper la dégradation. Deux études sont ainsi réalisées à savoir la mesure de l'avancée des fronts de carbonisation et de pyrolyse dans l'échantillon et l'imagerie des couches intumescents formées par microscopie électronique à balayage.

5.3.1. Avancée des fronts de pyrolyse et de carbonisation

Lors de l'exposition d'un échantillon à une sollicitation thermique, le bois va s'échauffer, subir des réactions de pyrolyse et se transformer en charbon (processus de carbonisation ; c.f. section 1.1.5). Comme mentionné lors de l'étude de la température en face arrière des échantillons (c.f. section 5.2.3), ces réactions suivent usuellement un gradient de température au sein du matériau. Il est par exemple communément admis que le front de carbonisation du bois suit ou se rapproche de l'isotherme 300 °C comme l'ont démontré expérimentalement Terrei et al. [291]. La figure 5.26 suivante présente les différentes zones dissociables lors de l'observation en coupe d'un échantillon de bois exposé à un flux de 50 kW.m⁻². La couche de charbon est issue du processus de carbonisation et protège le bois vierge. Une zone de dégradation graduelle appelé zone de pyrolyse est observée entre les deux. L'étude présentée dans cette section se focalise sur la position des interfaces entre ces zones à savoir le front de carbonisation (délimitation entre le charbon et la zone de pyrolyse) et le front de pyrolyse (délimitation entre zone de pyrolyse et bois vierge). Le front de pyrolyse est considéré comme la démarcation au-delà de laquelle aucune coloration du bois n'est observée.

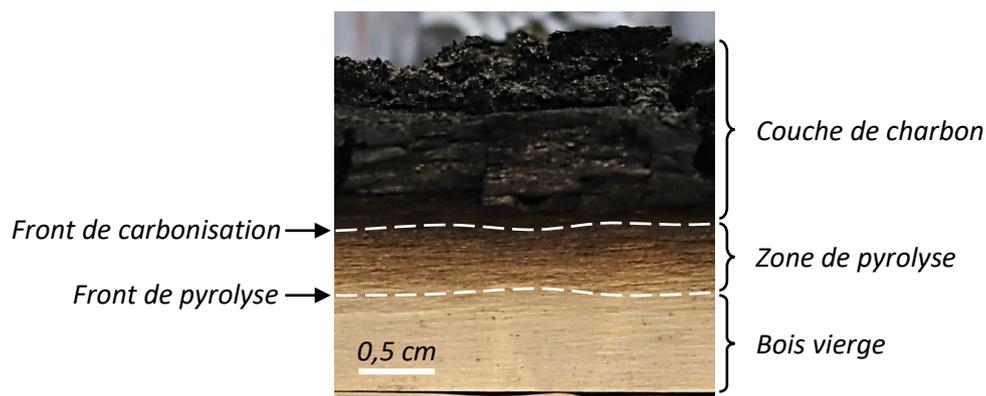


Figure 5.26 : Observation en coupe des zones de dégradation du bois ; 50 kW.m⁻² pendant 15 minutes

La position des différents fronts est déterminée par traitement d'image à l'aide d'un code informatique. Les mesures sont effectuées sur toute la largeur de l'échantillon (10 cm) qui a été découpé en son centre afin d'estimer au mieux la position des fronts à l'endroit où le flux reçu par l'échantillon est le plus homogène. Des spécimens sont présentés au sein de la figure 5.27 suivante.

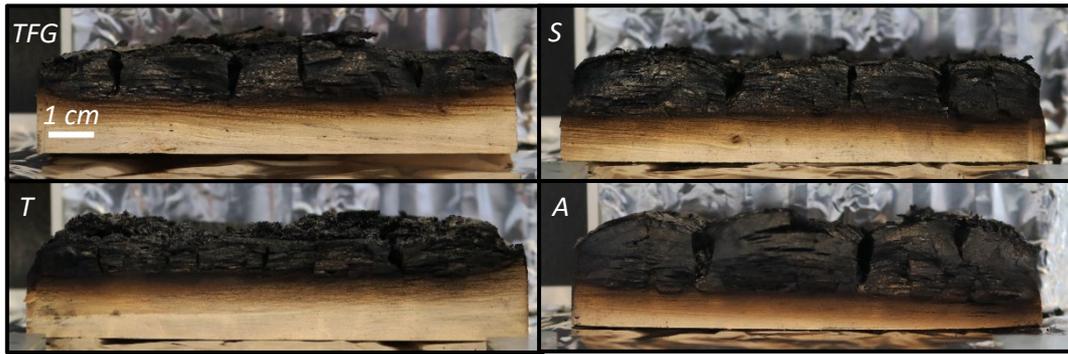


Figure 5.27 : Photographies d'échantillons coupés en leur centre après 15 min à 50 kW.m^{-2}

Les positions moyennes des fronts de carbonisation au sein des échantillons après 15 min d'exposition à 50 kW.m^{-2} sont présentées en figure 5.28 et détaillées au sein du tableau 5.12. Nous remarquons une différence significative entre les positions des fronts de carbonisation selon les échantillons. Les systèmes TFG et T montrent une avancée moins marquée avec des valeurs moyennes respectives de 0,89 et 0,8 cm contre 1,16 et 1,33 respectivement pour les systèmes S et A. De ces valeurs peuvent être déduites des vitesses moyennes d'avancée du front de carbonisation en les rapportant au temps d'exposition (15 minutes). Il convient toutefois de noter que la vitesse d'avancée du front de carbonisation est dépendante de nombreux facteurs. Comme ont pu le montrer Terrei et al. [291], elle augmente linéairement avec le flux de chaleur imposé à l'échantillon et elle diminue avec la profondeur du front ainsi que le temps d'exposition. Toutefois le calcul des vitesses moyennes peut constituer un bon indicateur dans l'étude comparative des différents systèmes intumescents.

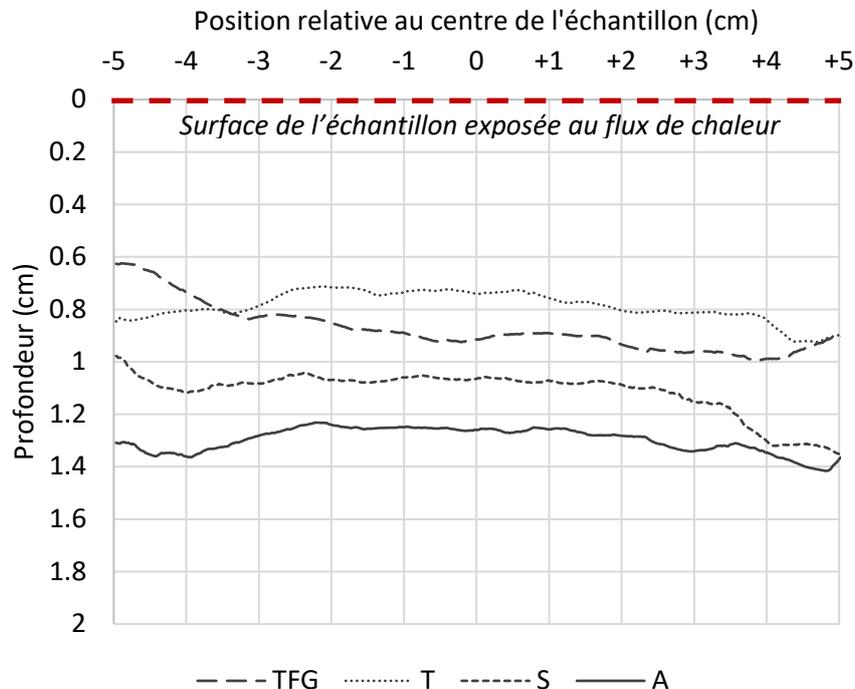


Figure 5.28 : Avancée moyenne des fronts de carbonisation au sein des échantillons après 15 min d'exposition à 50 kW.m^{-2}

Tableau 5.12 : Données moyennes de profondeur et de vitesse d'avancée du front de carbonisation

	TFG	T	S	A
Profondeur moyenne à 15 min (mm)	$8,9 \pm 1,4$	$8 \pm 0,8$	$11,6 \pm 0,9$	$13,3 \pm 1,6$
Vitesse d'avancée moyenne (mm.min⁻¹)	$0,6 \pm 0,07$	$0,53 \pm 0,03$	$0,78 \pm 0,09$	$0,89 \pm 0,04$

D'après les données de température de la face arrière des échantillons relevés en section 5.2.3 (c.f. figure 5.19), la face non-exposée du sapin vierge atteint l'isotherme 300 °C autour de 730 secondes d'exposition à 50 kW.m⁻² avec une inflammation pilotée. Si l'on considère l'isotherme 300 °C comme représentative de l'arrivée du front de carbonisation sur la face arrière, nous obtenons une vitesse moyenne d'avancée (sur 15 minutes) de 1,64 mm.min⁻¹ ce qui, selon la revue de Babrauskas [292], est concordant avec les valeurs obtenues pour les bois tendres dans des conditions expérimentales similaires (15 min d'exposition, 50 kW.m⁻² ; piloté). La considération de l'isotherme 300 °C constitue probablement une simplification par rapport à la réalité des transferts thermiques au sein du matériau mais elle permet néanmoins une comparaison correcte des données expérimentales obtenues pour les systèmes ignifugés [290].

Les échantillons ignifugés montrent tous une capacité marquée à ralentir la vitesse de progression du front de carbonisation par rapport au sapin vierge (c.f. tableau 5.12). Ces résultats sont cohérents avec les mesures de température relevées en face arrière des échantillons (c.f. figure 5.19 en section 5.2.3) pour lesquelles nous avons observé qu'aucun système ignifugé n'avait atteint l'isotherme 300 °C avant la fin des 15 minutes d'exposition. D'une manière générale, nous pouvons noter que les échantillons pour lesquels les temps d'inflammation moyens (t_{inf}) sont les plus retardés semblent montrer un front de carbonisation moins avancé à 15 min et par conséquent une vitesse de progression inférieure sur ce même laps de temps. Cette observation est cohérente puisque la vitesse de carbonisation augmente drastiquement lors du temps de résidence des flammes [57].

L'avancée du front de pyrolyse dans le bois est également étudiée selon le même protocole que précédemment. À la différence du front de carbonisation, il est difficile de relier la position du front de pyrolyse à une courbe isotherme. La comparaison avec les données du sapin vierge est donc impossible compte-tenu du fait que les échantillons vierges sont entièrement carbonisés à la fin des 15 minutes d'exposition. Toutefois l'observation des données consignées au sein de la figure 5.29 et du tableau 5.13 permettent d'établir que la position du front de pyrolyse est corrélée à celle du front de carbonisation. Les écarts observés entre les deux fronts sont sensiblement identiques entre les échantillons et permettent d'établir que l'épaisseur moyenne de la zone de pyrolyse ; soit l'écart entre les fronts de pyrolyse et de carbonisation (c.f. figure 5.26) ; est de 3,5 à 4 mm. Notons toutefois que cette valeur est uniquement représentative à $t = 15$ min car la différence de vitesse constatée entre l'avancée des fronts de carbonisation et de pyrolyse ($\Delta v = 0,23$ mm.min⁻¹ en moyenne pour tous les échantillons) indique que cette épaisseur n'est pas constante sur toute la durée de l'expérience et qu'elle tend même à augmenter.

Par ailleurs, une concavité assez nette est observée au niveau des fronts de pyrolyse représentés en figure 5.29 avec des progressions plus marquées sur les bords des échantillons. Ce phénomène, moins visible sur les positions des fronts de carbonisation représentées en figure 5.28, peut-être dû aux effets de bords caractéristiques des systèmes de taille réduite étudiés au calorimètre à cône. La distance de 6 cm fixée entre le cône chauffant et l'échantillon peut également être source d'incertitude concernant l'homogénéité du flux de chaleur reçu à la surface de l'échantillon. Cette incertitude est principalement marquée sur les bords ce qui peut impacter le développement de la couche intumescence et toutes les mesures qui en découlent dans ces zones. Par ailleurs, les essais sont menés sans porte-échantillon

(côtés du spécimen enveloppés d'aluminium mais apparents ; c.f. section 2.8.3) ce qui peut causer un échauffement du substrat par les côtés du spécimen. Ainsi, pour mieux discuter les dynamiques d'avancement du front de pyrolyse dans le bois et s'affranchir de l'incertitude liée aux effets de bords, les données de profondeur et de vitesse du front de pyrolyse sont déterminées entre - 2,5 et + 2,5 cm par rapport au centre de l'échantillon.

Tableau 5.13 : Données moyennes de profondeur et de vitesse d'avancée du front de pyrolyse (entre - 2,5 et + 2,5 cm)

	TFG	T	S	A
Profondeur moyenne à 15 min (mm)	$13 \pm 1,3$	$11,5 \pm 1,1$	$14,7 \pm 1,3$	$17,2 \pm 1,2$
Vitesse d'avancée moyenne (mm.min⁻¹)	$0,87 \pm 0,04$	$0,73 \pm 0,05$	$0,98 \pm 0,05$	$1,15 \pm 0,03$

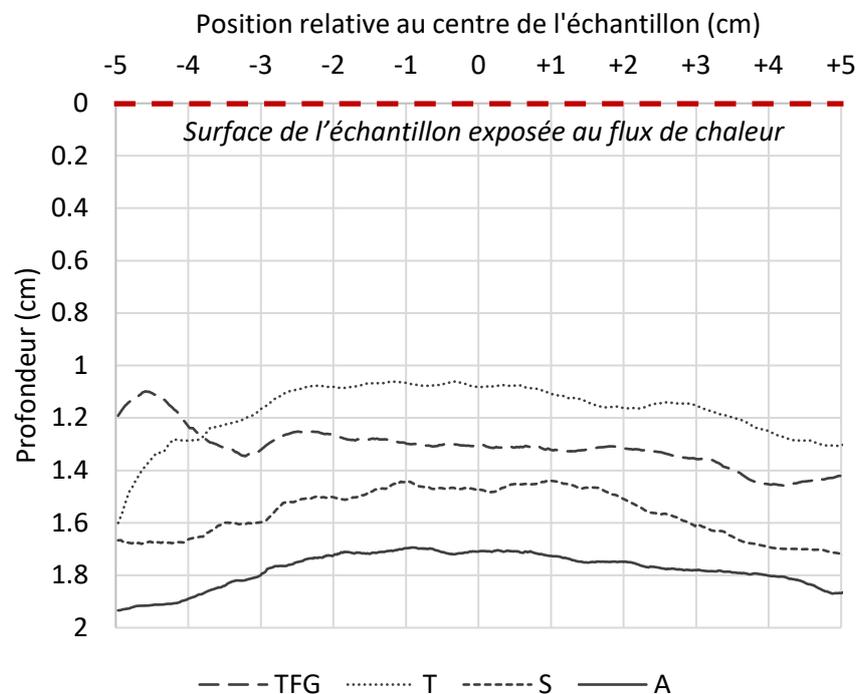


Figure 5.29 : Avancée moyenne des fronts de pyrolyse au sein des échantillons après 15 min d'exposition à 50 kW.m⁻²

Diminuer la vitesse de progression du front de pyrolyse représente également un atout majeur compte tenu du fait que le bois perd rapidement une partie de ses propriétés mécaniques lors de son échauffement (c.f. section 1.1.5 ; figure 1.10). Les 4 systèmes ignifugés étudiés permettent dans tous les cas d'éviter la dégradation complète du substrat après 15 minutes d'exposition à 50 kW.m⁻². Comme mentionné précédemment, cet indice de performance est étroitement lié à la capacité du système à retarder le temps d'inflammation du bois mais son observation permet de montrer et de quantifier l'effet d'isolation thermique du substrat par la couche intumescence. Des essais sans inflammation (non-pilotés et avec une sollicitation thermique inférieure) pourraient fournir des informations complémentaires sur la capacité des systèmes à modifier la vitesse de progression des

fronts de carbonisation et de pyrolyse en s'affranchissant de l'incertitude générée par la survenue plus ou moins tardive de l'inflammation (accélération de la vitesse de progression). Un tel mode opératoire s'éloignerait toutefois des conditions réelles d'incendie. Les courbes détaillées de progression des fronts de carbonisation et de pyrolyse au sein des échantillons sont consignées en annexe I.

5.3.2. Imagerie des couches intumescentes formées

Une campagne d'imagerie des couches intumescentes formées après 15 minutes d'exposition à 50 kW.m⁻² est également proposée. La microscopie électronique à balayage permet pour cela une observation détaillée des microstructures issues de la réaction d'intumescence. Les échantillons sont découpés afin de permettre l'observation du plan vertical qui semble être le plus adapté pour fournir des informations sur l'agencement des structures charbonnées. Ce plan suit en effet la direction axiale de croissance de la couche expansive. Sur ce même plan, la capture d'image est effectuée dans la mesure du possible sur une zone intermédiaire entre la surface exposée de la couche charbonnée et sa base afin d'observer des structures évoluées mais peu dégradées par le flux ou l'inflammation.

La figure 5.30 consigne deux micrographes par système à une échelle de 1 mm (x 40). Une structure microscopique singulière par rapport aux autres systèmes est notée pour l'échantillon TFG avec une organisation en feuillets de taille relativement homogène sur toute l'épaisseur de la zone observée. Ces feuillets semblent constituer une structure alvéolaire avec des cavités d'une taille de l'ordre de 100 µm de diamètre environ. Rappelons que cette structure homogène est issue d'une formulation commerciale optimisée et que la comparaison avec nos formulations est réalisée à titre indicatif.

Il n'existe pas, dans l'état des connaissances actuelles, de réel consensus scientifique permettant d'établir une relation entre les performances d'un système face au feu et l'apparence des microstructures de la couche intumescence observées. D'une manière générale, les échantillons T ont en effet montré les meilleures performances lors de l'étude de réaction au feu avec notamment une inflammation fortement retardée par rapport aux échantillons TFG (614 contre 322 secondes ; c.f. tableau 5.7 en section 5.2.1). Pourtant, lors de l'analyse des micrographes, les couches charbonnées des échantillons T présentent une hétérogénéité marquée avec des zones de micro-structuration en feuillets similaires au revêtement TFG (c.f. zones en pointillés blancs en figure 5.30) mais également la présence de cavités (c.f. zone en tirets blancs en figure 5.30). Cette alternance de microstructures en feuillets et de cavités est également observée au sein des échantillons S et A (c.f. zones en tirets et en pointillés blancs). Cette caractéristique ne semble toutefois pas être un facteur de diminution de la performance face au feu compte-tenu de la performance globale du revêtement T. Par ailleurs, les échantillons TFG peuvent également présenter des cavités dans leur structure charbonnée comme nous pouvons par exemple l'observer au niveau des flèches blanches en figure 5.30. Ces dernières restent toutefois rares et de taille contenue par rapport aux autres systèmes. De leur côté, les échantillons S présentent des cavités de taille importante, en apparence plus grandes que celles observées pour les systèmes T et A, avec des tailles atteignant les 1 mm de diamètre (c.f. double flèche blanche en figure 5.30) contre 0,5 à 0,7 mm pour les deux autres systèmes. Une comptabilisation du nombre de cavités dans un volume défini de couche expansée pourrait constituer une perspective de travail intéressante pour une caractérisation plus approfondie des systèmes évolués. En effet, la mesure combinée de la taille des cavités et de leur nombre pourrait potentiellement aider à la définition d'une microstructure optimale par l'analyse comparée des données obtenues précédemment au calorimètre à cône. En l'état, il est toutefois difficile de conclure sur l'apport de la taille des cavités sur le caractère isolant de la couche formée.

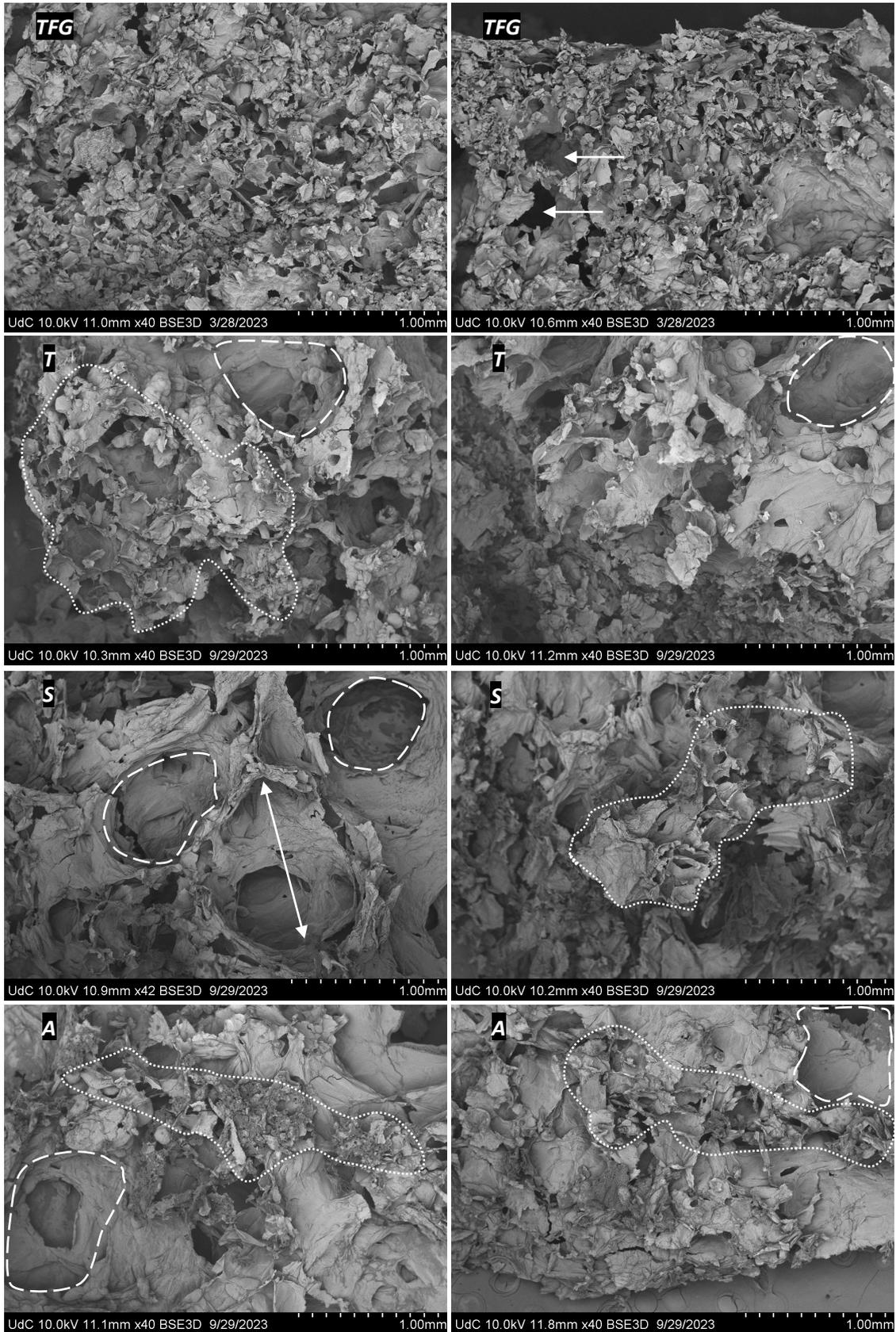


Figure 5.30 : Micrographes des couches carbonnées après 15 minutes d'exposition à 50 kW.m^{-2} au MEB ; plan transversal

Il est difficile d'établir la cause exacte de l'apparition de cavités au sein des systèmes T, S et A. Toutefois, leur absence dans le système TFG indique qu'il existe potentiellement un paramètre discriminant entre ces deux groupes. Comme mentionné lors de l'étude de la structure microscopique des revêtements en section 5.1, les échantillons TFG ne présentaient pas de signe de présence de mélamine ou d'agents azotés pouvant agir comme agent gonflant au sein de la formulation. Cela a notamment été confirmé par la mesure de l'abondance en azote par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (SXDE) avec une abondance relative de 6 % (en nombre de noyaux), que nous pouvons attribuer exclusivement aux unités ammonium de l'APP (c.f. tableau 5.4 en section 5.1.2). Par ailleurs, l'absence d'agent gonflant azoté dans la solution commerciale peut également être observée lors de l'analyse de la concentration en ammoniac dans les fumées au cours des essais au calorimètre à cône. Ces résultats sont présentés en figure 5.31 et indiquent un dégagement bien inférieur pour les systèmes TFG par rapport aux systèmes T, S et A avec une concentration maximale respective de 13 ppm contre 36 ppm en moyenne dans les premières secondes de développement des couches intumescentes. Le dégagement d'ammoniac observé pour le système TFG pourrait également être attribué à la libération du produit par l'APP lors de l'échauffement du revêtement (c.f. section 4.1.1 relative à la dégradation thermique de l'APP).

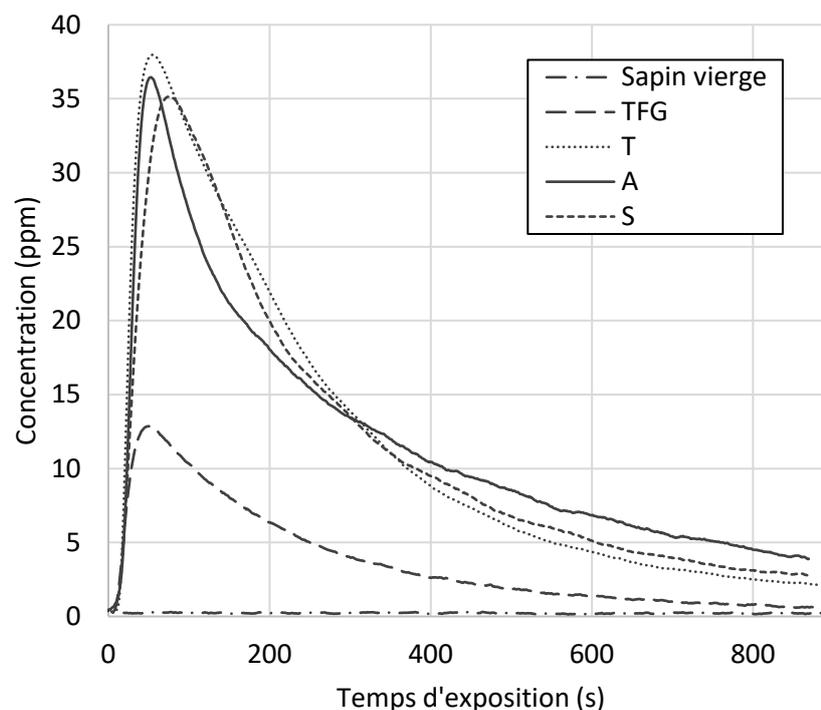


Figure 5.31 : Concentration en ammoniac dans les fumées au cours de l'exposition des échantillons ; 50 kW.m^{-2}

D'autre part, les systèmes formulés dans notre laboratoire intègrent effectivement de la mélamine qui a pu être observée par MEB – SXDE sous forme de cristaux gris plus ou moins purs et de taille variable (c.f. tableau 5.5 en section 5.1.2). Cette différence majeure (présence ou absence d'agent gonflant) dans la formulation des systèmes pourrait expliquer la discrimination entre les deux types de structures observées dans les couches carbonnées. Par ailleurs, l'agencement de la mélamine sous

forme de cristaux dans les revêtements, mise en évidence par l'analyse SXDE des microstructures en fin de section [5.1.2](#), pourrait expliquer la présence de grandes cavités qui se formeraient autour de ces mêmes cristaux de taille variable. L'évaluation expérimentale de l'impact de la mélamine sur la structuration de couches charbonnées formées par les systèmes T, S et A pourraient être permise par la réalisation de formulations sans ce réactif. S'il s'avère que l'agent gonflant est bien à la source de la formation de ces cavités, il serait possible d'envisager de diminuer la granulométrie de l'agent gonflant dispersé au sein de nos formulations pour entraver ce phénomène. Ces observations permettent également d'ouvrir une discussion quant à la sélection d'un agent gonflant approprié et son taux d'incorporation dans la formulation. La mélamine a en effet été sélectionnée après une étude bibliographique rigoureuse mais d'autres alternatives, parfois biosourcées, sont envisageables comme les dérivés d'acides aminés. D'autant plus que, comme mentionné en section [1.2.3](#) de l'étude bibliographique, la mélamine fait l'objet d'une attention particulière du fait de son classement récent comme agent potentiellement cancérigène (c.f. règlement européen *CLP* et *REACH*).

Dans le cas du système S, l'observation de cavités de taille supérieure aux systèmes T et A pourrait également être attribuée à la décarboxylation de l'acide gallique décrite notamment en section [4.1.3](#) relative à la dégradation thermique de ce composé. La décarboxylation, qui survient autour de 280 °C, pourrait en effet participer à l'expansion rapide de la couche charbonnée et à la formation de cavités de taille importante par dégagement de CO_2 gazeux dans la structure lors de l'exposition à la chaleur. Ce même phénomène de décarboxylation a été observé lors de l'étude de la décomposition thermique des extraits de liège vierge riches en composés phénoliques (c.f. section [3.3.2](#)). Cependant, dans le cas du système A, du fait qu'il s'agisse d'un extrait brut non-purifié, le phénomène de formation de cavités de plus grande taille serait atténué par rapport à l'acide gallique. Il a par ailleurs été évoqué en section [5.2.4](#) que cette même réaction de décarboxylation pourrait être à l'origine de la cinétique d'expansion améliorée des systèmes intumescents biosourcés.

D'une manière générale, nous pouvons également noter une altération graduelle de la structuration des couches intumescents entre les systèmes T, S et A avec notamment une diminution apparente des zones organisées sous forme de feuillets dans les systèmes biosourcés. Dans le cas de l'échantillon A, cette déstructuration pouvait être attendue compte tenu du fait que l'extrait naturel de liège vierge incorporé est constitué d'une multitude de composés pouvant initier une réaction d'intumescence avec le polyphosphate d'ammonium. L'observation d'une structuration moins homogène (comparée notamment aux systèmes TFG et T) pourrait en partie expliquer la moins bonne capacité du système A à décaler le temps d'inflammation puisqu'elle pourrait être à l'origine de fragilités dans la couche intumescence et causer l'installation précoce de la flamme sur le substrat (c.f. section [5.2.1](#)) par rapport aux autres systèmes.

Lors de l'analyse combinée des structures observées au MEB et des différents indices de réaction au feu, il semblerait que le système T tire profit de cet agencement composé de feuillets et de cavités. Le système APP – pentaérythritol est en effet robuste et a fait l'objet de nombreuses études. Son agencement moléculaire après la réaction d'intumescence, décrit en section [1.2.3](#) de ce manuscrit et notamment par Bourbigot et al [104], semble présenter une bonne résistance thermique dans le temps. Les systèmes S et A tirent plus difficilement profit de leur microstructure pourtant similaire ce qui pourrait indiquer que la tenue de la couche charbonnée face à la sollicitation thermique serait plutôt déterminée à l'échelle moléculaire. Des analyses complémentaires de RMN du phosphore pourraient fournir des informations complémentaires sur l'agencement moléculaire des systèmes biosourcés au cours du temps d'exposition en mettant notamment en lumière la tenue de la structure phosphocarbonée par l'observation et la quantification des liaisons $P - O - C$ par exemple.

L'observation microscopique des couches intumescents formées a permis de montrer les différences structurelles entre les systèmes étudiés et d'émettre des hypothèses quant à leur lien avec la performance au feu des échantillons. Toutefois, il n'existe pas de métriques dédiées à la caractérisation de la performance structurelle intrinsèque d'une couche charbonnée. Nous pouvons imaginer la réalisation de mesures avancées de résistance mécanique ou de conductivité thermique mais ces prospections se heurtent souvent à un manque d'outils adaptés. De plus, la microstructure alvéolaire des couches intumescents est fragile et la mise en œuvre de techniques destructives entraîne souvent une altération de l'échantillon étudié. Dans notre cas, il n'est pas exclu que la découpe des échantillons ait pu mener à une déformation ou un arrachement localisé des microstructures. De même, la mise œuvre du MEB nécessite de soumettre l'échantillon à un vide partiel ou poussé ce qui peut entraîner une altération de sa structure. Certaines techniques non-destructives comme la micro-tomographie pourraient permettre de pallier ce besoin analytique pour la caractérisation des couches charbonnées en permettant par exemple la comptabilisation du nombre de cavités évoquées précédemment ou même l'évaluation du volume moyen de ces dernières.

5.4. Apports de l'étude à la pleine échelle pour le développement de revêtements intumescents

Les sections précédentes se sont entièrement focalisées sur l'étude de la performance au feu des échantillons à l'échelle matériau (calorimètre à cône). Cette échelle d'étude présente l'intérêt de pouvoir y greffer de nombreux capteurs ou de réaliser de nombreuses mesures connexes comme cela a pu être décrit dans les paragraphes précédents. Les différentes études menées ont permis de montrer que les 4 systèmes intumescents étudiés présentaient des capacités plus ou moins marquées à retarder l'inflammation ou la dégradation thermique du bois de sapin. Toutefois, des écarts importants ont pu être constatés sur certaines métriques clés comme le temps d'inflammation des échantillons. Les systèmes biosourcés ont en effet montré une performance inférieure pour ce paramètre qui demeure crucial dans les *scenarii* d'exposition à un incendie en milieu clos ou semi-clos avec *flashover*. Nous pouvons toutefois noter que les systèmes biosourcés ont montré des performances similaires aux systèmes TFG et T pour certains paramètres clés comme la diminution de l'efficacité de la combustion sur la phase de flamme. Par ailleurs, l'étude de la dynamique d'expansion des couches intumescents a présenté des résultats particulièrement encourageants puisqu'elle a permis de mettre en lumière un comportement singulier des formulations biosourcées. Ces dernières ont en effet montré une meilleure cinétique de formation de la couche charbonnée dans les premières secondes d'exposition à un flux de chaleur ce qui représente un caractère intéressant dans des *scenarii* de feux avec une forte exposition pendant un temps relativement court.

Les feux aux interfaces forêt-habitat représentent un scénario typique d'exposition de courte durée des matériaux à une forte sollicitation thermique. Il n'existe à ce jour que peu de mentions de l'apport potentiel de revêtements intumescents pour la protection dans les zones exposées au risque d'incendies de végétation. Mell et al. [293] dans leur revue sur la problématique des incendies aux interfaces forêt – habitat mentionnent brièvement l'utilisation de retardateurs de flammes comme moyen de lutte passive contre la propagation des feux dans ces zones. Une récente note technique du *National Institute of Standards and Technology (NIST)* par Dubrulle et al. [294] présente une étude à l'échelle du calorimètre à cône similaire à celle réalisée au sein de ce manuscrit s'inscrivant dans une problématique globale d'interfaces forêt – habitat sans pour autant présenter de résultats à l'échelle produit ou à la pleine échelle. Pourtant, il existe un réel besoin de développer de nouvelles approches

pour garantir la mitigation du risque incendie dans ces zones critiques comme ont pu le mentionner, entre autres, Vacca et al. [295].

Pour répondre à un besoin analytique grandissant, une série d'expérimentation pour l'évaluation de la performance des revêtements intumescent à la pleine échelle a été réalisée. Trois systèmes (TFG, T et S) ont ainsi été sélectionnés afin de mener des essais de réaction au feu face à un feu de végétation à la pleine échelle. Le système A n'a pas pu être étudié par manque de ressource végétale et d'extrait au moment de la conceptualisation de cette série d'expérimentations. Toutefois, considérant le comportement similaire entre les systèmes A et S lors de l'étude réaction au feu, ce dernier représentera les systèmes biosourcés en opposition aux systèmes TFG et T. Le protocole expérimental détaillé mis en œuvre est présenté au sein de la section 2.9 de ce manuscrit. Les peintures étudiées sont appliquées sur des volets en bois de sapin non-traité selon le modèle présenté dans cette même section. L'utilisation du volet permet l'application des peintures sur un produit fini (échelle système) en vue de son exposition à un incendie de végétation contrôlé sur la plateforme EXPLORII (c.f. section 2.9) [265]. La plateforme d'essai est présentée en détail au sein de la section 2.9.1.

La difficulté de mise en œuvre de tels protocoles expérimentaux (interdiction saisonnière d'emploi du feu notamment) a uniquement permis la réalisation de trois essais dans le cadre de ces travaux de thèse. Ces expérimentations ont été réalisées à titre expérimental mais permettent de poser les bases d'un protocole adapté à l'étude des systèmes ignifugés pour de telles échelles en vue d'effectuer de nouvelles campagnes d'analyse à court ou moyen terme. Une fois le protocole expérimental établi et après démonstration de son applicabilité, l'étude de systèmes intégrant des extraits naturels, précieux dans notre contexte analytique, pourra être pleinement envisagée.

5.4.1. Description phénoménologique simplifiée

Le déroulement d'un essai suit le schéma phénoménologique suivant, dont les étapes clés sont numérotées afin d'être reliées aux photographies présentées en figure 5.32.

- Allumage piloté de la frisure de bois en bas de la pente à l'aide d'une torche ($t = 0$ s ; noté 0) ;
- Propagation du feu jusqu'à la haie de ciste (fortement dépendante du vent). La sollicitation thermique sur la façade est quasi-nulle pendant cette phase ;
- Inflammation de la haie (notée 1) et début de la sollicitation thermique de la façade ($t \approx 10$ s) ;
- Propagation rapide dans la haie de ciste et pic de puissance reçue par la façade ($t \approx 20$ s ; notée 2). Inflammation (notée A) ou non des matériaux disposés en façade dépendante de la sollicitation thermique et du contact de la flamme avec les éléments ;
- Consommation rapide du combustible et diminution rapide de la sollicitation thermique ($t \approx 30$ s ; notée 3). Extinction possible des éléments enflammés entre cette phase de décroissance et l'extinction de la haie (notée B) ;
- Combustion des dernières particules et extinction progressive de la haie, aussi appelée quasi-extinction ($t \approx 60$ s ; notée 4). L'extinction est définie lorsque la vitesse de perte de masse de la haie passe sous les $10 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

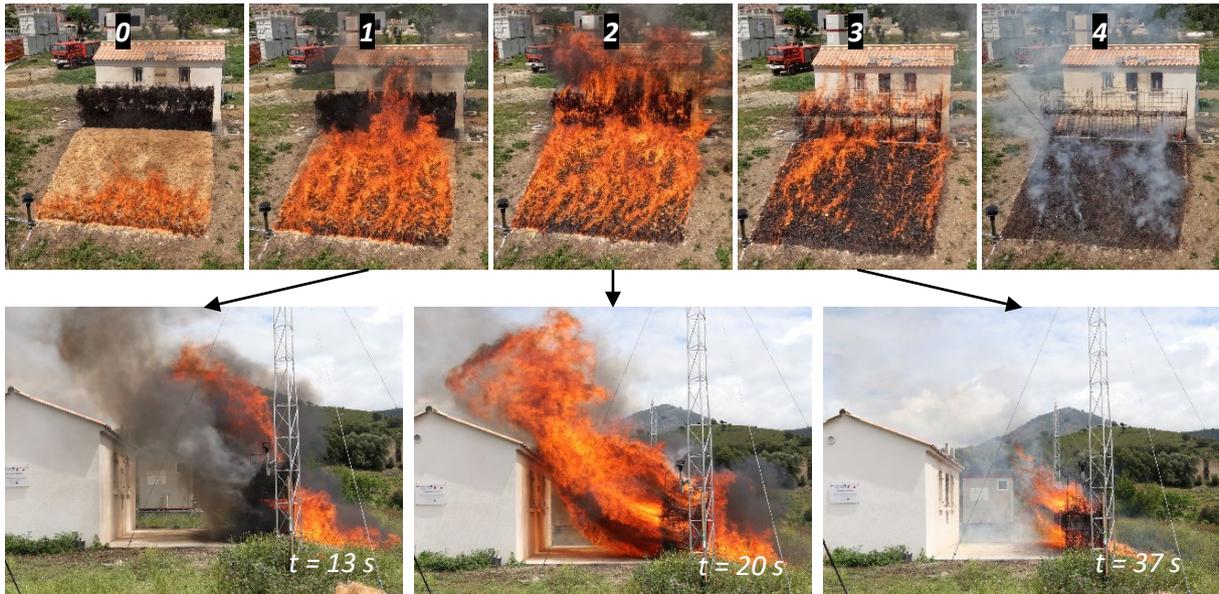


Figure 5.32 : Photographies pour la description phénoménologique d'un essai à la pleine échelle sur la plateforme EXPLORII

Une variabilité assez forte peut être observée sur les temps auxquels surviennent ces différentes étapes au cours d'un essai, notamment du fait des conditions météorologiques. Néanmoins, chaque essai réalisé suit ce même déroulé. Trois expérimentations ont été menées consécutivement dans des conditions expérimentales identiques concernant les paramètres contrôlables (quantité de combustible et distance notamment). L'étude des paramètres non-contrôlés (météorologiques notamment) a permis de mettre en évidence une bonne homogénéité malgré le caractère très aléatoire des variables. Les conditions initiales détaillées des essais sont renseignées au sein du tableau 2.11 de la section 2.9.3. Une description phénoménologique plus détaillée ainsi qu'une discussion approfondie des paramètres météorologiques liés aux essais à la pleine échelle ont été menées par Meerpoel-Pietri [84] au sein de ses travaux de thèse.

5.4.2. Evaluation de la performance des systèmes ignifugés par mesure de température de surface du bois

Lors de ces expérimentations, deux mesures clés sont effectuées à savoir la densité de flux reçue par la façade où sont disposés les volets et la température de surface du bois dans différentes zones du volet décrites au sein de la section 2.9.2. Quatre zones sont étudiées à l'aide d'un thermocouple collé en surface du bois sous le revêtement à savoir (du haut vers le bas) : zone V (sapin vierge), zone S (revêtement standard), zone T (revêtement témoin), zone TFG (revêtement issu du commerce).

La figure 5.33 présente les résultats issus du deuxième essai réalisé à la pleine échelle. Pour des raisons de lisibilité, seules l'inflammation de la haie (1) et l'extinction de la haie (4) ainsi que l'inflammation (A) et l'extinction (B) du volet sont représentées par des curseurs. Les graphiques détaillés des essais 1 et 3, présentés sur le modèle de la figure 5.33 sont consignés en annexe J.

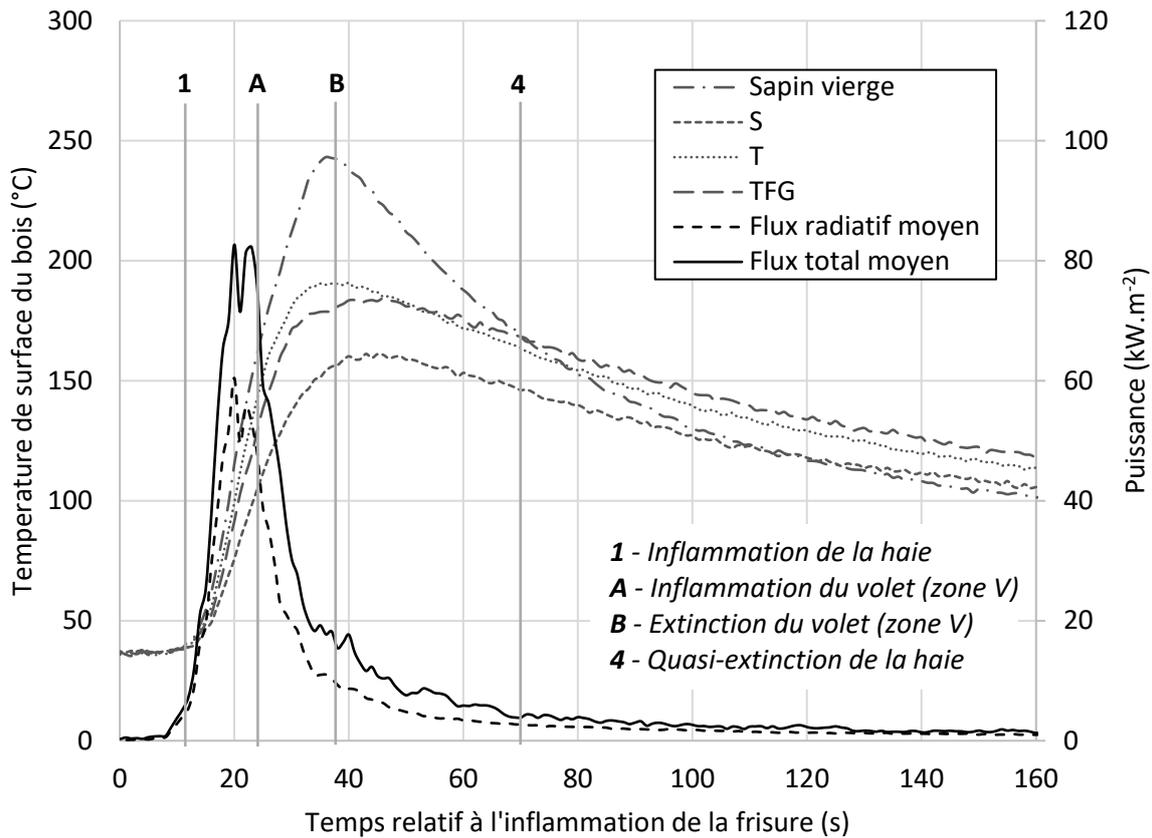


Figure 5.33 : Mesures de puissance et de température lors d'un essai à la pleine échelle (essai 2) ; plateforme EXPLORII

Dans le cas de l'essai 2, les flux radiatifs (\dot{q}''_{rad}) et totaux (\dot{q}''_{tot}) ont atteints 60 et 83 kW.m⁻² respectivement sur la façade. La durée d'exposition de la façade à un flux supérieur à 20 kW.m⁻² s'est étalée sur environ 20 secondes. Par ailleurs une inflammation de la zone V (sapin vierge) du volet a été constatée à $t = 25$ s. Notons que lors des trois essais, aucune inflammation soutenue (> 4 secondes) des zones ignifugées n'a été observée. Certaines images ont toutefois permis d'observer des phénomènes d'inflammation transitoire sur certaines peintures sans causer d'inflammation du substrat. Ces phénomènes ne seront donc pas discutés au sein de cette sous-section. Néanmoins, concernant l'inflammation du bois vierge, selon les données du thermocouple de surface, la température mesurée sur la zone V au temps d'inflammation (A) était de 160 °C environ. Cette température est bien inférieure à la température d'inflammation du bois relevée à l'échelle matériau (c.f. section 5.2.3) située autour de 300 °C. Cette inflammation précoce du bois à des températures plus faibles serait probablement causée par le contact de la flamme sur la surface du volet exposée causant un transfert sur la structure qui est de plus soumise à une forte sollicitation thermique. Nous pouvons également noter que la mesure de la température est ponctuelle. Ainsi la zone touchée par la flamme ne se situe pas forcément à l'endroit exact de la mesure de la température. L'inflammation du volet pourrait ainsi se produire à une température bien supérieure à celle indiquée par le thermocouple. La figure 5.34 suivante présente des photographies d'un contact des flammes sur la surface du volet à la suite duquel une inflammation en partie haute du volet (c.f. flèche blanche) a pu être observée dans le cas de l'essai 3.



Figure 5.34 : Photographies d'un contact entre la flamme et la façade menant à une inflammation temporaire du volet (essai 3)

Dans une moindre mesure, l'inertie des thermocouples lors de la mesure de phénomène rapides pourraient également mener à une sous-estimation de la température réelle de la surface du bois au moment de l'inflammation. Toutefois, même si une incertitude quant à la justesse des thermocouples pourrait subsister, l'étude comparative des températures de surface présentées au sein de la figure 5.33 permet d'affirmer que le revêtement S biosourcé a assuré le maintien du substrat à une température inférieure tout au long de la phase de forte sollicitation thermique ($> 20 \text{ kW.m}^{-2}$). Dans le cas de l'essai 2, les températures maximales (atteinte entre 38 et 45 secondes en fonction des zones) sont de 243, 161, 191 et 184 °C pour les zones V, S, T et TFG respectivement. La température maximale de surface T_{surf}^{max} du système biosourcé est inférieure de plus de 20 °C au système commercial et de 30 °C au système témoin. Des résultats similaires ont été obtenus pour les 3 essais avec une zone S présentant une température du substrat, sous le revêtement, systématiquement inférieure aux autres systèmes dans des conditions d'exposition et de puissance de feu identiques. Les données détaillées de puissance maximale et de température pour les 3 essais sont consignées au sein du tableau 5.14. Si les écarts observés semblent parfois peu significatifs, comme dans le cas de l'essai 1, la dynamique observée est encourageante et fournit une indication de bonne performance du système S. De plus, des écarts de quelques degrés peuvent être significatifs lorsque le substrat atteint des conditions critiques d'inflammation. Dans cette étude, le revêtement S montre un meilleur potentiel d'isolation du substrat comparé aux deux autres systèmes ignifugés. Ces résultats corroborent les observations réalisées à l'échelle matériau concernant notamment la cinétique rapide d'expansion de la couche carbonnée biosourcée lors de l'exposition à un flux de chaleur (c.f. section 5.2.4).

Par ailleurs, une inflammation soutenue de la zone V a pu être observée lors des essais 2 et 3. L'absence d'inflammation soutenue dans les autres zones est un paramètre important puisqu'il permet de montrer que les systèmes ignifugés peuvent également décaler l'inflammation à la pleine échelle soit en causant l'extinction de la flamme dans les premières secondes soit en empêchant son installation sur la surface. Dans notre cas spécifique d'exposition de courte durée, l'inflammation est même empêchée puisque la sollicitation thermique décroît dans les quelques secondes suivant le pic de puissance du feu et le risque d'inflammation diminue ainsi graduellement avant de s'effacer.

Tableau 5.14 : Résultats détaillés des 3 essais réalisés à la pleine échelle

Paramètre		Essai 1	Essai 2	Essai 3	Moyennes
$\dot{q}''_{rad} \text{ max}$		43 kW.m ⁻²	60 kW.m ⁻²	65 kW.m ⁻²	56 ± 12 kW.m ⁻²
$\dot{q}''_{tot} \text{ max}$		66 kW.m ⁻²	83 kW.m ⁻²	109 kW.m ⁻²	86 ± 22 kW.m ⁻²
$t_{inf}^{sapin vierge}$		-	25 s	20 s	-
$t_{ext}^{sapin vierge}$		-	39 s	28 s	-
$T_{surf} \text{ max}$	V	-	243 °C	261 °C	252 ± 13 °C
	S	153 °C	161 °C	162 °C	159 ± 5 °C
	T	166 °C	191 °C	191 °C	183 ± 14 °C
	TFG	159 °C	184 °C	171 °C	171 ± 13 °C

L'analyse des données du tableau 5.14 permet de montrer une augmentation graduelle de la puissance dégagée par le feu et de la sollicitation thermique en façade au long des essais. Toutefois, même si l'essai 3 a montré un flux total supérieur de 20 kW.m⁻² par rapport à l'essai 2, aucune augmentation des températures maximales de surface mesurées n'a été observée. La zone TFG montre même une diminution de la température entre les deux essais. Cette observation peut témoigner d'une augmentation de la capacité à isoler le substrat avec l'augmentation de l'énergie reçue par le système intumescent. En effet, une sollicitation thermique importante pourrait entraîner un échauffement plus rapide et ainsi un développement plus rapide de la couche expansée. Même si ce phénomène est exacerbé dans le cas du revêtement TFG, il ne permet pas au système de montrer une température inférieure au système S.

Cette observation peut permettre d'introduire une discussion sur une faiblesse du protocole expérimental mis en œuvre qui réside dans le positionnement des zones d'analyse. En effet, comme spécifié en section 2.9.2, les zones d'étude des volets sont positionnées dans un ordre vertical identique sur les trois essais. Or, compte-tenu de la géométrie de la flamme, observée notamment en figure 5.34, un gradient dans la densité de flux reçue lors de la sollicitation thermique de la façade peut être observé. Les fluxmètres disposés au-dessus des volets ($h = 2,93$ m) relèvent en effet un pic de puissance dégagée supérieure aux fluxmètres positionnés sur les côtés du volet ($h = 1,73$ m). Leurs positionnements exacts peuvent être trouvés dans la description détaillée de la plateforme EXPLORII en section 2.9.1. La figure 5.35 consigne les flux moyens radiatifs et totaux mesurés par les fluxmètres en position haute et en position basse. Nous remarquons en effet des écarts conséquents notamment sur le flux total mesuré avec un pic de puissance de 100 kW.m⁻² atteint à 20 secondes en position haute contre 75 kW.m⁻² en partie basse au même instant. Par ailleurs, il peut être noté qu'une différence de contribution du flux radiatif au flux total est observable entre les capteurs hauts et les capteurs bas. En valeurs maximales, le flux radiatif reçu au niveau de toit représenterait 73 % du flux total mesuré contre 80 % au milieu de la façade. Compte-tenu toujours de la géométrie de la flamme observée, une augmentation du flux convectif pourrait être expliquée par l'apport direct d'énergie causé par l'enroulement de la flamme autour des fluxmètres de toit (observable en figure 5.34).

Du fait des phénomènes météorologiques, une différence notable peut parfois être observée entre les fluxmètres positionnés de part et d'autre du volet. Un second gradient dans la densité de flux reçu par la façade peut alors être observé. Pour ces raisons, et pour garantir plus de robustesse dans le protocole expérimental et les mesures liées à la sollicitation thermique des différentes zones du volet, une perspective d'amélioration du protocole serait de constituer des zones d'analyses en quadrillage plutôt qu'en lignes horizontales. Chaque système étudié devrait alors disposer d'une zone d'analyse dédiée avec un thermocouple de surface greffé et ce à chaque hauteur et à chaque position selon l'axe

horizontal. Un tel dispositif permettrait une comparaison plus aisée et plus juste entre les zones d'analyse selon la sollicitation thermique liée à leurs positions respectives, paramètre non-étudié lors de la première campagne d'essais.

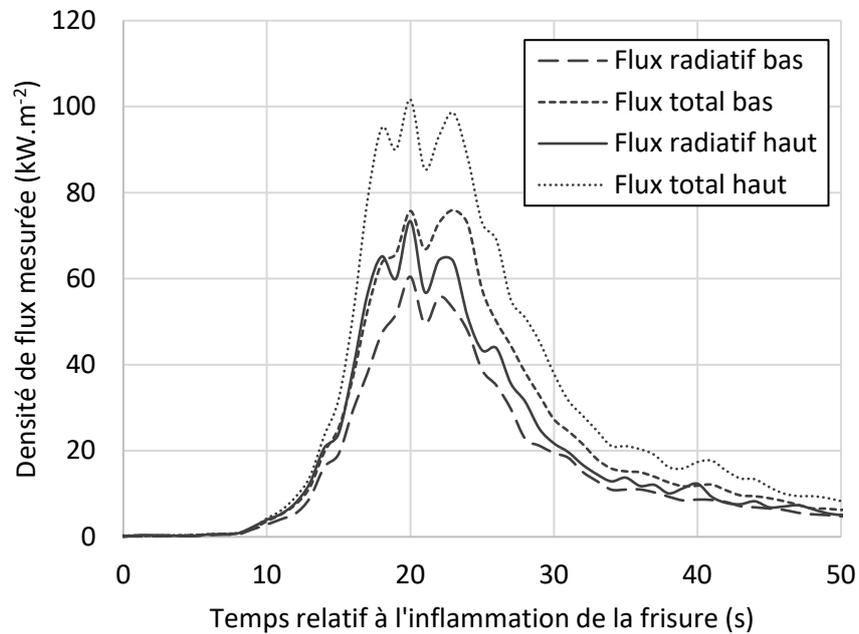


Figure 5.35 : Ecart observé entre flux totaux et radiatifs entre les positions hautes et basses

5.4.3. Aspect macroscopique des volets après exposition

La figure 5.36 présente une photographie d'un volet peint avant exposition. Les différentes zones d'étude sont indiquées, ainsi que les thermocouples (flèches), qui sont parfois visibles par transparence sous les revêtements T et TFG.

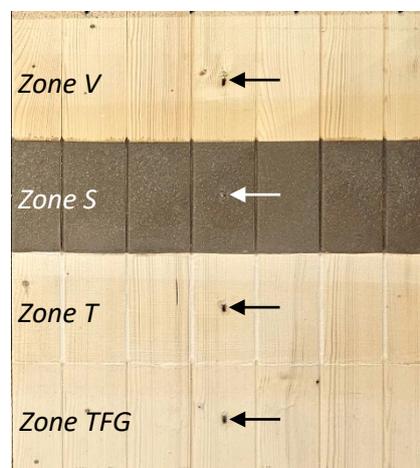


Figure 5.36 : Photographie d'un volet peint avant exposition

Des photographies des volets issus des 3 essais sont présentées en figure 5.37. Nous pouvons y observer un noircissement global croissant de la surface exposée entre les essais 1 et 3 corrélé aux mesures de sollicitation thermique qui indiquaient une puissance de feu croissante entre les essais 1 et 3 également. Lors de l'essai 1, aucun contact de la flamme avec le volet et aucune inflammation n'ont été constatés. Le bois montre un noircissement notable et les zones ignifugées semblent présenter des signes de début d'intumescence. C'est notamment le cas en zone S avec un début de formation de couche charbonnée sur toute sa surface. La zone TFG montre de son côté des signes d'intumescence localisée.

Les essais 2 et 3 sont similaires puisqu'un contact de la flamme avec le volet a pu être noté. Des inflammations soutenues des zones V sont observées (c.f. tableau 5.14) et certains phénomènes d'inflammation transitoire sont observés dans les zones S et T (sollicitation thermique plus forte du fait de leur positionnement haut). Les zones V montrent effectivement des traces de combustion avec une carbonisation notable du bois en surface. Concernant les systèmes ignifugés, les zones S semblent montrer un développement plus homogène que les autres avec la formation d'une couche charbonnée sur toute la surface. Par ailleurs les craquelures observées au niveau de la zone S (flèche blanche en figure 5.37) lors de l'essai 1 semblent s'atténuer avec l'augmentation de la sollicitation thermique ce qui pourrait traduire une réaction d'intumescence plus avancée et homogène lors des essais 2 et 3. Les zones T présentent des signes similaires mais avec un développement moins avancé qui pourrait traduire une plus faible réactivité lors des essais à la pleine échelle. Enfin, les zones TFG suivent une dynamique analogue entre les essais 1 et 3 avec un développement plus marqué mais le phénomène d'intumescence localisé est toujours observable et pourrait traduire une difficulté à former une couche uniforme sur toute la surface exposée.

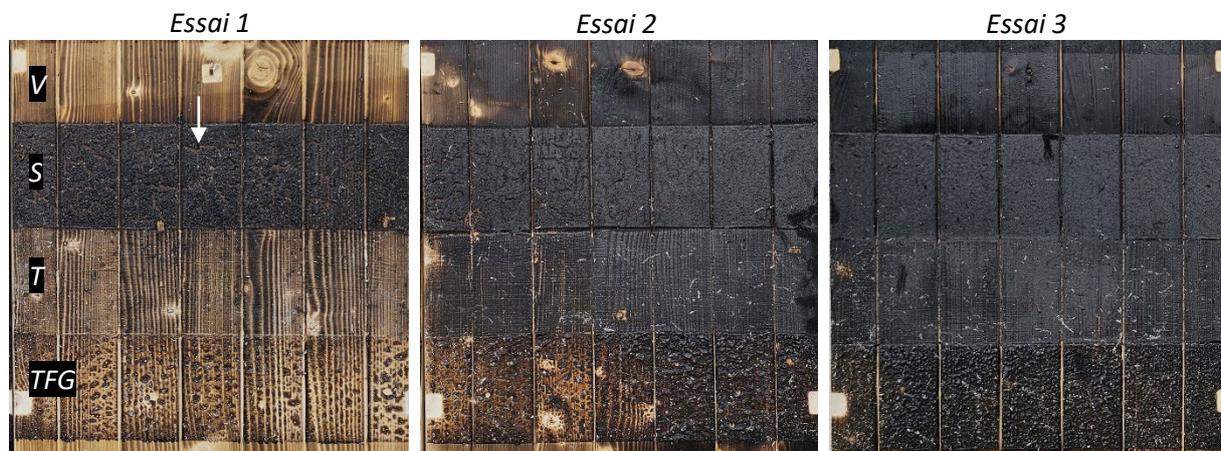


Figure 5.37 : Photographies des volets et des 4 zones d'études pour les 3 essais

La figure 5.38 présente des photographies agrandies des zones d'études issues de l'essai 3. Les comportements évoqués plus haut sont confirmés par l'observation macroscopique. Le revêtement S assure le développement d'une couche charbonnée homogène permettant une protection accrue face à la sollicitation thermique et une augmentation moins marquée de la température du substrat (c.f. tableau 5.14), et ce malgré une sollicitation thermique potentiellement plus forte (c.f. figure 5.35). En comparaison le revêtement T montre de signes clairs d'avancement d'une réaction d'intumescence qui semble homogène mais avec une épaisseur plus faible puisque le fil du bois sous le revêtement est encore observable. Ces deux comportements distincts corroborent les mesures de dynamique d'expansion des couches charbonnées présentées au sein de la section 5.2.4. En effet, le revêtement

S présente effectivement une cinétique améliorée puisque l'exposition à un flux de chaleur supérieur à 50 kW.m^{-2} pendant une vingtaine de secondes (c.f. figure 5.33) suffit pour permettre le développement du système. Si l'on reprend les données présentées au sein de la figure 5.23 relative à l'épaisseur moyenne des couches intumescents lors de l'exposition au calorimètre à cône (50 kW.m^{-2}), nous remarquons effectivement que les systèmes biosourcés (S et A) présentent une épaisseur moyennes supérieure à $t = 20$ secondes à 1,5 à 2 mm contre 0,5 mm pour les systèmes TFG et T.

Par ailleurs, la couche charbonnée issue du système TFG présente effectivement un aspect hétérogène marqué avec des zones de gonflement localisées et ce même dans le cas de l'essai 3 pour lequel la sollicitation thermique avait été la plus forte.

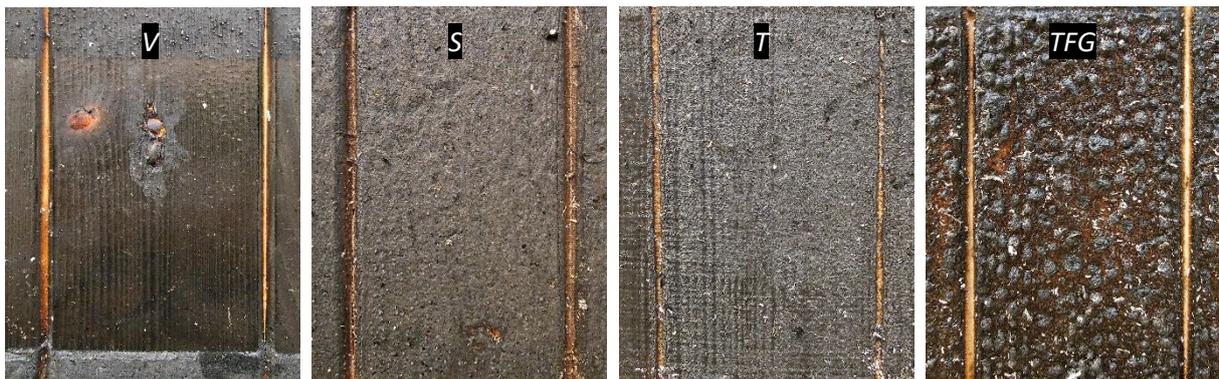


Figure 5.38 : Photographies détaillées des 4 zones étudiées après exposition lors de l'essai 3

L'analyse comparée des différents résultats obtenus à lors des essais à la pleine échelle permettent de compléter l'étude de performance des systèmes intumescents. Les comportements globaux observés à cette échelle corroborent effectivement les observations décrites aux échelles macroscopiques et matériau. Le revêtement biosourcé testé présente en effet des indications d'une performance accrue lors de *scenarii* d'exposition à un feu de végétation typique des interfaces forêt – habitat. Ces conclusions préliminaires se basent sur les mesures de température de surface du bois qui montrent bien une capacité du système S à entraver l'échauffement du substrat. Ces résultats sont confirmés par l'observation macroscopique des volets qui indique un gonflement plus homogène et plus marqué du revêtement S sur un temps d'exposition court à un flux de chaleur de forte intensité.

Cette série d'expérimentation présente des faiblesses qui ont pu être notées et qui constituent autant de voies d'amélioration du protocole expérimental. Néanmoins, l'intérêt de telles expérimentations est marqué puisqu'elles permettent de répondre à un besoin analytique face à un manque crucial d'information quant à l'efficacité des retardateurs de flammes à la pleine échelle. La plateforme EXPLORII constitue ainsi un atout majeur pour le développement de nouvelles méthodologies et la conception d'une métrologie et d'indicateurs de performance innovants dans ce domaine.

5.5. Conclusion relative à l'intégration d'extraits de liège dans un revêtement intumescent

Les travaux présentés dans ce chapitre ont apporté des résultats concluants quant à l'intégration des formulations ternaires, précédemment étudiées à l'échelle matière, dans des revêtements intumescents appliqués au bois. Grâce à une approche multi-échelle, cette étude a permis de définir une série d'indicateurs de performance pertinents, contribuant ainsi à une meilleure compréhension des phénomènes impliqués dans l'ignifugation des substrats lignocellulosiques. Ces indicateurs sont essentiels pour affiner les outils d'analyse des systèmes ignifuges, et la diversité des mesures effectuées a permis de dresser un panorama détaillé des propriétés de ces systèmes tout en mettant en lumière des corrélations intéressantes entre les échelles d'études.

Un des objectifs initiaux de ces travaux consistait à établir une base solide de méthodes analytiques pour évaluer la performance des revêtements ignifuges. En complément des métriques classiques, telles que la puissance dégagée et le temps d'inflammation, cette étude a mis en avant l'importance de mesures plus novatrices (mesure dynamique d'épaisseur de couche carbonnée, efficacité de combustion, relevé intrusif et non-intrusif de la température etc.). Celles-ci permettent de mieux appréhender la réponse des matériaux dans des *scenarii* d'exposition au feu qui s'éloignent du cadre normatif standard, mais qui peuvent être plus représentatifs des conditions réelles d'utilisation.

Un autre enjeu majeur de ce chapitre résidait dans l'intégration d'agents biosourcés, notamment un extrait naturel de liège vierge et l'acide gallique, en tant que sources de carbone dans les revêtements intumescents appliqués au bois. Si les études à l'échelle matière et macroscopique sous forme de pastille avaient bel et bien permis de montrer un potentiel, le passage à l'échelle supérieure constituait une zone d'incertitude à laquelle il convenait de répondre. Les résultats obtenus démontrent le potentiel de ces agents naturels dans l'amélioration des propriétés ignifuges du bois. En effet, les formulations biosourcées ont non seulement retardé l'inflammation initiale du substrat, mais elles ont également diminué l'intensité de la combustion pendant la phase de flamme active. De plus, l'efficacité accrue de la cinétique d'expansion de la couche intumescence, observée dans ces formulations par rapport aux systèmes témoins, constitue un indice important de leur performance. Toutefois, la formulation incorporant l'acide gallique comme agent biosourcé représentatif des extraits phénoliques, a montré une efficacité supérieure à celle utilisant l'extrait de liège brut. Cela confirme que l'utilisation de molécules spécifiques ou d'extraits purifiés permettrait de maximiser l'efficacité ignifuge des systèmes biosourcés. Néanmoins, les résultats obtenus avec l'extrait de liège restent d'une importance notable, car ils valident l'hypothèse selon laquelle des solutions biosourcées peuvent se révéler performantes et compétitives par rapport à certains retardateurs de flamme synthétiques. Et ce d'autant plus qu'aucune optimisation du mélange ternaire biosourcé n'a été menée au cours de ces travaux de thèse à l'inverse les formulations témoin et commerciale qui sont connues pour leur robustesse. En outre, la dernière section de ce chapitre a ouvert des perspectives en matière de tests de performance dans des conditions réelles, notamment dans le cadre des feux de végétation. Les premiers résultats obtenus suggèrent que les formulations biosourcées pourraient offrir une protection efficace dans ces contextes, notamment par leur capacité à produire une couche carbonnée rapidement. Ce scénario d'exposition permet à ces formulations de trouver une application innovante.

En conclusion, ce chapitre a permis de valider l'intérêt des agents biosourcés dans des formulations intumescents appliquées au bois, tout en élargissant le champ des indicateurs de performance disponibles pour évaluer ces systèmes. Les travaux menés apportent une contribution significative à l'objectif global des travaux de thèse, qui visent à développer des solutions ignifuges durables et efficaces, adaptées à des *scenarii* d'exposition variés.

Conclusion générale et perspectives

Le contexte global évoqué en introduction de ce manuscrit a mis en lumière l'importance de la recherche de nouveaux agents ignifuges durables. Les enjeux sécuritaires liés à l'augmentation des risques face au feu ont en effet entraîné une dynamisation grandissante de cette thématique de recherche. Le cas du matériau bois est particulièrement parlant du fait de son nouvel essor dans les secteurs de la construction et de l'aménagement. Couplé aux perturbations causées par le dérèglement climatique, cette utilisation des matériaux lignocellulosiques peut représenter un risque important dans des zones critiques comme les interfaces forêt – habitat. L'ignifugation du bois apparaît donc comme une problématique de premier plan à laquelle il convient de répondre de manière écoresponsable en favorisant l'utilisation d'agents à faible impact environnemental et sanitaire.

Les systèmes intumescents représentent une voie d'ignifugation s'inscrivant dans ce cadre singulier. En effet, ces derniers reposent sur une synergie réactionnelle qui permet à certaines familles de composés biosourcés d'être utilisés dans des systèmes ignifuges. La biomasse végétale non-valorisée (co-produits et sous-produits issus des activités humaines) représente une formidable ressource en composés extractibles pouvant présenter un intérêt dans ces domaines. Parfois, la concertation avec les acteurs du territoire permet de faire émerger un besoin singulier qu'il convient de satisfaire afin de favoriser le développement d'une « recherche circulaire ». Cette dernière doit permettre de répondre à des problématiques scientifiques globales alimentées par le territoire et permettant des retombées positives sur celui-ci. Le cas du liège vierge en Corse est tout à fait parlant puisque sa valorisation permettrait la redynamisation de toute la filière subéricole insulaire.

Dans ce contexte, les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit avaient pour enjeu principal d'étudier le potentiel de valorisation des composés extractibles du liège vierge dans des systèmes intumescents appliqués au matériau bois. Ces travaux ont répondu à une double problématique qui devait permettre la valorisation d'un sous-produit sylvicole dans une production à forte valeur ajoutée tout en répondant aux enjeux de sécurité incendie évoqués précédemment. Un troisième enjeu, entourant la problématique globale, consistait à développer une approche multi-échelle transposable permettant de définir des indicateurs de performance innovants pour les systèmes retardateurs de flamme.

L'étude bibliographique menée en début de manuscrit a permis de mettre en lumière l'apport des composés phénoliques dans les systèmes intumescents. De plus, les différentes études menées notamment sur le liège de reproduction ont montré la forte abondance de ces composés dans cette matrice végétale. Dans cette optique, la première partie des travaux de thèse avait pour but d'extraire et de caractériser chimiquement les composés extractibles du liège vierge avec un ciblage spécifique sur les composés phénoliques évoqués. La comparaison de différentes techniques d'extraction conventionnelles et innovantes a permis de montrer l'apport de procédés comme l'extraction assistée par pression pour réduire l'impact environnemental tout en maximisant le rendement d'extraction. Nous avons en effet montré pour cette technique une augmentation significative de la vitesse d'extraction (x 64 par rapport à la macération classique) et une baisse de la consommation en solvant (- 79 % par rapport à la macération classique) par unité de masse extraite permettant d'inscrire plus étroitement les protocoles dans une démarche de chimie verte. De ces observations a découlé le besoin de développer une méthode d'extraction assistée par pression optimisée pour les composés phénoliques du liège vierge. Pour cela différents paramètres ont été étudiés (solvant, épuisement de la matrice, température, temps) guidés par des méthodes de dosages simple (polyphénols totaux,

ORAC) qui nous ont permis de définir des conditions optimales. Dans le cas de l'extraction à l'eau, les paramètres ont été définis comme suit : deux extractions successives utilisant une pression de 100 bars, une température de 80 °C et un temps de phase statique de 15 minutes par extraction. Cette méthode optimisée a par ailleurs fait l'objet d'une déclaration d'invention en vue d'une étude de brevetabilité et d'un potentiel transfert vers les acteurs du territoire.

Les différents extraits obtenus ont été analysés par dosage des composés phénoliques totaux. En parallèle, leur dégradation thermique à l'échelle matière a été étudiée afin de mesurer leur résistance thermique et leur cinétique de dégradation. L'extrait de liège vierge obtenu à l'eau, solvant à impact environnemental nul, a montré dans toutes les études le meilleur potentiel en présentant une bonne résistance thermique et une forte richesse en composés phénoliques. Par ailleurs, l'analyse des corrélations a montré une relation de linéarité entre résistance thermique et abondance en polyphénols. Une caractérisation des analytes de l'extrait de liège aqueux sélectionné a ainsi été réalisée. L'observation des composés majoritaires de cet extrait, à savoir ellagitanins (castalagine, vescalagine) et acide ellagique, a permis de sélectionner un composé standard représentatif de ce dernier, à savoir l'acide gallique. Ce composé standard biosourcé a servi, avec un composé témoin, le pentaérythritol, d'élément de comparaison de l'extrait phénolique brut comme source de carbone potentielle dans les systèmes intumescents.

Le deuxième axe de développement des travaux avait pour objectif d'étudier l'intégration d'extraits naturels de liège vierge dans des formulations intumescents aux petites échelles (matière et macroscopique sous forme de pastilles notamment). Les travaux menés par analyse thermogravimétrique ont permis de définir un indice de performance des formulations biosourcées basé sur un calcul d'intégrales des courbes de perte de masse en fonction de la température. Ici encore, l'extrait de liège A riche en composés phénoliques s'est démarqué en montrant une forte synergie avec le polyphosphate d'ammonium. L'étude de la cinétique de décomposition thermique des formulations intumescents à l'échelle matière a également permis d'améliorer la compréhension du modèle réactionnel en définissant une nomenclature associée aux réactions observées sur les courbes de perte de masse.

En parallèle, l'étude à l'échelle macroscopique (sous forme de pastilles) a permis d'observer effectivement le phénomène d'intumescence et de développer des indicateurs innovants tels que la dynamique d'expansion des couches charbonnées. Une forte corrélation a ainsi été observée entre l'abondance en composés phénoliques dans les extraits et leur synergie avec le polyphosphate d'ammonium. L'analyse des couches charbonnées formées par la formulation à l'extrait de liège sélectionné (A) a mis en lumière la formation d'un réseau phosphocarboné ce qui constitue un résultat crucial pour l'intégration dans un revêtement intumescent appliqué au bois.

Les travaux présentés dans le troisième axe de recherche avaient pour objectifs de mesurer l'efficacité de l'extrait naturel sélectionné dans un revêtement intumescent appliqué au bois de sapin. L'étude s'est focalisée en grande partie sur des mesures à l'échelle matériau à l'aide du calorimètre à cône pour une exposition à un flux de 50 kW.m⁻². Il s'agit d'une sollicitation thermique standard pour la caractérisation de la réaction au feu des matériaux dans un scénario d'exposition de durée relativement longue. Les différents essais menés ont permis de mettre en lumière l'efficacité de la solution intégrant l'extrait de liège. Cette dernière a effectivement permis de retarder le temps d'inflammation du sapin (+ 40 s), de diminuer drastiquement le pic de dégagement de chaleur à l'inflammation (- 170 kW.m⁻² ; - 65 %) ainsi que sa cinétique (vitesse de croissance du feu divisée par 2), mais aussi de diminuer l'efficacité de la combustion (- 10 %) et le dégagement total d'énergie sur la phase de flamme (- 18 MJ.m⁻² ; - 10 %).

Il est à noter cependant que si ces résultats sont prometteurs, lors de la comparaison avec les formulations témoin (pentaérythritol) et commerciale (*Teknosafe Flame Guard*), toutes deux ont présenté une réaction au feu améliorée par rapport aux systèmes biosourcés. L'observation notamment d'un décalage plus important du temps d'inflammation (> 200 s) a pour effet d'améliorer de nombreuses autres métriques. Néanmoins, si le décalage du temps d'inflammation apparaît comme crucial à cette échelle, d'autres paramètres plus innovants ont été investigués afin de définir un apport potentiel des formulations biosourcées dans le domaine de l'ignifugation. Les mesures d'expansion de la couche carbonnée ont montré une forte propension des formulations biosourcées à développer une réaction d'intumescence plus rapide dans les premières phases d'exposition à un flux de chaleur. Les différentes études de décomposition thermiques menées au cours de ces travaux de thèse ont montré que la décarboxylation précoce, caractéristique des acides carboxyliques sur noyaux phénoliques et survenant autour de 290 °C, pouvait être à l'origine de cette expansion rapide. Cette réaction peut ainsi favoriser le développement de la couche carbonnée en complétant l'action de la mélamine, dont le maximum de décomposition survient autour de 350 °C. Cette cinétique n'a toutefois pas présenté de réel avantage lors de l'exposition à un flux de chaleur constant de plusieurs dizaines de minutes au calorimètre à cône. Cependant, il est apparu qu'un tel comportement pouvait trouver une réelle application dans l'ignifugation de matériaux aux interfaces forêt – habitat lors d'un incendie.

Les feux de végétation aux interfaces sont caractérisés par une exposition à un flux de chaleur intense et bref. Dans ces *scenarii* spécifiques, l'expansion précoce de la couche carbonnée évoquée peut effectivement présenter un intérêt pour l'isolation thermique puisque l'exposition est en moyenne inférieure à 1 minute et nécessite une réaction rapide du système. Afin de valider cette hypothèse, des expérimentations à la pleine échelle ont été conceptualisées sur la plateforme EXPLORII de l'Université de Corse afin de tester l'efficacité des revêtements étudiés. Des volets ont ainsi été peints et exposés à un feu de végétation semi-contrôlé. Ici, le revêtement biosourcé a effectivement montré une meilleure isolation du substrat lignocellulosique avec une élévation de la température plus faible que celle observée pour les revêtements témoins et commerciaux. Ces expérimentations ont démontré l'intérêt de réaliser des essais en condition d'exposition proches de la réalité d'un incendie. L'analyse des indicateurs à l'échelle système a permis d'évaluer concrètement un scénario d'exposition dans lequel les revêtements biosourcés pourraient exploiter tout leur potentiel.

Bien que les résultats obtenus soient prometteurs, il est important de noter qu'ils découlent d'une formulation de peinture non-optimisée. Cet aspect avait déjà été évoqué et permet d'avancer qu'il existe une marge de progression non-négligeable pour la performance de revêtements intumescents intégrant des extraits naturels. Des travaux supplémentaires sur la purification des extraits de liège, l'optimisation des ratios d'incorporation entre les réactifs au travers de plans d'expérience ou la sélection même de réactifs plus adaptés (comme le cas de la mélamine) sont autant de voies possibles pour améliorer durablement la performance des systèmes biosourcés étudiés. Il est également tout à fait envisageable d'augmenter la proportion de composants biosourcés pour tendre vers une solution entièrement dérivée de produits naturels. Les acides aminés ou l'urée sont par exemple étudiés pour leur potentiel en tant qu'agents gonflants. D'autre part, l'acide phytique, principale forme de stockage de phosphore chez les végétaux, montre des propriétés prometteuses comme précurseur d'acide phosphorique naturel.

Par ailleurs, pour inscrire d'autant plus le protocole expérimental dans une démarche responsable, une analyse du cycle de vie (ACV) des formulations intumescents biosourcés pourrait être réalisée pour mesurer précisément leur impact, en particulier en comparaison avec les systèmes retardateurs de flamme synthétiques. L'étude de la durabilité et du vieillissement des revêtements formulés pourrait également apparaître comme une voie d'amélioration en vue de proposer un produit fini

potentiellement commercialisable. Couplé au développement d'une méthode d'extraction optimisée réalisée dans ces travaux, ces éléments pourraient permettre d'augmenter considérablement les retombées sur le territoire en offrant la possibilité aux acteurs de valoriser une biomasse à faible valeur marchande dans un produit à forte valeur ajoutée.

Ces travaux de thèse avaient également pour but de proposer une démarche innovante à la fois dans la conceptualisation de protocoles expérimentaux multi-échelle mais aussi pour la définition même de performance d'un système. De plus, la détermination d'indices permettant d'évaluer, dès l'échelle matière, le potentiel d'un extrait naturel (dosage de composés phénoliques, potentiel anti-oxydant, indice de synergie avec l'APP) constitue une perspective encourageante pour l'applicabilité et le transfert de la méthodologie à tout autre modèle analogue (matrices végétales et extraits naturels).

En effet, une grande variété de secteurs, dans le domaine de l'agroalimentaire notamment, sont à l'origine d'une production toujours plus croissante de biomasse non-valorisée. Ces biomasses constituent une ressource importante en composés extractibles. Les marcs de raisins issus du secteur vinicole, qui pour la plupart sont destinés à l'épandage ou au compostage, sont par exemple extrêmement riches en composés valorisables. Or, comme démontré dans ces travaux, les extraits naturels riches en composés phénoliques présentent un fort intérêt pour l'intégration dans des formulations intumescents. Une transposition de la méthodologie globale développée dans ces travaux à d'autres ressources végétales apparaît donc comme une perspective intéressante. En associant des avancées méthodologiques à une démarche écoresponsable, ces travaux de recherche ouvrent ainsi la voie à de nouvelles applications dans le domaine de la sécurité incendie et de la valorisation des bioressources, tout en apportant des retombées positives pour les territoires et l'économie circulaire.

Annexes

Table des matières – Annexes

Table des figures – Annexes	260
Tableaux – Annexes.....	261
Annexe A : Proposition de représentation des différents indicateurs étudiés lors de l'étude comparative des techniques d'extraction.....	262
Annexe B : Résultats détaillés de l'étude d'épuisement du liège vierge en fonction du solvant employé.....	263
Annexe C : Gammes de calibration pour la quantification des composés majoritaires du liège vierge	265
Annexe D : Spectre IRTF de l'ammoniac	267
Annexe E : Courbes détaillées de perte de masse théorique et expérimentale à l'échelle matière.....	268
Annexe F : Calculs des pourcentages prédictifs d'abondance de noyaux pour l'analyse MEB – SXDE	271
Annexe G : Courbes détaillées de puissance dégagée lors des essais non-intrusifs au calorimètre à cône.....	273
Annexe H : Mesures d'émissivité hémisphérique spectrale des revêtements intumescents	276
Annexe I : Résultats détaillés d'avancée des fronts de pyrolyse et de carbonisation lors de l'exposition au calorimètre à cône	277
Annexe J : Résultats détaillés des essais de réaction au feu des revêtements intumescents à la pleine échelle	279

Table des figures – Annexes

Figure A.1 : Proposition de visualisation simplifiée des caractéristiques de chaque technique en fonction des indicateurs étudiés (échelle adimensionnée)	262
Figure B.1 : Courbes d'épuisement de la matrice végétale lors de l'extraction assistée par pression en fonction du solvant employé	264
Figure C.1 : Gammes de calibration des composés phénoliques quantifiés par chromatographie liquide couplée.....	266
Figure D.1 : Spectre IRTF de l'ammoniac ; source : Nicolet Instrument Corp.	267
Figure E.1 : Superpositions des courbes de perte de masse théorique et expérimentale pour chaque formulation ; 20 °C.min ⁻¹ ; N ₂	269
Figure E.2 : Différence de masse résiduelle entre les deux courbes pour chaque formulation	269
Figure E.3 : Superpositions des courbes de dTG théorique et expérimentale pour chaque formulation ; 20 °C.min ⁻¹ ; N ₂	270
Figure G.1 : Courbes de dégagement de chaleur au cours du temps d'exposition ; triplicats expérimentaux ; 50 kW.m ⁻² ; 60 mm de séparation au cône ; piloté.....	275
Figure H.1 : Mesures d'émissivité hémisphérique sur la gamme spectrale de la caméra infrarouge ; a. avant exposition ; b. à 10 secondes d'exposition à un flux de 50 kW.m ⁻²	276
Figure I.1 : Courbes détaillées illustrant la position des fronts de pyrolyse et de carbonisation au sein des échantillons après 15 min à 50 kW.m ⁻² (piloté).....	278
Figure J.1 : Mesures de puissance et de température lors de l'essai 1 à la pleine échelle (zone V – bois vierge non représenté).....	279
Figure J.2 : Mesures de puissance et de température lors de l'essai 3 à la pleine échelle.....	280

Tableaux – Annexes

Tableau B.1 : Équations des courbes d'épuisement en fonction du solvant	264
Tableau B.2 : Détermination des extractions seuils pour chaque solvant	264
Tableau F.1 : Calculs des pourcentages d'abondance théorique exprimés en nombre de noyaux dans le cas du revêtement T.....	272

Annexe A : Proposition de représentation des différents indicateurs étudiés lors de l'étude comparative des techniques d'extraction

Afin de faciliter d'autant plus la projection globale des données issues de la section 3.1, les 6 indicateurs suivants sont adimensionnés : rendement massique global η ; rendement massique en EqAG η_{EqAG} ; richesse des extraits en EqAG $R\%_{EqAG}$; vitesse d'extraction v_{extra} ; consommation de solvant C_{solv} et consommation électrique C_{elec} . Les données sont moyennées sur les cinq solvants différents afin d'en faciliter la représentation et l'interprétation.

Pour chaque indicateur, les valeurs observées ou calculées (c.f. tableau 3.2) sont rapportées sur une échelle de 0 à 100. Pour cela, la mesure maximale est définie comme référence de valeur 100, les autres sont rapportées à cette échelle selon l'équation (A.1) suivante :

$$x^* = 100 \frac{x}{x_{max}} \quad (A.1)$$

Avec x^* la valeur adimensionnée rapportée en figure A.1, x la valeur calculée ou observée et x_{max} la valeur maximale observée ou calculée pour les 3 méthodes.

La représentation des données issues de ce traitement est exposée en figure A.1 ci-dessous et permet de visualiser les écarts de performance entre les différentes techniques en fonction des indicateurs. Rappelons que pour les deux indicateurs de consommation de solvant et consommation électrique, une valeur inférieure témoigne de meilleures performances. Nous voyons clairement que la méthode ASE présente les meilleures performances pour l'ensemble des critères.

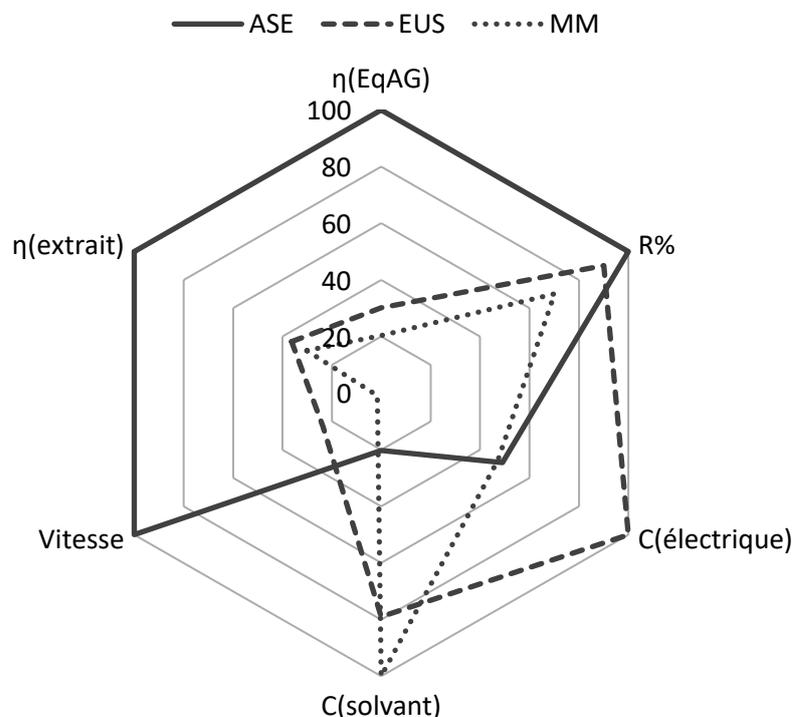
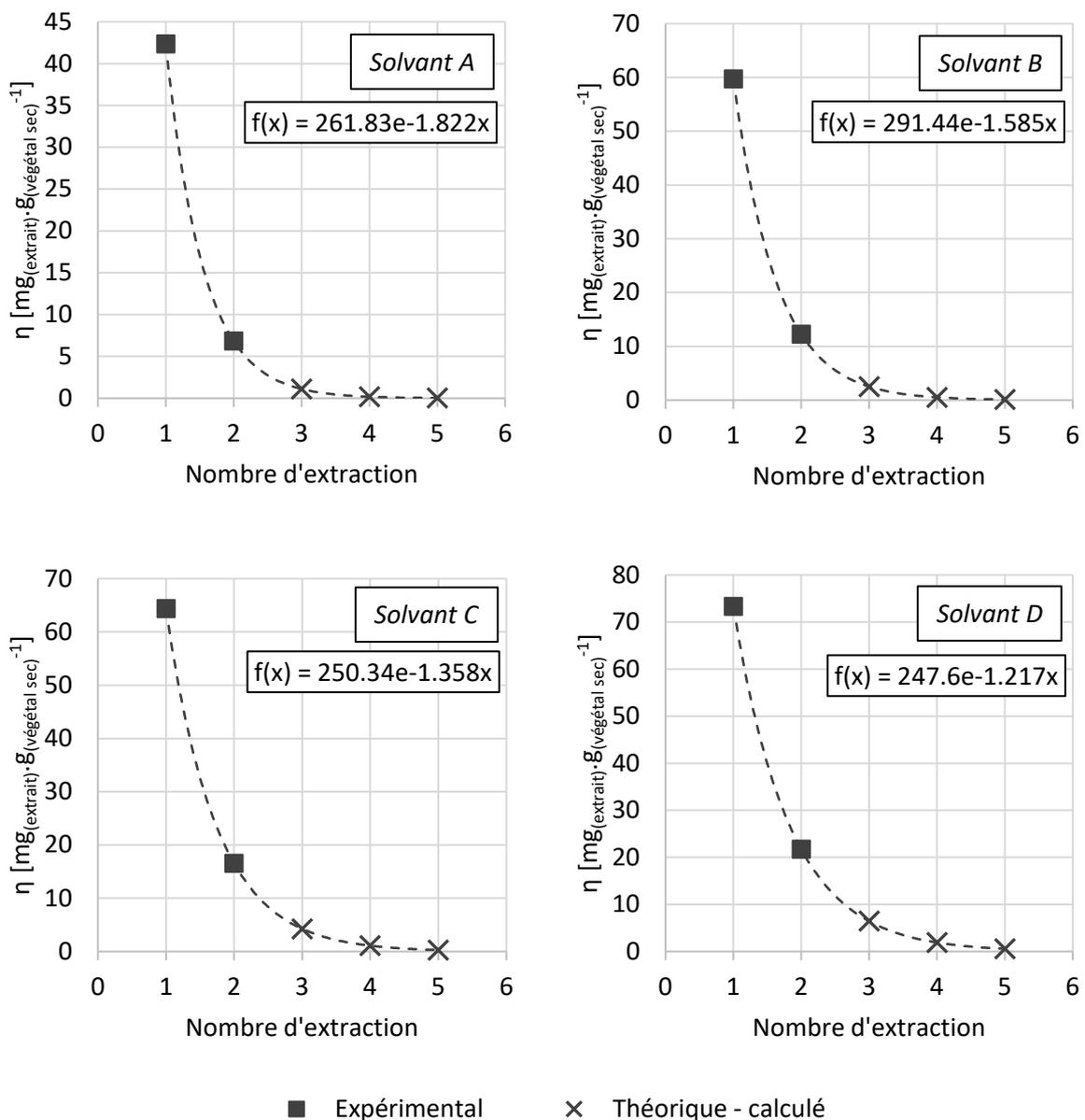


Figure A.1 : Proposition de visualisation simplifiée des caractéristiques de chaque technique en fonction des indicateurs étudiés (échelle adimensionnée)

Annexe B : Résultats détaillés de l'étude d'épuisement du liège vierge en fonction du solvant employé

Les résultats détaillés de l'étude d'épuisement du liège vierge par l'emploi de l'extraction assistée par pression discutés en section 3.2.1 sont présentés au sein de cette annexe. La figure B.1 permet de visualiser les différentes dynamiques d'extraction (évolution du rendement massique global par extraction successive) en fonction du solvant employé. Le tableau B.1 regroupe les équations des courbes d'épuisement utilisées pour le calcul du rendement théorique. Enfin, le tableau B.2 consigne les rendements massiques expérimentaux et les rendements théoriques calculés à partir des équations précédentes afin de déterminer l'extraction seuil de chaque solvant pour le calcul du rendement d'extraction théorique maximal.



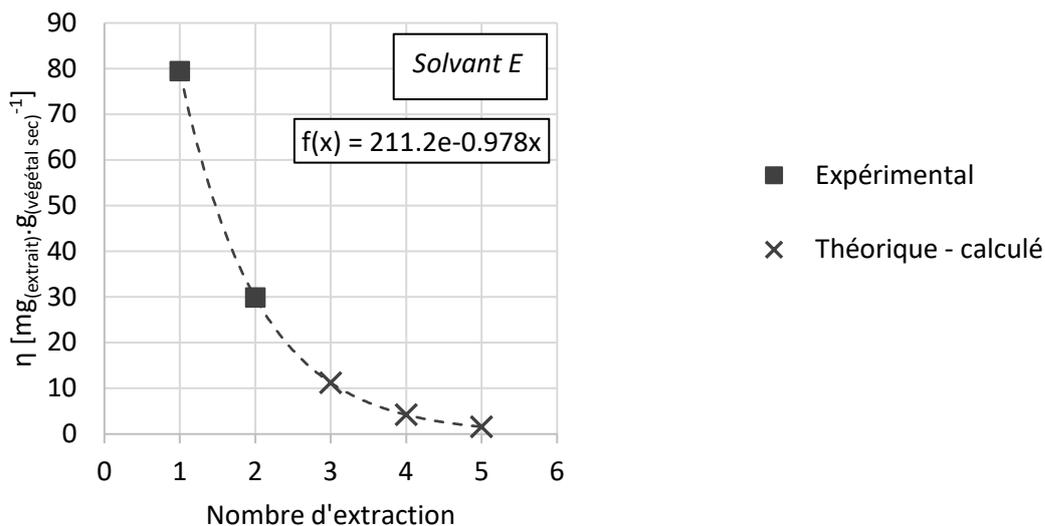


Figure B.1 : Courbes d'épuisement de la matrice végétale lors de l'extraction assistée par pression en fonction du solvant employé

Tableau B.1 : Équations des courbes d'épuisement en fonction du solvant

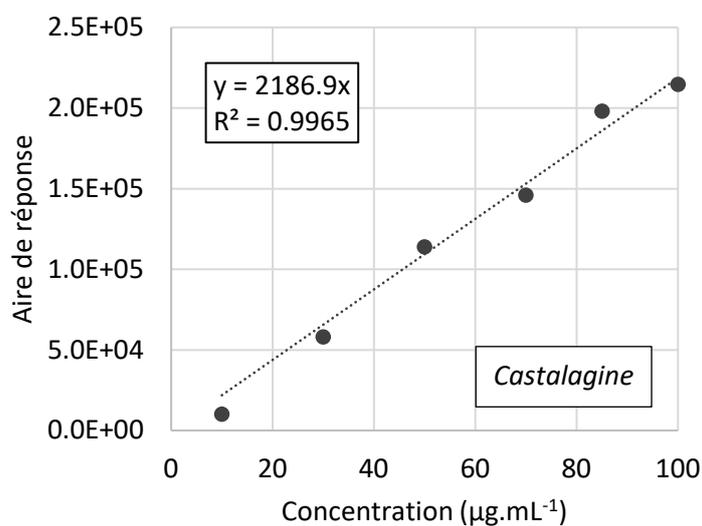
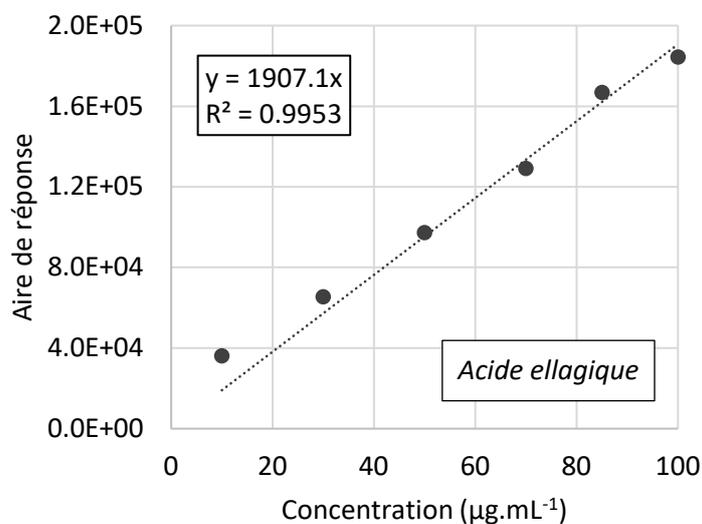
Solvant	Equation de décroissance exponentielle
A	$f(x) = 261,83e^{-1,822x}$
B	$f(x) = 291,44e^{-1,585x}$
C	$f(x) = 250,34e^{-1,358x}$
D	$f(x) = 247,6e^{-1,217x}$
E	$f(x) = 211,2e^{-0,978x}$

Tableau B.2 : Détermination des extractions seuils pour chaque solvant

Solvant	A	B	C	D	E	Mode de détermination
Extraction n°	Rendement massique [$mg_{(extrait)} \cdot g_{(végétal\ sec)}^{-1}$]					
1	42,34	59,73	64,38	73,32	79,42	Expérimental
2	6,85	12,24	16,56	21,71	29,87	
3	1,11	2,51	4,26	6,43	11,23	
4	0,18	0,51	1,10	1,90	4,22	Théorique (modèle de décroissance exponentielle)
5	0,03	0,11	0,28	0,56	1,59	
6	0,005	0,02	0,07	0,17	0,60	
7		0,004	0,02	0,05	0,23	
8			0,005	0,02	0,08	
9				0,004	0,03	
10					0,01	
11					0,004	

Annexe C : Gammes de calibration pour la quantification des composés majoritaires du liège vierge

Cette annexe regroupe les gammes de calibration employées pour la quantification des composés phénoliques majoritaires du liège dans notre extrait naturel sélectionné (c.f. section 3.4.3). Les gammes en 6 points sont employées pour le calcul de la concentration des composés au sein de l'échantillon analysé par CLHP-SM par l'utilisation de la méthode B définie en section 2.3.3 du chapitre relatif aux matériels et méthodes employés.



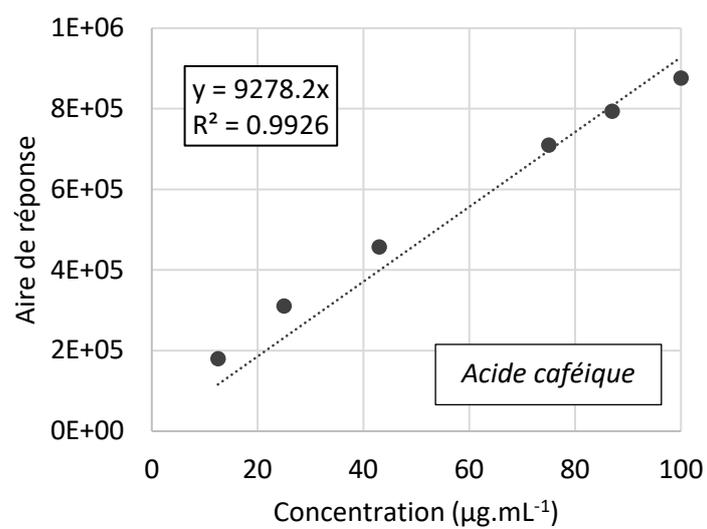
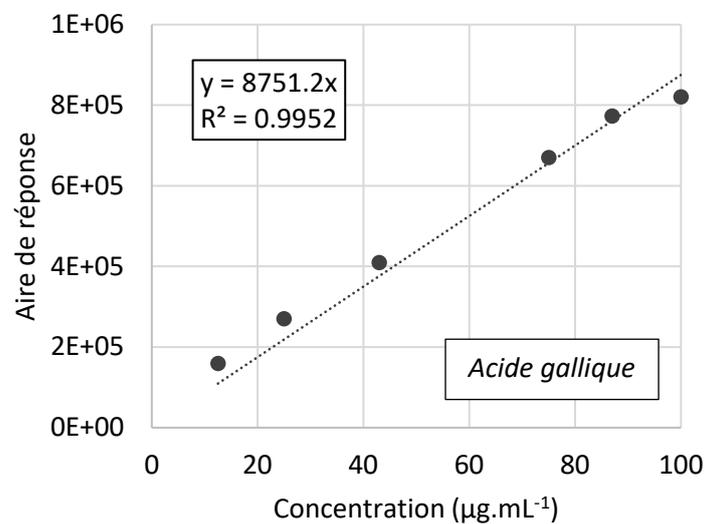
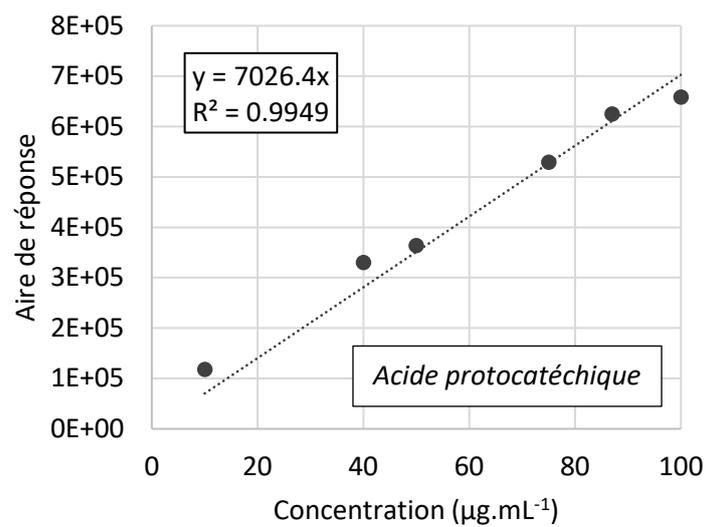


Figure C.1 : Gammes de calibration des composés phénoliques quantifiés par chromatographie liquide couplée

Annexe D : Spectre IRTF de l'ammoniac

Spectre IRTF de l'ammoniac issu de la base de données *Nicolet* pour l'identification de l'émission d'ammoniac gazeux par le polyphosphate d'ammonium (c.f. section 4.1.1). Les bandes marquées en figure D.1 sont caractéristiques et retrouvées dans le spectre IRTF de première dégradation du polyphosphate d'ammonium en figure 4.3 (c.f. section 4.1.1).

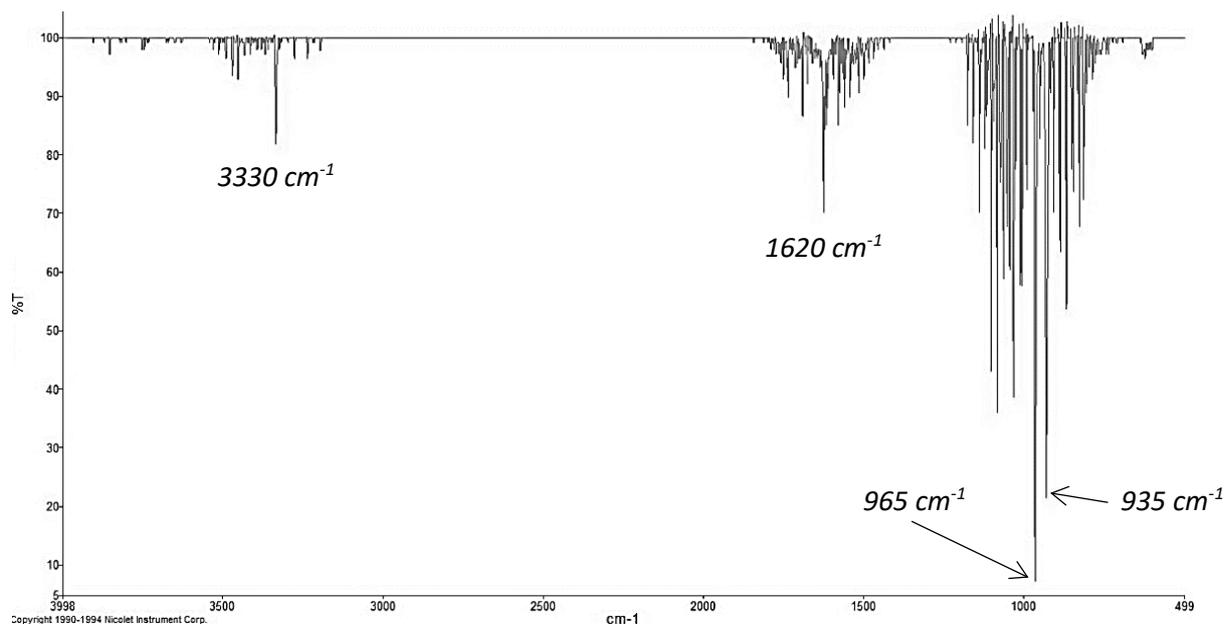
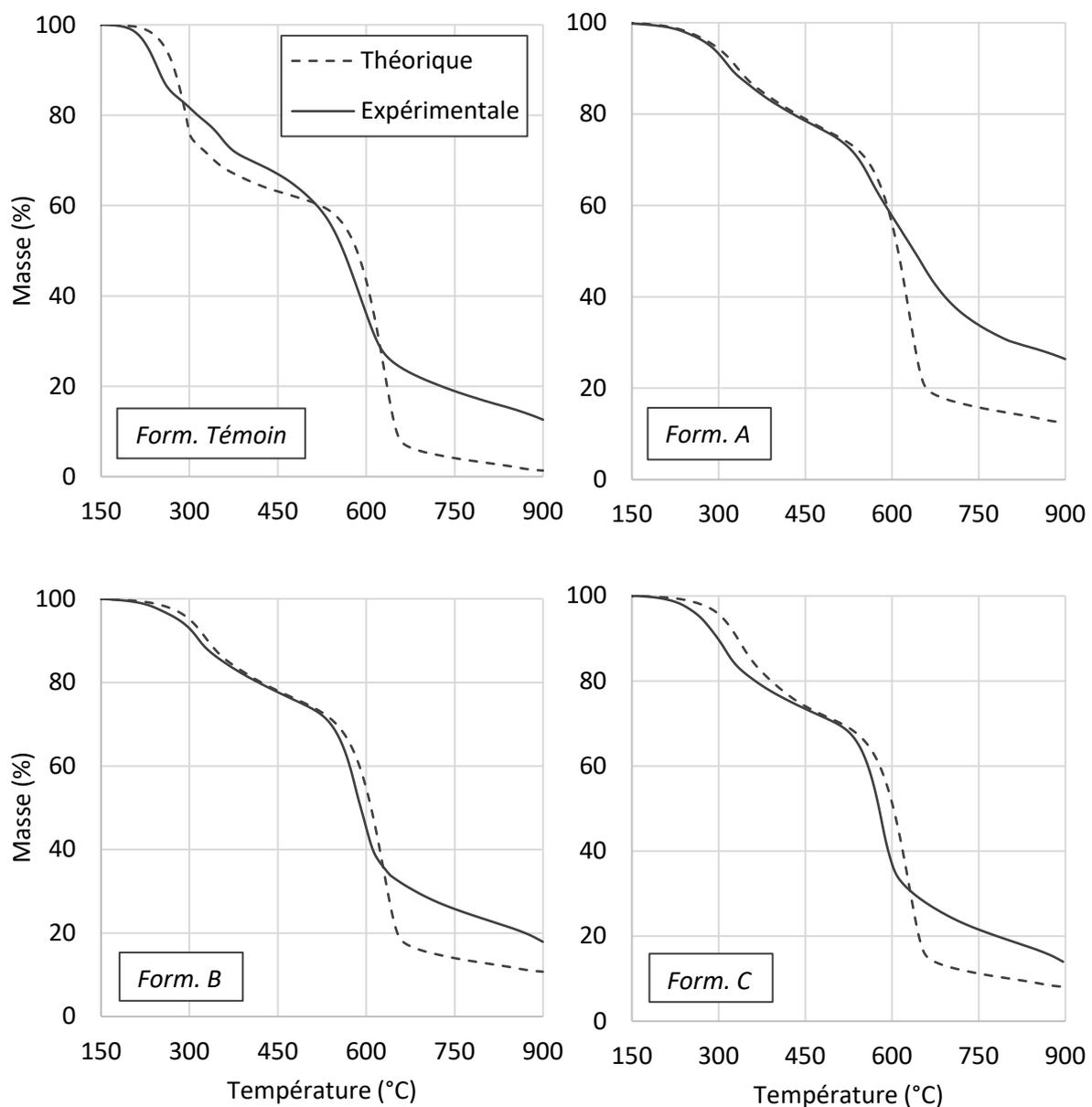


Figure D.1 : Spectre IRTF de l'ammoniac ; source : Nicolet Instrument Corp.

Annexe E : Courbes détaillées de perte de masse théorique et expérimentale à l'échelle matière

Cette annexe consigne les superpositions des courbes de perte de masse théorique et expérimentales des différentes formulations étudiées. Ces courbes sont construites selon le modèle décrit en section 4.2.1 et permettent de déterminer l'indice de synergie de la formulation comme décrit en section 4.2.2. La description phénoménologique de la perte de masse expérimentale comparée à la perte de masse théorique est également menée en section 4.2.2 sur les données de la formulation standard. Les conclusions tirées de cette étude sont similaires pour toutes les formulations étudiées.



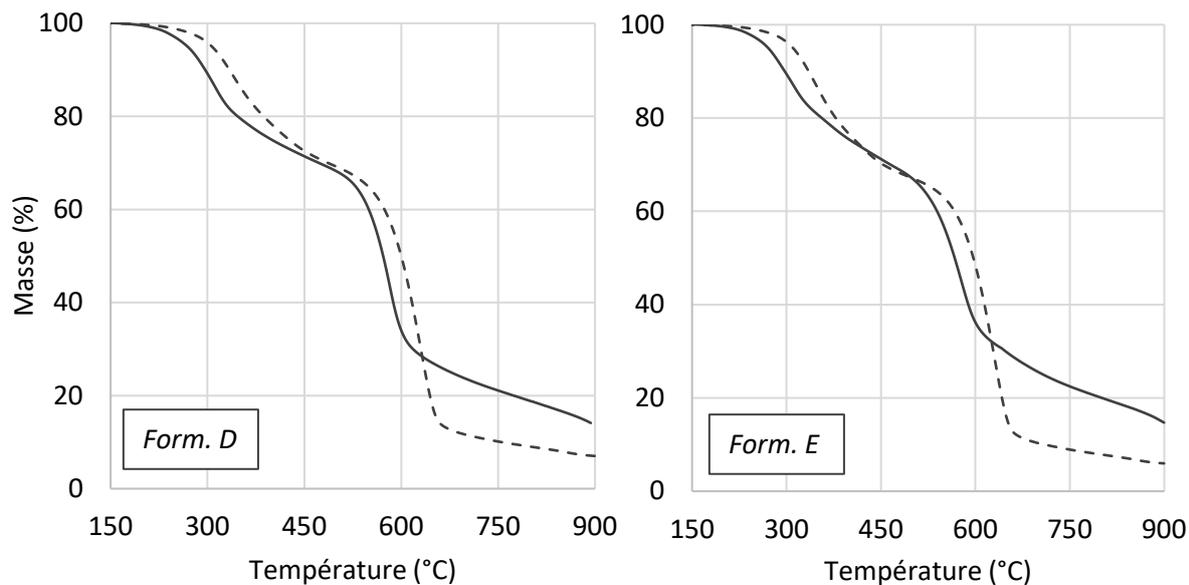


Figure E.1 : Superpositions des courbes de perte de masse théorique et expérimentale pour chaque formulation ; 20 °C.min⁻¹ ; N₂

Un travail similaire de comparaison de données expérimentales et de données calculées à l'échelle thermogravimétrique a été mené dans différents travaux comme ceux de Duquesne et al. [124] ainsi que Jimenez et al. [280] [296]. Une représentation de la différence de masse résiduelle en tout point entre les deux courbes a été proposée par ces mêmes auteurs afin de mieux visualiser les synergies et les antagonismes. Cette visualisation est proposée ci-après.

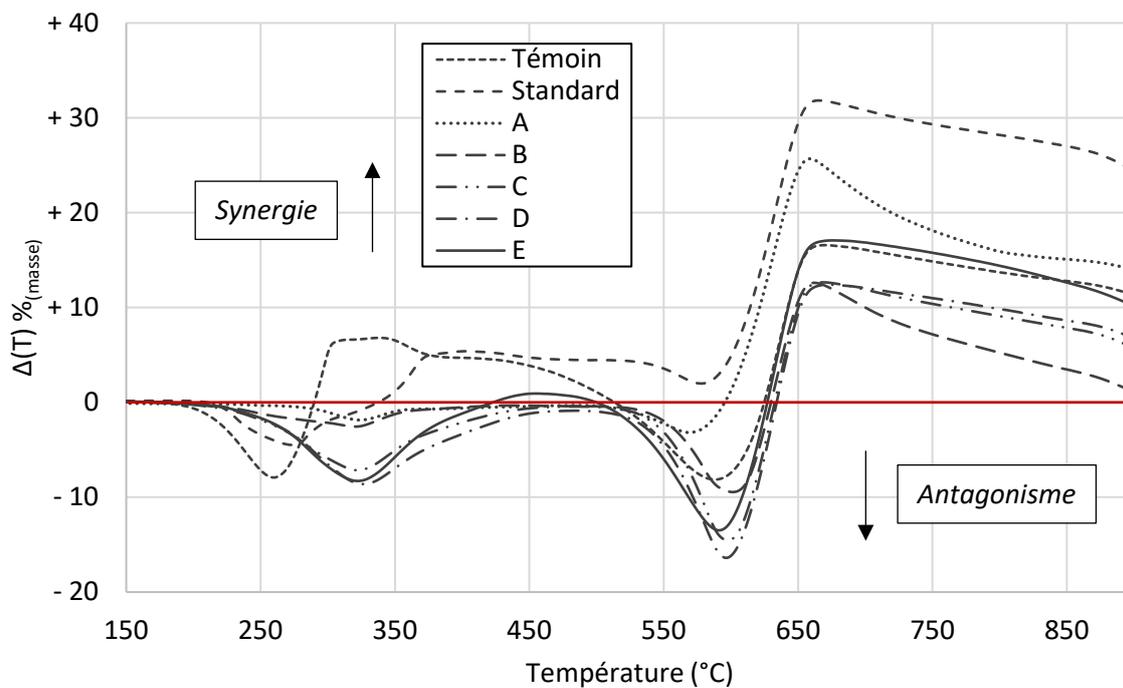


Figure E.2 : Différence de masse résiduelle entre les deux courbes pour chaque formulation

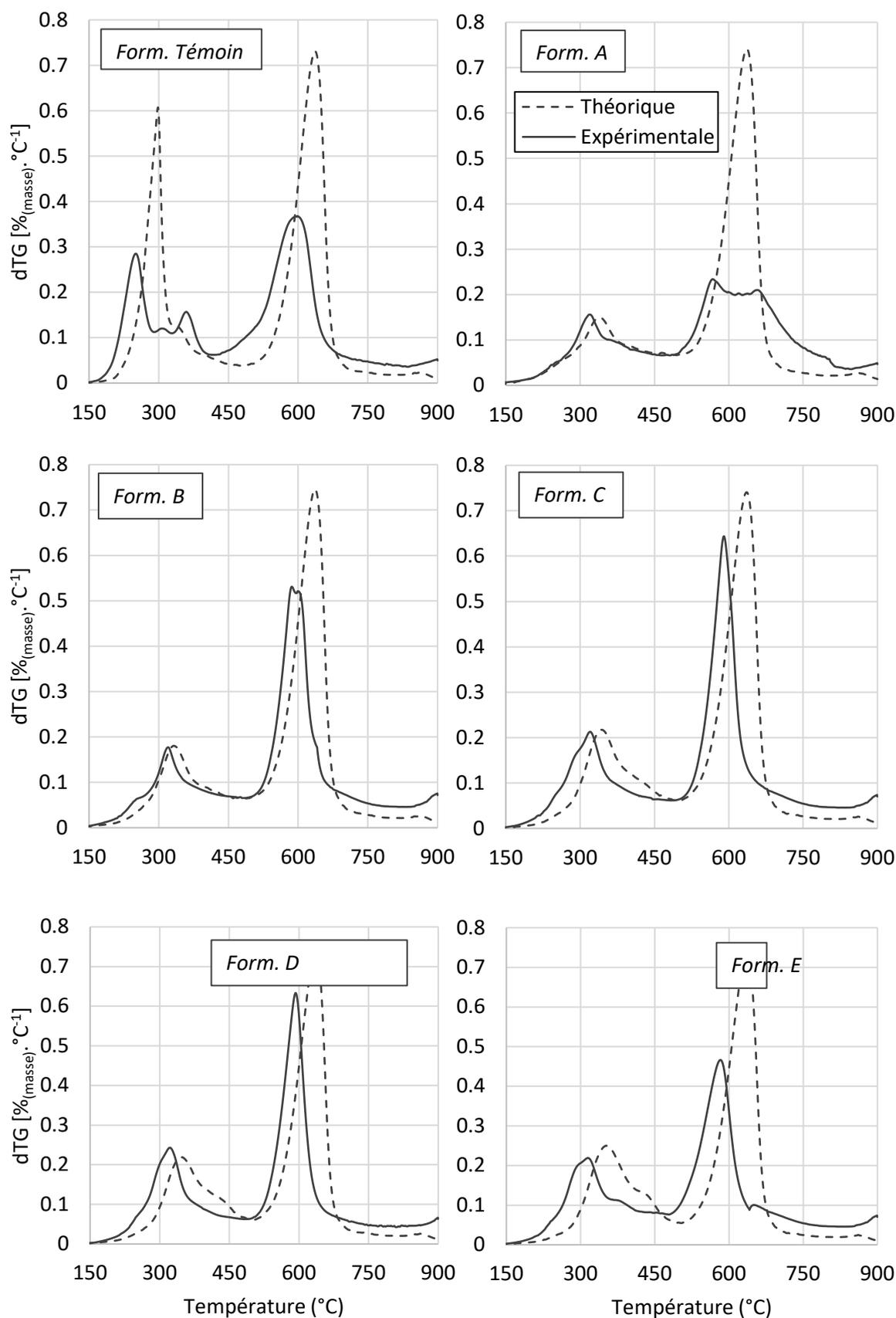


Figure E.3 : Superpositions des courbes de dTG théorique et expérimentale pour chaque formulation ; 20 °C.min⁻¹ ; N₂

Annexe F : Calculs des pourcentages prédictifs d'abondance de noyaux pour l'analyse MEB – SXDE

Le calcul des pourcentages de noyaux prédictifs est réalisé en prenant en compte trois éléments clés : la formule brute des composés chimiques de la formulation, leur masse molaire et leur taux d'incorporation dans le revêtement sec.

Par exemple, pour la peinture témoin, le taux d'incorporation en masse ($\%_{masse}$) dans le revêtement sec est le suivant :

- 33 % de liant vinylique sec (VA-VeoVa) ($M_{liant} = 142 \text{ g.mol}^{-1}$);
- 66 % de formulation intumescence dont :
 - 40,2 % de polyphosphate d'ammonium ($M_{APP} = 97 \text{ g.mol}^{-1}$);
 - 13,4 % de mélamine ($M_{mel} = 126 \text{ g.mol}^{-1}$)
 - 13,4 % de pentaérythritol ($M_{penta} = 136 \text{ g.mol}^{-1}$)

La masse molaire approximative du liant vinylique est calculée en considérant un rapport 1 : 1 entre ses deux composants : l'acétate de vinyle ($M_{acétate} = 86 \text{ g.mol}^{-1}$) et le versatate de vinyle ($M_{versatate} = 198 \text{ g.mol}^{-1}$) selon le calcul suivant :

$$M_{liant} = \frac{M_{acétate} + M_{versatate}}{2} = 142 \text{ g.mol}^{-1} \quad (\text{F.1})$$

En considérant une masse fictive de revêtement sec de 100 grammes, les pourcentages de masse peuvent ainsi être exprimés en nombre de moles de composant selon l'équation suivante :

$$n_{comp} = \frac{\%_{masse}}{M_{comp}} \quad (\text{F.2})$$

Les formules brutes des composants sont ensuite utilisées pour calculer le nombre de moles de chaque élément (atome) quantifié en SXDE, à savoir carbone, azote, oxygène et phosphore (l'hydrogène n'est pas détecté) :

- Liant vinylique : $C_8H_{14}O_2$
- Polyphosphate d'ammonium : NH_4PO_3
- Mélamine : $C_3H_6N_6$
- Pentaérythritol : $C_5H_{12}O_4$

Pour chaque composant, le nombre de moles de chaque élément quantifiable n_X est calculé par :

$$n_X = n_{comp} \times N_X \quad (\text{F.3})$$

Pour les éléments C , N , O et P , les n_X calculés sont sommés puis exprimés en pourcentage de noyaux (ou d'atomes) par l'équation suivante :

$$\%_{atome} = 100 \frac{\sum n_X}{n_{X\ tot}} \quad (\text{F.4})$$

Le tableau F.1 suivant présente un exemple de calculs pour le revêtement témoin (pentaérythritol) et permet de mieux visualiser le mode opératoire évoqué précédemment.

Tableau F.1 : Calculs des pourcentages d'abondance théorique exprimés en nombre de noyaux dans le cas du revêtement T

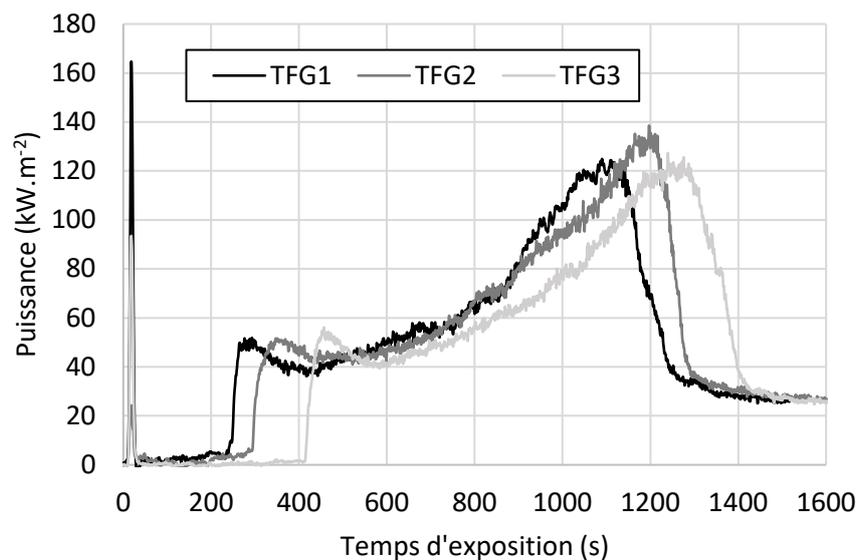
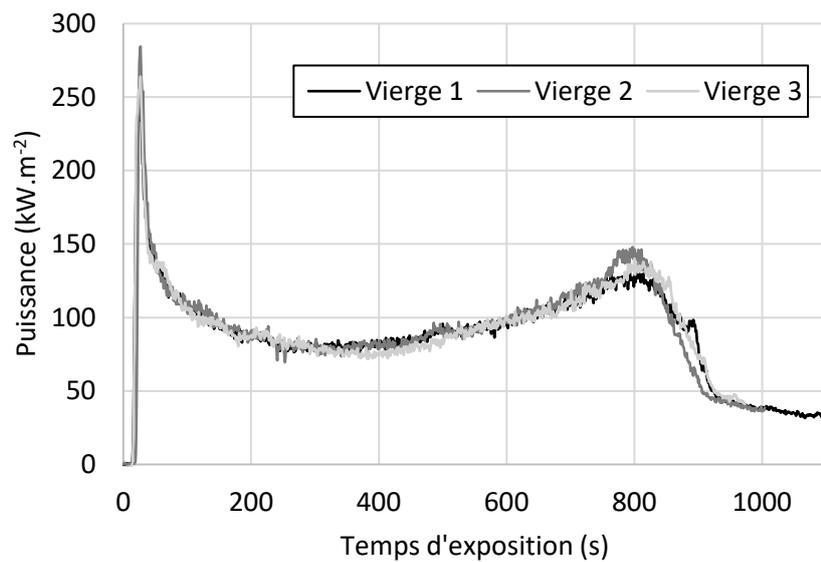
	Liant	APP	Mélatamine	Pentaérythritol			
%masse	33	40,2	13,4	13,4	<p><i>Note</i> : la masse de 100 g mentionnée permet uniquement de calculer les pourcentages d'atomes prédictifs</p> <p>Sens de lecture du tableau →</p>		
M_{comp} (g.mol⁻¹)	142	97	126	136			
Pour 100 grammes de revêtement sec :							
$n_{comp} = \frac{\%masse}{M_{comp}}$							
n_{comp} (moles)	0,23	0,41	0,11	0,10			
Formule brute	C ₈ H ₁₄ O ₂	NH ₄ PO ₃	C ₃ H ₆ N ₆	C ₅ H ₁₂ O ₄			
N_X	C	8	0	3	5		
	N	0	1	6	0		
	O	2	3	0	4		
	P	0	1	0	0		
$n_X = n_{comp} \times N_X$					Σ n_X	$\%_{atome} = 100 \times \frac{\sum n_X}{n_{X\ tot}}$	
n_X (moles)	C	1,86	0	0,32	0,49	2,67	42,8
	N	0	0,41	0,64	0	1,05	16,9
	O	0,46	1,24	0	0,39	2,1	33,7
	P	0	0,41	0	0	0,41	6,6
					n_{X tot}	6,24	

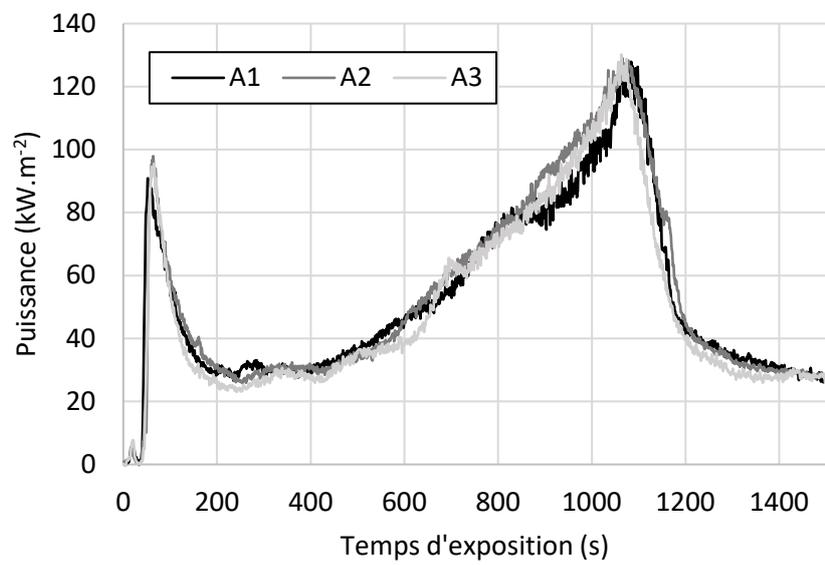
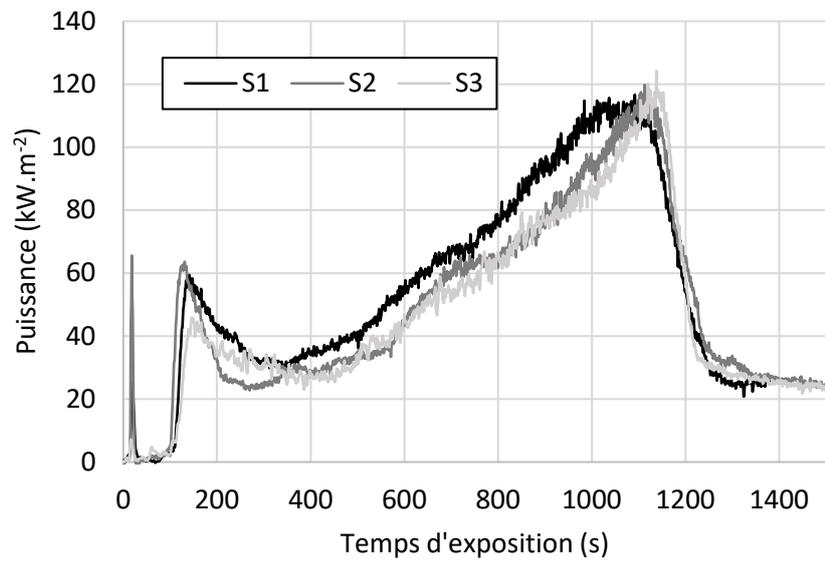
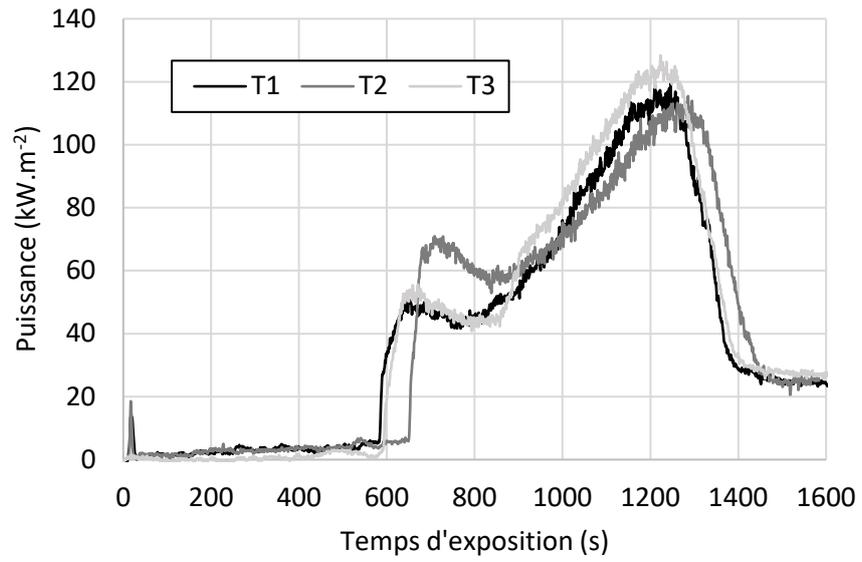
Le procédé est identique pour les revêtements A et S avec pour seule modification la prise en compte de la masse molaire et de la formule brute de l'acide gallique à la place du pentaérythritol avec :

$$M_{AG} = 170 \text{ g.mol}^{-1} \text{ de formule brute } C_7H_6O_5.$$

Annexe G : Courbes détaillées de puissance dégagée lors des essais non-intrusifs au calorimètre à cône

Cette annexe consigne les courbes de dégagement de chaleur non-filtrées et non-ajustées (échelle temporelle) des différents essais de la série non-intrusive X_n (c.f. section 2.8.3 pour les dispositifs expérimentaux et section 5.2.2 pour l'analyse de la réaction au feu). Ces visualisations permettent d'évaluer la répétabilité des essais menées en triplicats (hormis pour les échantillons *FR797* – duplicats) sur une échelle temporelle relative au début de l'exposition.





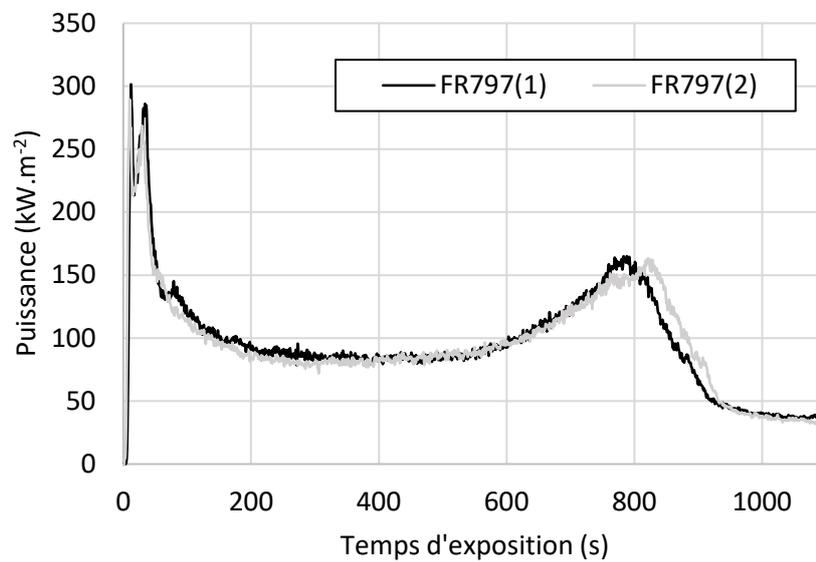
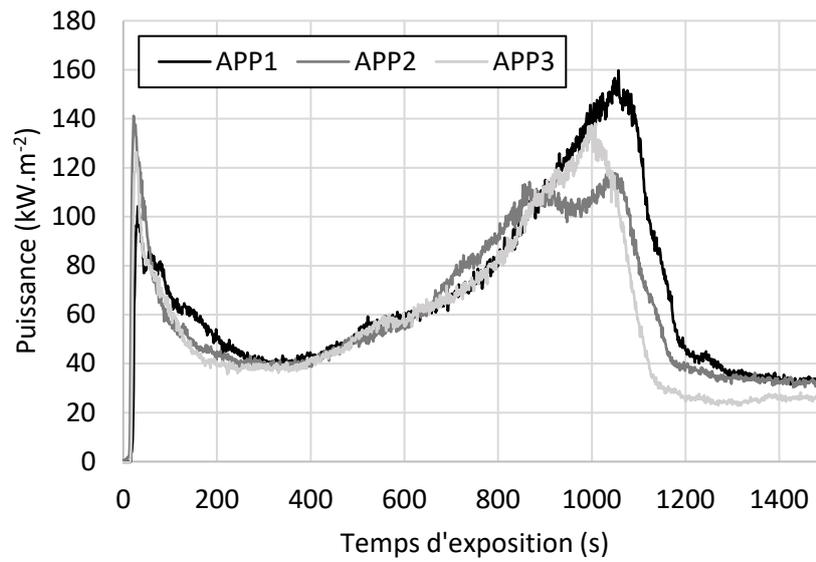


Figure G.1 : Courbes de dégagement de chaleur au cours du temps d'exposition ; triplicats expérimentaux ; $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$; 60 mm de séparation au cône ; piloté

Annexe H : Mesures d'émissivité hémisphérique spectrale des revêtements intumescents

La mesure de l'émissivité hémisphérique spectrale des revêtements intumescents a été réalisée sur les échantillons non-exposés et sur les échantillons à $t = 10$ s d'exposition à un flux de 50 kW.m^{-2} . Cette dernière mesure permet d'estimer l'émissivité de nos échantillons lors du noircissement observé dans les premières secondes de l'exposition avant la formation de la couche carbonnée pour laquelle une émissivité de 0,95 est retenue [289]. La figure H.1 consigne les mesures d'émissivité sur la gamme spectrale de la caméra infrarouge employée (c.f. section 2.8.3) de 7,5 à $13 \mu\text{m}$ soit 1333 à 769 cm^{-1} . Ces mesures ont été effectuées au sein de l'UMR 7563 LEMTA ⁹.

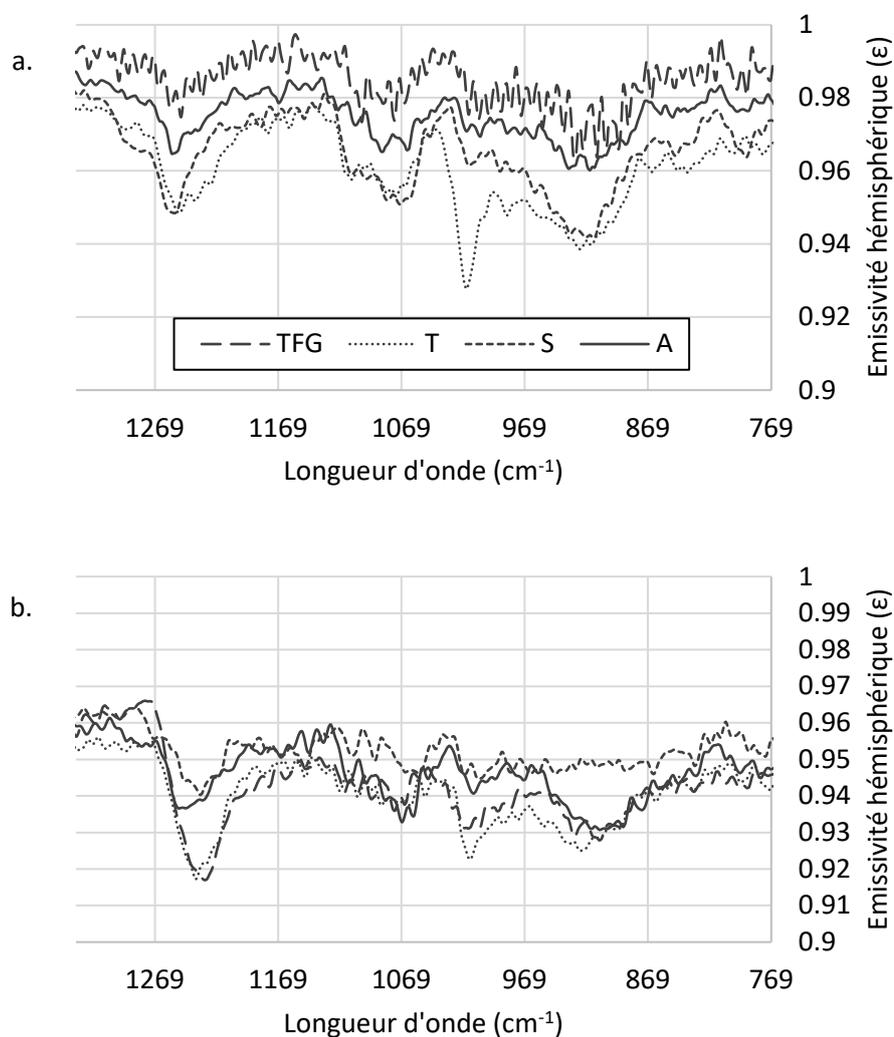
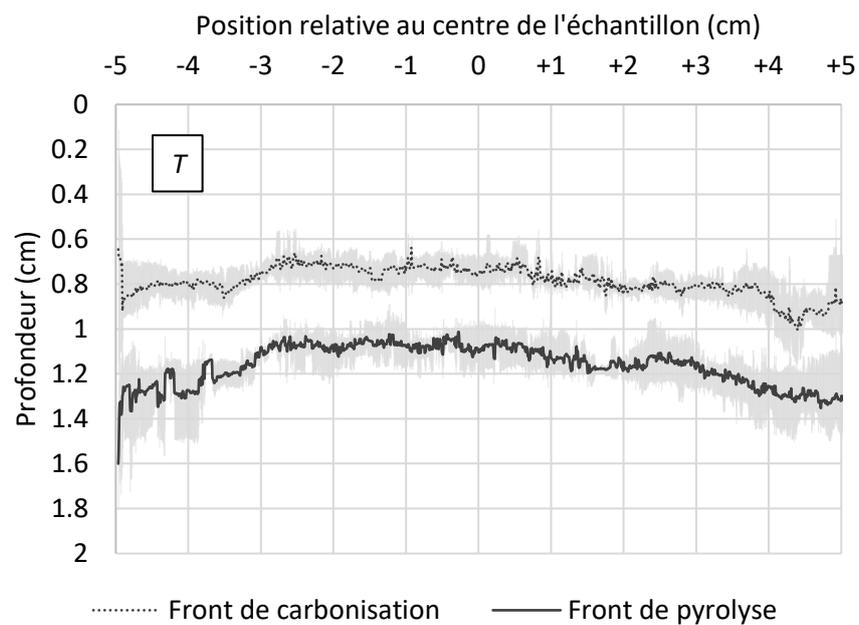
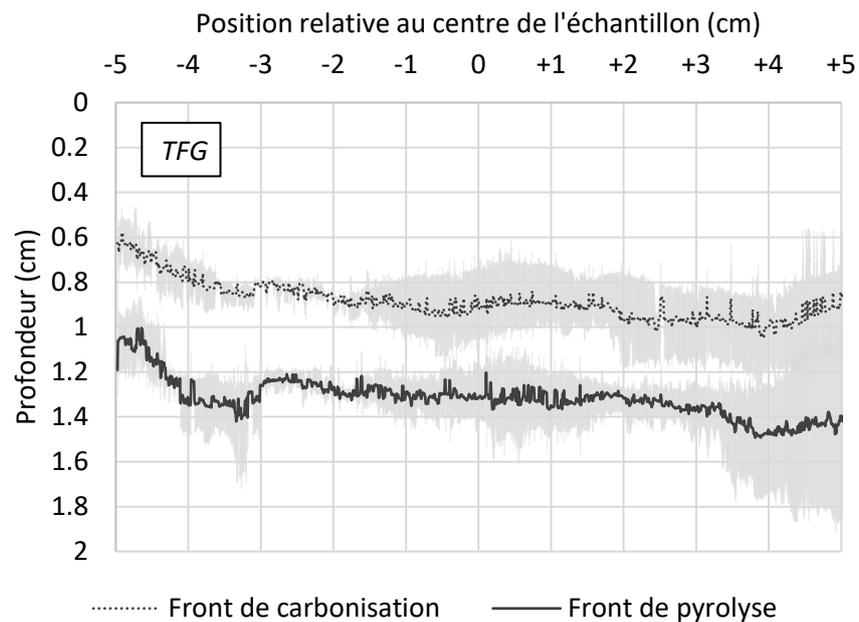


Figure H.1 : Mesures d'émissivité hémisphérique sur la gamme spectrale de la caméra infrarouge ; a. avant exposition ; b. à 10 secondes d'exposition à un flux de 50 kW.m^{-2}

⁹ ENSEM, 2 Avenue de la Forêt de Haye – 54500 Vandœuvre-lès-Nancy – Contact : lucas.terrei@univ-lorraine.fr

Annexe I : Résultats détaillés d'avancée des fronts de pyrolyse et de carbonisation lors de l'exposition au calorimètre à cône

Cette annexe consigne les données détaillées de mesure d'avancée des fronts de pyrolyse et de carbonisation au sein des échantillons ignifugés après 15 min d'exposition à 50 kW.m^{-2} (piloté). Les données sont non-filtrées.



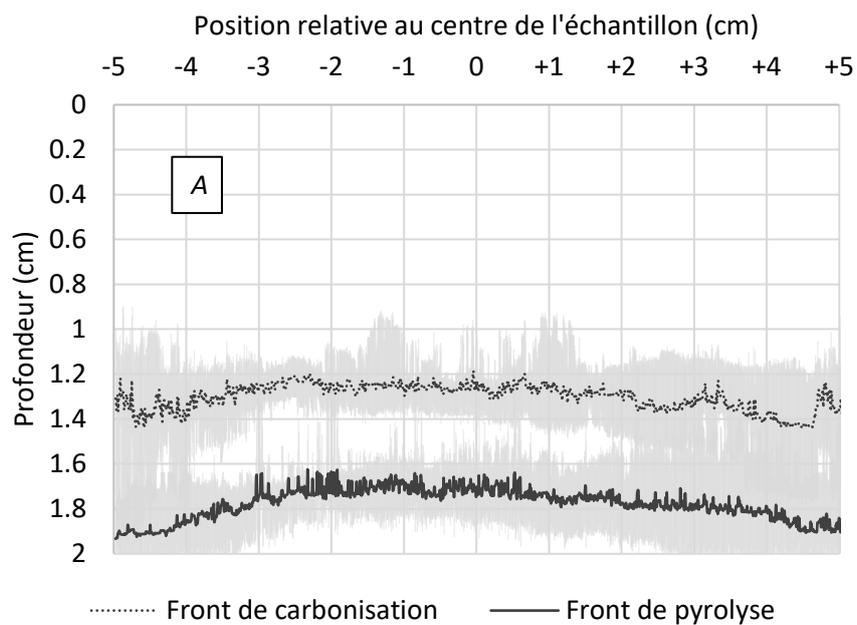
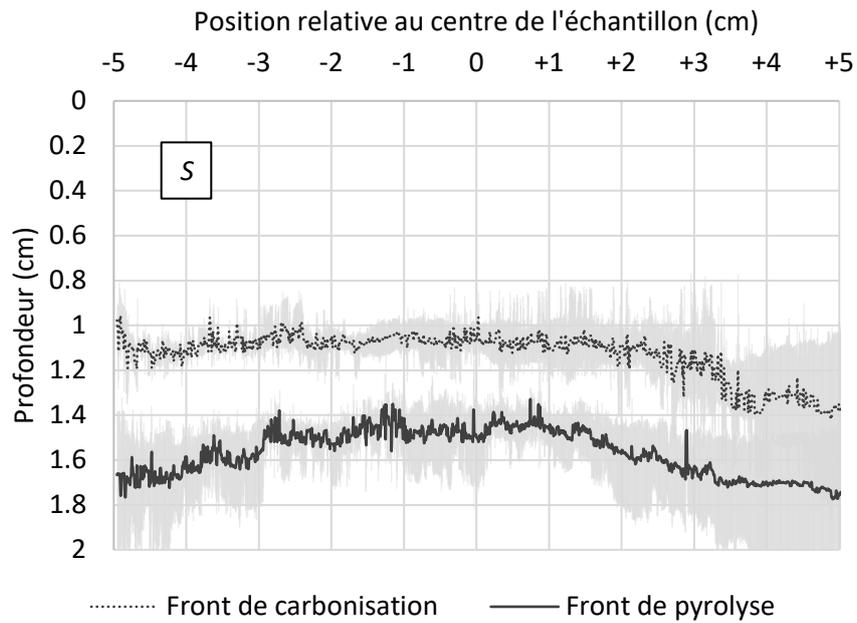


Figure I.1 : Courbes détaillées illustrant la position des fronts de pyrolyse et de carbonisation au sein des échantillons après 15 min à 50 kW.m^{-2} (piloté)

Annexe J : Résultats détaillés des essais de réaction au feu des revêtements intumescents à la pleine échelle

Cette annexe consigne les données de température de surface du bois et de puissance dégagée par le feu de végétation semi-contrôlé lors des expérimentations à la pleine échelle (plateforme EXPLORII). Ces figures sont réalisées sur le modèle de la figure 5.33 en section 5.4.2. Lors de l'essai 1, les mesures de température de surface du bois vierge (zone V) ont échoué du fait d'un mauvais positionnement du thermocouple et ne sont donc pas renseignées en figure J.1. Par ailleurs aucun allumage du volet n'a été constaté lors de cet essai en opposition aux essais 2 (c.f. section 5.4.2) et 3 (c.f. figure J.2).

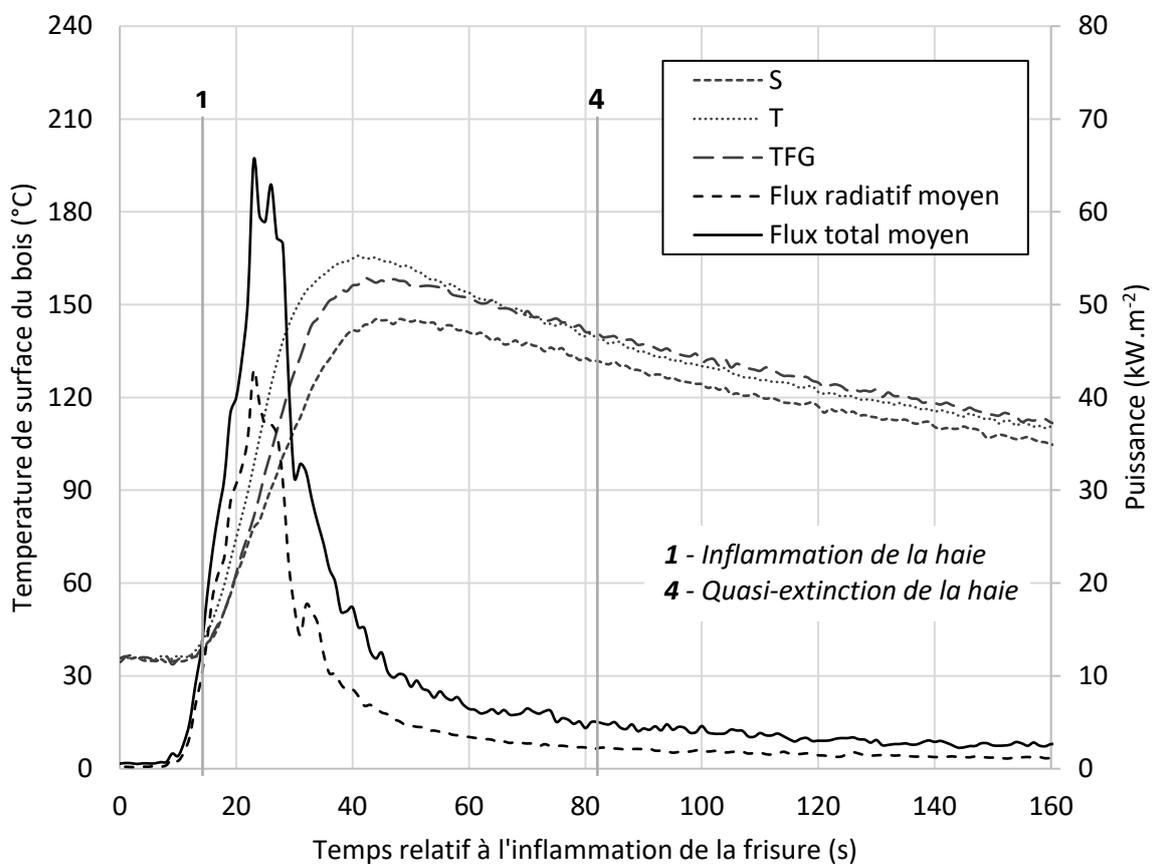


Figure J.1 : Mesures de puissance et de température lors de l'essai 1 à la pleine échelle (zone V – bois vierge non représenté)

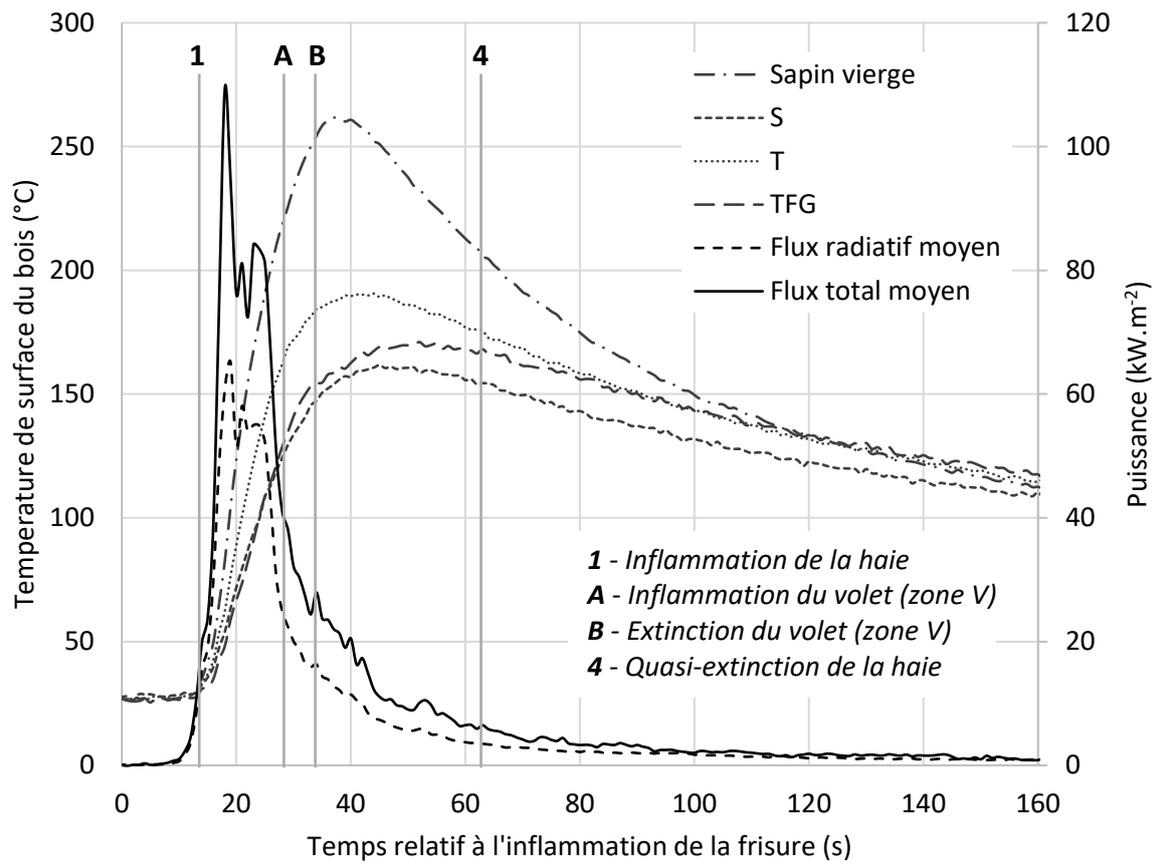


Figure J.2 : Mesures de puissance et de température lors de l'essai 3 à la pleine échelle

Références bibliographiques

- [1] DGSCGC, « Les statistiques de Services d'Incendie et de Secours », Ministère de l'Intérieur, 2023.
- [2] M. Flannigan, A. S. Cantin, W. J. De Groot, M. Wotton, A. Newbery, et L. M. Gowman, « Global wildland fire season severity in the 21st century », *Forest Ecology and Management*, vol. 294, p. 54-61, avr. 2013, doi: 10.1016/j.foreco.2012.10.022.
- [3] S. Suzuki et S. L. Manzello, « Special Issue on the Importance of Combustion Science to Unravel Complex Large Outdoor Fire Processes », *Combustion Science and Technology*, p. 1-4, déc. 2021, doi: 10.1080/00102202.2021.2019246.
- [4] Wang, Yu *et al.*, « Case studies of large outdoor fires involving evacuations Part 2 », Emergency Management & Evacuation (EME) Subgroup, Large Outdoor Fires & the Built Environment (LOF&BE) Working Group of the International Association for Fire Safety Science, 6544760, juill. 2022. doi: 10.5281/ZENODO.6544760.
- [5] A. Ganteaume, R. Barbero, M. Jappiot, et E. Maillé, « Understanding future changes to fires in southern Europe and their impacts on the wildland-urban interface », *Journal of Safety Science and Resilience*, vol. 2, n° 1, p. 20-29, mars 2021, doi: 10.1016/j.jnlssr.2021.01.001.
- [6] J. Bacci, A.-C. Loisier, P. Martin, et O. Rietmann, « Mission conjointe de contrôle relative à la prévention et à la lutte contre l'intensification et l'extension du risque incendie », Sénat, 856, août 2022.
- [7] Food and Agriculture Organization, *Global forest sector outlook 2050: Assessing future demand and sources of timber for a sustainable economy*. FAO, 2022. doi: 10.4060/cc2265en.
- [8] ISO, « TR 24188 : Large outdoor fires and the built environment — Global overview of different approaches to standardization », 2022.
- [9] A. I. Bartlett, R. M. Hadden, et L. A. Bisby, « A Review of Factors Affecting the Burning Behaviour of Wood for Application to Tall Timber Construction », *Fire Technol*, vol. 55, n° 1, p. 1-49, janv. 2019, doi: 10.1007/s10694-018-0787-y.
- [10] T. R. Hull, R. J. Law, et Å. Bergman, « Environmental Drivers for Replacement of Halogenated Flame Retardants », in *Polymer Green Flame Retardants*, Elsevier, 2014, p. 119-179. doi: 10.1016/B978-0-444-53808-6.00004-4.
- [11] T. Mariappan, « Fire Retardant Coatings », in *New Technologies in Protective Coatings*, C. Giudice et G. Canosa, Éd., InTech, 2017. doi: 10.5772/67675.
- [12] P. Sauerbier, A. K. Mayer, L. Emmerich, et H. Militz, « Fire Retardant Treatment of Wood – State of the Art and Future Perspectives », in *Wood & Fire Safety*, L. Makovicka Osvaldova, F. Markert, et S. L. Zelinka, Éd., Cham: Springer International Publishing, 2020, p. 97-102. doi: 10.1007/978-3-030-41235-7_14.
- [13] M. Cochez, C. Vagner, H. Vahabi, et M. Ferriol, « Retardateurs de flamme conventionnels et biosourcés pour les polymères », *Techniques de l'Ingénieur*, janv. 2018, doi: 10.51257/a-v1-af6051.
- [14] M. M. Vuolo, V. S. Lima, et M. R. Maróstica Junior, « Phenolic Compounds : Structure, Classification, and Antioxidant Power », in *Bioactive Compounds*, Elsevier, 2019, p. 33-50. doi: 10.1016/B978-0-12-814774-0.00002-5.
- [15] CNPF Corse, « Etude sur la sensibilité du chêne liège au changement climatique », 2015.
- [16] L. Dari et G. Paché, « Acteurs tiers et stratégies collectives au sein des filières. Le cas du liège en Corse », *economierurale*, n° 349-350, p. 101-123, déc. 2015, doi: 10.4000/economierurale.4750.

- [17] R. Falk, « Wood as a Sustainable Building Material », in *Wood Handbook, Wood as an Engineering Material*, 2010.
- [18] SuisseEnergie, « L'énergie grise dans les nouveaux bâtiments », Office fédéral de l'énergie OFEN, 2017.
- [19] J.-P. Oliva et S. Courgey, *L'isolation thermique écologique : conception, matériaux, mise en oeuvre neuf et réhabilitation*. Terre vivante, 2023.
- [20] D. E. Kretschmann, « Mechanical Properties of Wood », in *Wood Handbook, Wood as an Engineering Material*, 2010.
- [21] R. S. Williams, « Finishing of Wood », in *Wood Handbook, Wood as an Engineering Material*, 2010.
- [22] M. de Meijer, K. Thurich, et H. Militz, « Comparative study on penetration characteristics of modern wood coatings », *Wood Science and Technology*, vol. 32, p. 347-365, 1998.
- [23] J. L. Trinh et Y. M. Ligot, « Structures en bois », *Techniques de l'Ingénieur*, févr. 2014, doi: 10.51257/a-v2-c2440.
- [24] Y. Benoit, *Le guide des essences de bois : 74 essences, les choisir, les reconnaître, les utiliser*, 2e éd. Paris: FCBA Eyrolles, 2008.
- [25] J. Roignant, « Biologie de développement du bois en réponse à des sollicitations mécaniques environnementales », Université Clermont Auvergne – INRA, 2018.
- [26] M.-C. Trouy-Jacquemet, *Anatomie du bois : formation, fonctions et identification*. in Synthèses. Versailles: Éditions Quae, 2015.
- [27] A. Wiedenhoef, « Structure and Function of Wood », in *Wood Handbook, Wood as an Engineering Material*, 2010.
- [28] D. Guitard, *Mécanique du matériau bois et composites*. in Collection Nabla. Toulouse: Cépaduès, 1987.
- [29] E. W. J. Phillips, « The Identification of Coniferous Woods by their Microscopic Structure. », *Journal of the Linnean Society of London, Botany*, vol. 52, n° 343, p. 259-320, avr. 1941, doi: 10.1111/j.1095-8339.1941.tb01390.x.
- [30] B. G. Butterfield et B. A. Meylan, *Three-dimensional structure of wood : An Ultrastructural Approach*, Second edition. Springer-Science, 1980.
- [31] F. F. P. Kollmann et W. A. Côté Jr., *Principles of Wood Science and Technology : I Solid Wood*. Springer International Publishing, 1968.
- [32] J. F. Siau, *Transport Processes in Wood*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 1984.
- [33] R. Rowell, Éd., *The Chemistry of Solid Wood*, vol. 207. in *Advances in Chemistry*, vol. 207. Washington, DC: American Chemical Society, 1984. doi: 10.1021/ba-1984-0207.
- [34] R. Pettersen, Éd., « The Chemical Composition of Wood », in *The Chemistry of Solid Wood*, in *Advances in Chemistry*. , American Chemical Society, 1984. doi: 10.1021/ba-1984-0207.
- [35] M.-C. Trouy et P. Triboulot, « Matériau bois - Structure et caractéristiques », *Techniques de l'Ingénieur*, 2019, doi: 10.51257/a-v4-c925.
- [36] FCBA, « Carbone stocké dans les produits bois: Conception d'une méthodologie de quantification des variations de stock dans les produits du bois (CARBOSTOCK) », Ministère de l'Agriculture et de la Pêche, 2008.
- [37] F. Le Digabel-Houllier, « Incorporation de co-produits de paille de blé dans des matrices thermoplastiques: approche de la compatibilité charge - matrice et propriétés des composites. », Université de Reims Champagne - Ardenne, 2004.

- [38] A. Rakotovelo, F. Peruch, et S. Grelier, « Lignine : structure, production et valorisation chimique », *Techniques de l'Ingénieur*, avr. 2019, doi: 10.51257/a-v1-in235.
- [39] H. V. Scheller et P. Ulvskov, « Hemicelluloses », *Annu. Rev. Plant Biol.*, vol. 61, n° 1, p. 263-289, juin 2010, doi: 10.1146/annurev-arplant-042809-112315.
- [40] N. Takahashi et T. Koshijima, « Molecular properties of lignin-carbohydrate complexes from beech (*Fagus crenata*) and pine (*Pinus densiflora*) woods », *Wood Sci. Technol.*, vol. 22, n° 2, p. 177-189, 1988, doi: 10.1007/BF00355853.
- [41] J.-I. Azuma et K. Tetsuo, « Lignin-carbohydrate complexes from various sources », in *Methods in Enzymology*, vol. 161, in Biomass Part B: Lignin, Pectin, and Chitin, vol. 161. , Academic Press, 1988, p. 12-18. doi: 10.1016/0076-6879(88)61004-4.
- [42] W. E. Hillis, *Wood Extractives and Their Significance to the Pulp and Paper Industries*. Academic Press, 2014.
- [43] M. B. Jansson et N.-O. Nilvebrant, « Wood Extractives », in *Pulp and Paper Chemistry and Technology : Volume 1*, De Gruyter, Berlin, 2009, p. 147-171.
- [44] P. C. R. Collier, « Charring rates of timber », *Branz - Building Research Levy*, n°42, 1992.
- [45] S. V. Glass et S. L. Zelinka, « Moisture Relations and Physical Properties of Wood », in *Wood Handbook, Wood as an Engineering Material*, 2010.
- [46] M. Janssens, « Calorimetry », in *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, M. J. Hurley, D. Gottuk, J. R. Hall, K. Harada, E. Kuligowski, M. Puchovsky, J. Torero, J. M. Watts, et C. Wieczorek, Éd., New York, NY: Springer, 2016, p. 905-951. doi: 10.1007/978-1-4939-2565-0_27.
- [47] B. Günther, K. Gebauer, R. Barkowski, M. Rosenthal, et C.-T. Bues, « Calorific value of selected wood species and wood products », *Eur. J. Wood Prod.*, vol. 70, n° 5, p. 755-757, sept. 2012, doi: 10.1007/s00107-012-0613-z.
- [48] Food and Agriculture Organization, *The State of the World's Forests 2020*. FAO and UNEP, 2020. doi: 10.4060/ca8642en.
- [49] Institut National de l'Information Géographique et Forestière, « Inventaire Forestier National », Service de l'information forestière statistique et environnementale, 2023.
- [50] Institut National de l'Information Géographique et Forestière, « La forêt en chiffres et en cartes », Service de l'information forestière statistique et environnementale, 2014.
- [51] Institut National de l'Information Géographique et Forestière, « Le bois d'œuvre potentiel », Service de l'information forestière statistique et environnementale, 2021.
- [52] A. Witkowski, A. A. Stec, et T. R. Hull, « Thermal Decomposition of Polymeric Materials », in *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, M. J. Hurley, D. Gottuk, J. R. Hall, K. Harada, E. Kuligowski, M. Puchovsky, J. Torero, J. M. Watts, et C. Wieczorek, Éd., New York, NY: Springer, 2016, p. 167-254. doi: 10.1007/978-1-4939-2565-0_7.
- [53] J. Torero, « Flaming Ignition of Solid Fuels », in *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, M. J. Hurley, D. Gottuk, J. R. Hall, K. Harada, E. Kuligowski, M. Puchovsky, J. Torero, J. M. Watts, et C. Wieczorek, Éd., New York, NY: Springer, 2016, p. 633-661. doi: 10.1007/978-1-4939-2565-0_21.
- [54] C. Vagner, M. Cochez, H. Vahabi, et M. Ferriol, « Chimie de la combustion des polymères et ignifugation », *Techniques de l'Ingénieur*, p. 35, 2016.
- [55] G. Rein, « Smoldering Combustion », in *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, M. J. Hurley, D. Gottuk, J. R. Hall, K. Harada, E. Kuligowski, M. Puchovsky, J. Torero, J. M. Watts, et C. Wieczorek, Éd., New York, NY: Springer, 2016, p. 581-603. doi: 10.1007/978-1-4939-2565-0_19.

- [56] R. H. White, « Analytical Methods for Determining Fire Resistance of Timber Members », in *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, M. J. Hurley, D. Gottuk, J. R. Hall, K. Harada, E. Kuligowski, M. Puchovsky, J. Torero, J. M. Watts, et C. Wieczorek, Éd., New York, NY: Springer, 2016, p. 1979-2011. doi: 10.1007/978-1-4939-2565-0_55.
- [57] H. C. Tran et R. H. White, « Burning rate of solid wood measured in a heat release rate calorimeter », *Fire and Materials*, vol. 16, n° 4, p. 197-206, oct. 1992, doi: 10.1002/fam.810160406.
- [58] F. Shafizadeh, « The Chemistry of Pyrolysis and Combustion », in *The Chemistry of Solid Wood*, vol. 207, 0 vol., in *Advances in Chemistry*, no. 207, vol. 207. , American Chemical Society, 1984, p. 489-529. doi: 10.1021/ba-1984-0207.ch013.
- [59] A. Atreya, « Pyrolysis, Ignition, and Fire Spread on Horizontal Surface of Wood », Harvard University, 1983.
- [60] F. L. Browne, *Theories of the combustion of wood and its control*. Forest Products Laboratory, 1958.
- [61] Y. Kubojima, T. Okano, et M. Ohta, « Bending strength and toughness of heat-treated wood », *J Wood Sci*, vol. 46, n° 1, p. 8-15, févr. 2000, doi: 10.1007/BF00779547.
- [62] R. H. White et M. A. Dietenberger, « Fire Safety of Wood Construction », in *Wood Handbook, Wood as an Engineering Material*, 2010.
- [63] M. Hurley et Society of Fire Protection Engineers, Éd., *SFPE handbook of fire protection engineering*, Fifth edition. New York Heidelberg Dordrecht: Springer, 2016.
- [64] V. Babrauskas et W. J. Parker, « Ignitability measurements with the cone calorimeter », *Fire and Materials*, vol. 11, n° 1, p. 31-43, mars 1987, doi: 10.1002/fam.810110103.
- [65] V. Babrauskas, « Ignition of Wood: A Review of the State of the Art », *Journal of Fire Protection Engineering*, vol. 12, n° 3, p. 163-189, août 2002, doi: 10.1177/10423910260620482.
- [66] ISO, *5660-1 : Reaction-to-fire tests : Heat release, smoke production and mass loss rate*, 2015.
- [67] V. Babrauskas, « Heat Release Rates », in *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, M. J. Hurley, D. Gottuk, J. R. Hall, K. Harada, E. Kuligowski, M. Puchovsky, J. Torero, J. M. Watts, et C. Wieczorek, Éd., New York, NY: Springer, 2016, p. 799-904. doi: 10.1007/978-1-4939-2565-0_26.
- [68] V. Babrauskas et R. D. Peacock, « Heat release rate: The single most important variable in fire hazard », *Fire Safety Journal*, vol. 18, n° 3, p. 255-272, janv. 1992, doi: 10.1016/0379-7112(92)90019-9.
- [69] V. Babrauskas, « The Cone Calorimeter », in *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, M. J. Hurley, D. Gottuk, J. R. Hall, K. Harada, E. Kuligowski, M. Puchovsky, J. Torero, J. M. Watts, et C. Wieczorek, Éd., New York, NY: Springer, 2016, p. 952-980. doi: 10.1007/978-1-4939-2565-0_28.
- [70] C. Huggett, « Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements », *Fire and Materials*, vol. 4, n° 2, p. 61-65, juin 1980, doi: 10.1002/fam.810040202.
- [71] M. Dietenberger, « Update for combustion properties of wood components », *Fire and Materials*, vol. 26, n° 6, p. 255-267, nov. 2002, doi: 10.1002/fam.807.
- [72] B. Scharrel et T. R. Hull, « Development of fire-retarded materials—Interpretation of cone calorimeter data », *Fire Mater.*, vol. 31, n° 5, p. 327-354, août 2007, doi: 10.1002/fam.949.
- [73] E. Sanned, R. A. Mensah, M. Försth, et O. Das, « The curious case of the second/end peak in the heat release rate of wood: A cone calorimeter investigation », *Fire and Materials*, vol. 47, n° 4, p. 498-513, juin 2023, doi: 10.1002/fam.3122.

- [74] V. Babrauskas, « Specimen heat fluxes for bench-scale heat release rate testing », *Fire and Materials*, vol. 19, n° 6, p. 243-252, nov. 1995, doi: 10.1002/fam.810190602.
- [75] NF EN, *13501-1 : Classement au feu des produits et éléments de construction - Partie 1: Classement à partir des données d'essais de réaction au feu*, London., 2019.
- [76] B. A. -L. Östman, « Wood tensile strength at temperatures and moisture contents simulating fire conditions », *Wood Sci. Technol.*, vol. 19, n° 2, p. 103-116, 1985, doi: 10.1007/BF00353071.
- [77] V. K. R. Kodur et T. Z. Harmathy, « Properties of Building Materials », in *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, M. J. Hurley, D. Gottuk, J. R. Hall, K. Harada, E. Kuligowski, M. Puchovsky, J. Torero, J. M. Watts, et C. Wieczorek, Éd., New York, NY: Springer, 2016, p. 277-324. doi: 10.1007/978-1-4939-2565-0_9.
- [78] A. H. Buchanan, « Fire performance of timber construction », *Prog. Struct. Engng Mater.*, vol. 2, n° 3, p. 278-289, juill. 2000, doi: [https://doi.org/10.1002/1528-2716\(200007/09\)2:3<278::AID-PSE33>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/1528-2716(200007/09)2:3<278::AID-PSE33>3.0.CO;2-P).
- [79] V. Babrauskas, « Comments on “The curious case of the second/end peak in the heat release rate of wood: A cone calorimeter investigation,” by Sanned et al. », *Fire and Materials*, vol. 47, n° 5, p. 733-734, 2023, doi: 10.1002/fam.3143.
- [80] W. D. Walton, P. H. Thomas, et Y. Ohmiya, « Estimating Temperatures in Compartment Fires », in *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, M. J. Hurley, D. Gottuk, J. R. Hall, K. Harada, E. Kuligowski, M. Puchovsky, J. Torero, J. M. Watts, et C. Wieczorek, Éd., New York, NY: Springer, 2016, p. 996-1023. doi: 10.1007/978-1-4939-2565-0_30.
- [81] Congressional Research Service, « Wildfire Statistics », 2022.
- [82] A. Tyukavina *et al.*, « Global Trends of Forest Loss Due to Fire From 2001 to 2019 », *Front. Remote Sens.*, vol. 3, mars 2022, doi: 10.3389/frsen.2022.825190.
- [83] W. M. Jolly *et al.*, « Climate-induced variations in global wildfire danger from 1979 to 2013 », *Nat Commun*, vol. 6, n° 1, p. 7537, juill. 2015, doi: 10.1038/ncomms8537.
- [84] K. Meerpoel-Pietri, « Prédiction de la vulnérabilité des constructions lors des incendies à l'interface milieu naturel/constructions », 2021.
- [85] L. Terrei, G. Gerandi, V. Tihay-Felicelli, J.-V. Lorenzetti, F. Morandini, et P.-A. Santoni, « Study of the flame propagation from a deck slab to wooden cladding at the laboratory scale », *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 195, janv. 2024, doi: 10.1016/j.ijthermalsci.2023.108664.
- [86] B. A. -L. Östman et L. D. Tsantaridis, « Heat release and classification of fire retardant wood products », *Fire and Materials*, vol. 19, n° 6, p. 253-258, nov. 1995, doi: 10.1002/fam.810190603.
- [87] Grand View Research, « Flame Retardant Market Size, Share & Trends Analysis And Segment Forecasts, 2023 - 2030 », Grand View Research, GVR-1-68038-281-5, 2023.
- [88] A. Dowbysz, M. Samsonowicz, et B. Kukfisz, « Recent Advances in Bio-Based Additive Flame Retardants for Thermosetting Resins », *IJERPH*, vol. 19, n° 8, p. 4828, avr. 2022, doi: 10.3390/ijerph19084828.
- [89] R. Sühling *et al.*, « Maternal transfer of emerging brominated and chlorinated flame retardants in European eels », *Organohalogen Compounds*, vol. 76, p. 250-253, 2014.
- [90] INERIS, « Etude des substances dangereuses dans les plastiques des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) Rapport d'étape pour l'évaluation de la potentielle toxicité des retardateurs de flamme bromés (RFB) », 2014.
- [91] G. Camino et L. Costa, « Performance and Mechanisms of Fire Retardants in Polymers : A Review », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 20, p. 271-294, 1988.

- [92] C. F. Cullis et M. M. Hirschler, *The Combustion of Organic Polymers*. Clarendon Press, 1981.
- [93] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.-M. Lopez-Cuesta, et Ph. Dubois, « New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 63, n° 3, p. 100-125, janv. 2009, doi: 10.1016/j.mser.2008.09.002.
- [94] Y. Xia, F. Jin, Z. Mao, Y. Guan, et A. Zheng, « Effects of ammonium polyphosphate to pentaerythritol ratio on composition and properties of carbonaceous foam deriving from intumescent flame-retardant polypropylene », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 107, p. 64-73, sept. 2014, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.04.016.
- [95] R. Delobel, S. Bourbigot, M. Le Bras, Y. Schmidt, et J. -Marie Leroy, « Invariant values of kinetic parameters - Evaluation of fire retardancy application to the PP-APP/PER system », *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, vol. 74, n° 1, p. 59-69, août 1993, doi: 10.1002/masy.19930740108.
- [96] G. Camino, L. Costa, et L. Trossarelli, « Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part II—Mechanism of action in polypropylene-ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 7, n° 1, p. 25-31, janv. 1984, doi: 10.1016/0141-3910(84)90027-2.
- [97] A. Coimbra, J. Sarazin, S. Bourbigot, G. Legros, et J.-L. Consalvi, « A semi-global reaction mechanism for the thermal decomposition of low-density polyethylene blended with ammonium polyphosphate and pentaerythritol », *Fire Safety Journal*, vol. 133, p. 103649, oct. 2022, doi: 10.1016/j.firesaf.2022.103649.
- [98] T. Mariappan, A. Agarwal, et S. Ray, « Influence of titanium dioxide on the thermal insulation of waterborne intumescent fire protective paints to structural steel », *Progress in Organic Coatings*, vol. 111, p. 67-74, oct. 2017, doi: 10.1016/j.porgcoat.2017.04.036.
- [99] G. Camino, L. Costa, et L. Trossarelli, « Study of the Mechanism of Intumescence in Fire Retardant Polymers: Part I--Thermal Degradation of Ammonium Polyphosphate-Pentaerythritol Mixtures », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 6, n° 1, p. 243-252, 1984.
- [100] G. Camino, L. Costa, et M. P. Luda Di Cortemiglia, « Overview of fire retardant mechanisms », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 33, n° 2, p. 131-154, janv. 1991, doi: 10.1016/0141-3910(91)90014-I.
- [101] G. Camino, L. Costa, L. Trossarelli, F. Costanzi, et A. Pagliari, « Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part VI—Mechanism of ester formation in ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 12, n° 3, p. 213-228, 1985, doi: 10.1016/0141-3910(85)90090-4.
- [102] B. Friederich, « Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement », Université de Metz, 2011.
- [103] C. Negrell et R. Ménard, « Retardateurs de flamme phosphorés commerciaux pour les polymères », *Techniques de l'Ingénieur*, juill. 2016, doi: 10.51257/a-v1-af6047.
- [104] S. Bourbigot, M. L. Bras, et R. Delobel, « Carbonization mechanisms resulting from intumescence association with the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system », *Carbon*, vol. 31, n° 8, p. 1219-1230, 1993, doi: 10.1016/0008-6223(93)90079-P.
- [105] S. Duquesne *et al.*, « Mechanism of fire retardancy of polyurethanes using ammonium polyphosphate », *J of Applied Polymer Sci*, vol. 82, n° 13, p. 3262-3274, déc. 2001, doi: 10.1002/app.2185.
- [106] S. V. Levchik, L. Costa, et G. Camino, « Effect of the fire-retardant, ammonium polyphosphate, on the thermal decomposition of aliphatic polyamides: Part II--polyamide 6 », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 36, p. 229-237, 1992.

- [107] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, et C. Zheng, « Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis », *Fuel*, vol. 86, n° 12-13, p. 1781-1788, août 2007, doi: 10.1016/j.fuel.2006.12.013.
- [108] L. A. Lowden et T. R. Hull, « Flammability behaviour of wood and a review of the methods for its reduction », vol. 2, n° 4, 2013.
- [109] R. M. Nussbaum, « The Effect of Low Concentration Fire Retardant Impregnations on Wood Charring Rate and Char Yield », *Journal of Fire Sciences*, vol. 6, n° 4, p. 290-307, juill. 1988, doi: 10.1177/073490418800600405.
- [110] S. L. Levan et J. E. Winandy, « Effects of Fire Retardant Treatments on Wood Strength: A Review », *Wood and Fiber Science*, vol. 22, n° 1, p. 113-131, 1989.
- [111] I. Hansen-Bruhn et T. R. Hull, « Flammability and burning behaviour of fire protected timber », *Fire Safety Journal*, vol. 140, p. 103918, oct. 2023, doi: 10.1016/j.firesaf.2023.103918.
- [112] M. Soula, « Développement de traitements du bois ignifugeants pour des applications intérieures », Université de Lille 1, 2022.
- [113] M. Soula, F. Samyn, S. Duquesne, et V. Landry, « Innovative Polyelectrolyte Treatment to Flame-Retard Wood », *Polymers*, vol. 13, n° 17, août 2021, doi: 10.3390/polym13172884.
- [114] R. Peskens, « Intumescent Coating Composition », US20150291810A1, 15 octobre 2015
- [115] F. J. Hahn et H. L. Vandersall, « Intumescent coating compositions », US3513114A, 19 mai 1970
- [116] K. Nasir, N. H. Ramli Sulong, T. Fateh, M. R. Johan, et A. Muhammad Afifi, « Combustion of waterborne intumescent flame-retardant coatings with hybrid industrial filler and biofiller », *J Coat Technol Res*, vol. 16, n° 2, p. 543-553, mars 2019, doi: 10.1007/s11998-018-0136-6.
- [117] A. Aqlibous, S. Tretsiakova-McNally, et T. Fateh, « Waterborne Intumescent Coatings Containing Industrial and Bio-Fillers for Fire Protection of Timber Materials », *Polymers*, vol. 12, n° 4, p. 757, mars 2020, doi: 10.3390/polym12040757.
- [118] J. T. Pimenta, C. Gonçalves, L. Hiliou, J. F. J. Coelho, et F. D. Magalhães, « Effect of binder on performance of intumescent coatings », *J Coat Technol Res*, vol. 13, n° 2, p. 227-238, mars 2016, doi: 10.1007/s11998-015-9737-5.
- [119] VMA-Getzmann, « Dispersion process ». Consulté le: 15 mars 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.vma-getzmann.com/know-how/dispersion-with-dissolvers/dispersion-process/>
- [120] F. Bulian et J. A. Graystone, *Industrial Wood Coatings : Theory and Practice*. Elsevier, 2009. doi: 10.1016/B978-0-444-52840-7.00001-1.
- [121] B. Müller et U. Poth, *Coatings Formulation: An International Textbook*. Vincentz Network, 2019. doi: 10.1515/9783748600268.
- [122] R. G. Puri et A. S. Khanna, « Intumescent coatings: A review on recent progress », *J Coat Technol Res*, vol. 14, n° 1, p. 1-20, janv. 2017, doi: 10.1007/s11998-016-9815-3.
- [123] D. Scharf, R. Nalepa, R. Heflin, et T. Wusu, « Studies on flame retardant intumescent char: Part I », *Fire Safety Journal*, vol. 19, n° 1, p. 103-117, janv. 1992, doi: 10.1016/0379-7112(92)90007-Y.
- [124] S. Duquesne, S. Magnet, C. Jama, et R. Delobel, « Intumescent paints: fire protective coatings for metallic substrates », *Surface and Coatings Technology*, vol. 180-181, p. 302-307, mars 2004, doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.075.
- [125] L. Costes, F. Laoutid, S. Brohez, et P. Dubois, « Bio-based flame retardants: When nature meets fire protection », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 117, p. 1-25, juill. 2017, doi: 10.1016/j.mser.2017.04.001.

- [126] J. J. Bozell, « Feedstocks for the Future – Biorefinery Production of Chemicals from Renewable Carbon », *CLEAN Soil Air Water*, vol. 36, n° 8, p. 641-647, août 2008, doi: 10.1002/clen.200800100.
- [127] L. Costes *et al.*, « Cellulose/phosphorus combinations for sustainable fire retarded polylactide », *European Polymer Journal*, vol. 74, p. 218-228, janv. 2016, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2015.11.030.
- [128] S. Gebke, K. Thümmeler, R. Sonnier, S. Tech, A. Wagenführ, et S. Fischer, « Flame Retardancy of Wood Fiber Materials Using Phosphorus-Modified Wheat Starch », *Molecules*, vol. 25, n° 2, p. 335, janv. 2020, doi: 10.3390/molecules25020335.
- [129] S. Gebke, K. Thümmeler, R. Sonnier, S. Tech, A. Wagenführ, et S. Fischer, « Suitability and Modification of Different Renewable Materials as Feedstock for Sustainable Flame Retardants », *Molecules*, vol. 25, n° 21, p. 5122, nov. 2020, doi: 10.3390/molecules25215122.
- [130] C. Réti, M. Casetta, S. Duquesne, S. Bourbigot, et R. Delobel, « Flammability properties of intumescent PLA including starch and lignin », *Polymers for Advanced Techs*, vol. 19, n° 6, p. 628-635, juin 2008, doi: 10.1002/pat.1130.
- [131] C. Réti, « Procédés d'élaboration de matériaux biosourcés à propriétés retard au feu améliorées : application à l'acide polylactique », 2009. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2009LIL10088/document>
- [132] NF EN, 60695-11-10 : *Essais relatifs aux risques du feu - Flammes d'essai - Méthodes d'essai horizontal et vertical à la flamme de 50 W*, 2013.
- [133] M. Brebu et C. Vasile, « Thermal degradation of lignin - A review ».
- [134] H. Yang, B. Yu, X. Xu, S. Bourbigot, H. Wang, et P. Song, « Lignin-derived bio-based flame retardants toward high-performance sustainable polymeric materials », *Green Chem.*, vol. 22, n° 7, p. 2129-2161, 2020, doi: 10.1039/D0GC00449A.
- [135] L. Costes *et al.*, « Phosphorus and nitrogen derivatization as efficient route for improvement of lignin flame retardant action in PLA », *European Polymer Journal*, vol. 84, p. 652-667, nov. 2016, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2016.10.003.
- [136] R. Zhang, X. Xiao, Q. Tai, H. Huang, et Y. Hu, « Modification of lignin and its application as char agent in intumescent flame-retardant poly(lactic acid) », *Polymer Engineering & Sci*, vol. 52, n° 12, p. 2620-2626, déc. 2012, doi: 10.1002/pen.23214.
- [137] B. Prieur *et al.*, « Phosphorylation of lignin to flame retard acrylonitrile butadiene styrene (ABS) », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 127, p. 32-43, mai 2016, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.01.015.
- [138] L. Ferry, G. Dorez, A. Taguet, B. Otazaghine, et J. M. Lopez-Cuesta, « Chemical modification of lignin by phosphorus molecules to improve the fire behavior of polybutylene succinate », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 113, p. 135-143, mars 2015, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.12.015.
- [139] W. Vermerris et R. Nicholson, « Families of Phenolic Compounds and Means of Classification », in *Phenolic Compound Biochemistry*, Dordrecht: Springer Netherlands, 2006, p. 1-34. doi: 10.1007/978-1-4020-5164-7_1.
- [140] K. Khanbabaee et T. van Ree, « Tannins : Classification and Definition », *Nat. Prod. Rep.*, vol. 18, n° 6, p. 641-649, déc. 2001, doi: 10.1039/b101061l.
- [141] A. Pizzi, « Tannins: Major Sources, Properties and Applications », in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Elsevier, 2008, p. 179-199. doi: 10.1016/B978-0-08-045316-3.00008-9.
- [142] A. Celzard, V. Fierro, et A. Pizzi, « Nouveaux matériaux poreux multifonctionnels dérivés du bois », *Techniques de l'Ingénieur*, nov. 2012, doi: 10.51257/a-v1-n4203.

- [143] G. Tondi, V. Fierro, A. Pizzi, et A. Celzard, « Tannin-based carbon foams », *Carbon*, vol. 47, n° 6, p. 1480-1492, mai 2009, doi: 10.1016/j.carbon.2009.01.041.
- [144] A. Celzard, V. Fierro, G. Amaral-Labat, A. Pizzi, et J. Torero, « Flammability assessment of tannin-based cellular materials », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 96, n° 4, p. 477-482, avr. 2011, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.01.014.
- [145] V. Karaseva, « Préparation de synthons biosourcés issus de tannins de châtaigniers des Cévennes pour application aux résines époxy et aux retardateurs de flamme », SupAgro Montpellier, 2019.
- [146] Y. Ecochard, M. Decostanzi, C. Negrell, R. Sonnier, et S. Caillol, « Cardanol and Eugenol Based Flame Retardant Epoxy Monomers for Thermostable Networks », *Molecules*, vol. 24, n° 9, p. 1818, mai 2019, doi: 10.3390/molecules24091818.
- [147] F. Laoutid, V. Karaseva, L. Costes, S. Brohez, R. Mincheva, et P. Dubois, « Novel Bio-based Flame Retardant Systems Derived from Tannic Acid », *Journal of Renewable Materials*, vol. 6, n° 7, p. 559-572, 2018, doi: 10.32604/JRM.2018.00004.
- [148] V. Karaseva, A. Bergeret, C. Lacoste, H. Fulcrand, et L. Ferry, « New Biosourced Flame Retardant Agents Based on Gallic and Ellagic Acids for Epoxy Resins », *Molecules*, vol. 24, n° 23, p. 4305, nov. 2019, doi: 10.3390/molecules24234305.
- [149] B. A. Howell, K. L. Oberdorfer, et E. A. Ostrander, « Phosphorus Flame Retardants for Polymeric Materials from Gallic Acid and Other Naturally Occurring Multihydroxybenzoic Acids », *International Journal of Polymer Science*, vol. 2018, p. 1-12, déc. 2018, doi: 10.1155/2018/7237236.
- [150] T.-T. Yang, J.-P. Guan, R.-C. Tang, et G. Chen, « Condensed tannin from *Dioscorea cirrhosa* tuber as an eco-friendly and durable flame retardant for silk textile », *Industrial Crops and Products*, vol. 115, p. 16-25, mai 2018, doi: 10.1016/j.indcrop.2018.02.018.
- [151] S. Nam, B. D. Condon, Z. Xia, R. Nagarajan, D. J. Hinchliffe, et C. A. Madison, « Intumescent flame-retardant cotton produced by tannic acid and sodium hydroxide », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 126, p. 239-246, juill. 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2017.06.003.
- [152] G. Tondi, S. Wieland, T. Wimmer, M. F. Thevenon, A. Pizzi, et A. Petutschnigg, « Tannin-boron preservatives for wood buildings: mechanical and fire properties », *Eur. J. Wood Prod.*, vol. 70, n° 5, p. 689-696, sept. 2012, doi: 10.1007/s00107-012-0603-1.
- [153] G. Tondi, M. F. Thevenon, B. Mies, G. Standfest, A. Petutschnigg, et S. Wieland, « Impregnation of Scots pine and beech with tannin solutions: effect of viscosity and wood anatomy in wood infiltration », *Wood Sci Technol*, vol. 47, n° 3, p. 615-626, mai 2013, doi: 10.1007/s00226-012-0524-5.
- [154] G. Tondi, L. Haurie, S. Wieland, A. Petutschnigg, A. Lacasta, et J. Monton, « Comparison of disodium octaborate tetrahydrate-based and tannin-boron-based formulations as fire retardant for wood structures. », *Fire Mater.*, vol. 38, n° 3, p. 381-390, avr. 2014, doi: 10.1002/fam.2186.
- [155] M. R. da Silveira, R. S. Peres, V. F. Moritz, et C. A. Ferreira, « Intumescent Coatings Based on Tannins for Fire Protection », *Mat. Res.*, vol. 22, n° 2, 2019, doi: 10.1590/1980-5373-mr-2018-0433.
- [156] J. F. Marques, A. F. Baldissera, M. R. Silveira, A. C. Dornelles, et C. A. Ferreira, « Performance of phosphorylated tannin-based intumescent coatings in passive fire protection », *J Coat Technol Res*, vol. 18, n° 3, p. 899-910, mai 2021, doi: 10.1007/s11998-020-00440-2.
- [157] A. F. Jaramillo *et al.*, « Eco-Friendly Fire-Resistant Coatings Containing Dihydrogen Ammonium Phosphate Microcapsules and Tannins », *Coatings*, vol. 11, n° 3, p. 280, févr. 2021, doi: 10.3390/coatings11030280.
- [158] H. Pereira, *Cork: Biology, Production and Uses*. Elsevier, 2011.

- [159] G. Caudullo, E. Welk, et J. San-Miguel-Ayanz, « Chorological maps for the main European woody species », *Data in Brief*, vol. 12, p. 662-666, juin 2017, doi: 10.1016/j.dib.2017.05.007.
- [160] APCOR, « APCOR's Cork Yearbook 2020 », Associação Portuguesa da Cortiça, 2020.
- [161] Institut Méditerranéen du Liège, « La (re)conquête du liège français », 2023.
- [162] M. Demertzi, J. A. Paulo, L. Arroja, et A. C. Dias, « A carbon footprint simulation model for the cork oak sector », *Science of The Total Environment*, vol. 566-567, p. 499-511, oct. 2016, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.05.135.
- [163] J. H. N. Palma, J. A. Paulo, et M. Tomé, « Carbon sequestration of modern *Quercus suber* L. silvoarable agroforestry systems in Portugal: a YieldSAFE-based estimation », *Agroforest Syst*, vol. 88, n° 5, p. 791-801, oct. 2014, doi: 10.1007/s10457-014-9725-2.
- [164] S. Knapic, V. Oliveira, J. S. Machado, et H. Pereira, « Cork as a building material: a review », *Eur. J. Wood Prod.*, vol. 74, n° 6, p. 775-791, nov. 2016, doi: 10.1007/s00107-016-1076-4.
- [165] A. Lagorce-Tachon, « Propriétés mécaniques, structure interne et mécanismes de transfert de l'oxygène dans le liège », Université de Bourgogne Franche-Comté, 2015.
- [166] J. A. Paulo et D. I. Santos, « Virgin cork colour and porosity as predictors for secondary cork industrial quality », *Industrial Crops and Products*, vol. 205, p. 117513, déc. 2023, doi: 10.1016/j.indcrop.2023.117513.
- [167] A. K. Tedjditi, F. Ghomari, O. Taleb, R. Belarbi, et R. Tarik Bouhraoua, « Potential of using virgin cork as aggregates in development of new lightweight concrete », *Construction and Building Materials*, vol. 265, déc. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120734.
- [168] J.-T. Nicolai, « Dossier « 5es Journées techniques du liège » : La suberaie en Corse et le changement climatique », *Forêt méditerranéenne*, n° 4, p. 401-404, 2019.
- [169] J. R. Molina, C. Prades, Á. Lora, et F. Rodríguez y Silva, « *Quercus suber* cork as a keystone trait for fire response: A flammability analysis using bench and field scales », *Forest Ecology and Management*, vol. 429, p. 384-393, déc. 2018, doi: 10.1016/j.foreco.2018.07.041.
- [170] B. Bahrani et J. Hashempour, « Investigating Flammability Properties of Cork using Cone Calorimeter », présenté à Spring Technical Meeting, Columbia, South Carolina, 2020.
- [171] L. J. Gibson, E. Easterling, et M. F. Ashby, « The structure and mechanics of cork », *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 377, n° 1769, p. 99-117, juin 1981, doi: 10.1098/rspa.1981.0117.
- [172] M. A. Fortes et M. E. Rosa, « Densidade da cortiça: factores que a influenciam », *Cortiça*, 1988.
- [173] H. Pereira, « Variability of the Chemical Composition of Cork », *BioResources*, vol. 8, n° 2, p. 2246-2256, mars 2013, doi: 10.15376/biores.8.2.2246-2256.
- [174] H. Pereira, « Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber* L. », *Wood Sci. Technol.*, vol. 22, n° 3, p. 211-218, 1988, doi: 10.1007/BF00386015.
- [175] P. Jové, M. À. Olivella, et L. Cano, « Study of the variability in chemical composition of bark layers of *Quercus suber* L. from different production areas », *BioRes*, vol. 6, n° 2, p. 1806-1815, avr. 2011, doi: 10.15376/biores.6.2.1806-1815.
- [176] A. M. A. Pintor *et al.*, « Use of cork powder and granules for the adsorption of pollutants: A review », *Water Research*, vol. 46, n° 10, p. 3152-3166, juin 2012, doi: 10.1016/j.watres.2012.03.048.
- [177] H. Pereira, « Studies on the Chemical composition of virgin and reproduction cork of *Quercus suber* L. », 1981.
- [178] M. M. Caldas, J. L. Ferreira, et M. Borges, « About the chemical characterization of cork in the several stages of industrial processing. », *Cortiça*, vol. 560, p. 549-569, 1985.

- [179] L. Gil, « Cortiça, produção, tecnologia e aplicação », Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, 1998.
- [180] N. Parameswaran, W. Liese, et H. Günzerodt, « Características do verde da cortiça de *Quercus suber* L. », *Anais do Instituto Superior de Agronomia*, p. 17-25, 1981.
- [181] J. S. Carvalho, « A química da cortiça », *Boletim da Junta Nacional da Cortiça*, nº 357, p. 3-11, 1968.
- [182] E. Conde, E. Cadahía, M. C. Garcia-Vallejo, et J. R. González-Adrados, « Chemical Characterization of Reproduction Cork from Spanish *Quercus Suber* », *Journal of Wood Chemistry and Technology*, vol. 18, nº 4, p. 447-469, nov. 1998, doi: 10.1080/02773819809349592.
- [183] M. Cunha, A. Lourenço, S. Barreiros, A. Paiva, et P. Simões, « Valorization of Cork Using Subcritical Water », *Molecules*, vol. 25, nº 20, p. 4695, oct. 2020, doi: 10.3390/molecules25204695.
- [184] M. A. Bernards, « Demystifying suberin », *Can. J. Bot.*, vol. 80, nº 3, p. 227-240, mars 2002, doi: 10.1139/b02-017.
- [185] W. Shangguan, Z. Chen, J. Zhao, et X. Song, « Thermogravimetric analysis of cork and cork components from *Quercus variabilis* », *Wood Sci Technol*, vol. 52, nº 1, p. 181-192, janv. 2018, doi: 10.1007/s00226-017-0959-9.
- [186] M. F. Santos Bento, H. Pereira, M. Á. Cunha, A. M. C. Moutinho, K. J. Van Den Berg, et J. J. Boon, « A study of variability of suberin composition in cork from *Quercus suber* L. using thermally assisted transmethylation GC-MS », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 57, nº 1, p. 45-55, janv. 2001, doi: 10.1016/S0165-2370(00)00093-0.
- [187] A. Gandini, C. Pascoal Neto, et A. J. D. Silvestre, « Suberin: A promising renewable resource for novel macromolecular materials », *Progress in Polymer Science*, vol. 31, nº 10, p. 878-892, oct. 2006, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2006.07.004.
- [188] N. Cordeiro, M. N. Belgacem, A. J. D. Silvestre, C. P. Neto, et A. Gandini, « Cork suberin as a new source of chemicals. 1. Isolation and chemical characterization of its composition », *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 22, p. 71-80, 1998.
- [189] M. H. Lopes, A. M. Gil, A. J. D. Silvestre, et C. P. Neto, « Composition of Suberin Extracted upon Gradual Alkaline Methanolysis of *Quercus suber* L. Cork », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 48, nº 2, p. 383-391, févr. 2000, doi: 10.1021/jf9909398.
- [190] L. Gil et C. Moiteiro, « Cork », in *Ullman encyclopedia of industrial chemistry*, vol. 9, 2002, p. 503-522.
- [191] I. M. Aroso, A. R. Araújo, R. A. Pires, et R. L. Reis, « Cork: Current Technological Developments and Future Perspectives for this Natural, Renewable, and Sustainable Material », *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 5, nº 12, p. 11130-11146, déc. 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b00751.
- [192] S. Mota *et al.*, « *Quercus suber*: A Promising Sustainable Raw Material for Cosmetic Application », *Applied Sciences*, vol. 12, nº 9, p. 4604, mai 2022, doi: 10.3390/app12094604.
- [193] C. Carriço, H. M. Ribeiro, et J. Marto, « Converting cork by-products to ecofriendly cork bioactive ingredients: Novel pharmaceutical and cosmetics applications », *Industrial Crops and Products*, vol. 125, p. 72-84, déc. 2018, doi: 10.1016/j.indcrop.2018.08.092.
- [194] C. M. Carriço, M. E. Tiritan, H. Cidade, C. Afonso, J. R. E. Silva, et I. F. Almeida, « Added-Value Compounds in Cork By-Products: Methods for Extraction, Identification, and Quantification of Compounds with Pharmaceutical and Cosmetic Interest », *Molecules*, vol. 28, nº 8, p. 3465, avr. 2023, doi: 10.3390/molecules28083465.
- [195] V. Castola *et al.*, « Composition and chemical variability of the triterpene fraction of dichloromethane extracts of cork (*Quercus suber* L.) », *Industrial Crops and Products*, vol. 15, nº 1, p. 15-22, janv. 2002, doi: 10.1016/S0926-6690(01)00091-7.

- [196] V. Castola, B. Marongiu, A. Bighelli, C. Floris, A. Lai, et J. Casanova, « Extractives of cork (*Quercus suber* L.): chemical composition of dichloromethane and supercritical CO₂ extracts », *Industrial Crops and Products*, vol. 21, n° 1, p. 65-69, janv. 2005, doi: 10.1016/j.indcrop.2003.12.007.
- [197] A. F. Sousa, P. C. R. O. Pinto, A. J. D. Silvestre, et C. Pascoal Neto, « Triterpenic and Other Lipophilic Components from Industrial Cork Byproducts », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 54, n° 18, p. 6888-6893, sept. 2006, doi: 10.1021/jf060987+.
- [198] S. A. O. Santos, J. J. Villaverde, A. F. Sousa, J. F. J. Coelho, C. P. Neto, et A. J. D. Silvestre, « Phenolic composition and antioxidant activity of industrial cork by-products », *Industrial Crops and Products*, vol. 47, p. 262-269, mai 2013, doi: 10.1016/j.indcrop.2013.03.015.
- [199] R. Touati, S. A. O. Santos, S. M. Rocha, K. Belhamel, et A. J. D. Silvestre, « The potential of cork from *Quercus suber* L. grown in Algeria as a source of bioactive lipophilic and phenolic compounds », *Industrial Crops and Products*, vol. 76, p. 936-945, déc. 2015, doi: 10.1016/j.indcrop.2015.07.074.
- [200] S. A. O. Santos, P. C. R. O. Pinto, A. J. D. Silvestre, et C. P. Neto, « Chemical composition and antioxidant activity of phenolic extracts of cork from *Quercus suber* L. », *Industrial Crops and Products*, vol. 31, n° 3, p. 521-526, mai 2010, doi: 10.1016/j.indcrop.2010.02.001.
- [201] E. Conde, E. Cadahía, M. C. García-Vallejo, B. Fernández de Simón, et J. R. González Adrados, « Low Molecular Weight Polyphenols in Cork of *Quercus suber* », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 45, n° 7, p. 2695-2700, juill. 1997, doi: 10.1021/jf960486w.
- [202] E. Conde, E. Cadahía, M. C. García-Vallejo, et B. Fernández de Simón, « Polyphenolic Composition of *Quercus suber* Cork from Different Spanish Provenances », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 46, n° 8, p. 3166-3171, août 1998, doi: 10.1021/jf970863k.
- [203] S. F. Reis, P. Lopes, I. Roseira, M. Cabral, N. Mateus, et V. Freitas, « Recovery of added value compounds from cork industry by-products », *Industrial Crops and Products*, vol. 140, nov. 2019, doi: 10.1016/j.indcrop.2019.111599.
- [204] E. Cadahía, E. Conde, B. Fernández de Simón, et M. C. García-Vallejo, « Changes in Tannic Composition of Reproduction Cork *Quercus suber* throughout Industrial Processing », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 46, n° 6, p. 2332-2336, juin 1998, doi: 10.1021/jf9709360.
- [205] A. Fernandes, A. Sousa, N. Mateus, M. Cabral, et V. de Freitas, « Analysis of phenolic compounds in cork from *Quercus suber* L. by HPLC–DAD/ESI–MS », *Food Chemistry*, vol. 125, n° 4, p. 1398-1405, avr. 2011, doi: 10.1016/j.foodchem.2010.10.016.
- [206] N. Vivas, M. Laguerre, I. Pianet de Boissel, N. Vivas de Gaulejac, et M.-F. Nonier, « Conformational Interpretation of Vescalagin and Castalagin Physicochemical Properties », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 52, n° 7, p. 2073-2078, avr. 2004, doi: 10.1021/jf030460m.
- [207] A. Fernandes, I. Fernandes, L. Cruz, N. Mateus, M. Cabral, et V. De Freitas, « Antioxidant and Biological Properties of Bioactive Phenolic Compounds from *Quercus suber* L. », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 57, n° 23, p. 11154-11160, déc. 2009, doi: 10.1021/jf902093m.
- [208] A. Oreopoulou, D. Tsimogiannis, et V. Oreopoulou, « Extraction of Polyphenols From Aromatic and Medicinal Plants: An Overview of the Methods and the Effect of Extraction Parameters », in *Polyphenols in Plants*, Elsevier, 2019, p. 243-259. doi: 10.1016/B978-0-12-813768-0.00025-6.
- [209] F. Chemat, Zill-e-Huma, et M. K. Khan, « Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction », *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 18, n° 4, p. 813-835, juill. 2011, doi: 10.1016/j.ultsonch.2010.11.023.
- [210] I. M. Yusoff, Z. Mat Taher, Z. Rahmat, et L. S. Chua, « A review of ultrasound-assisted extraction for plant bioactive compounds: Phenolics, flavonoids, thymols, saponins and proteins », *Food Research International*, vol. 157, p. 111268, juill. 2022, doi: 10.1016/j.foodres.2022.111268.

- [211] K. Vilku, R. Mawson, L. Simons, et D. Bates, « Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry — A review », *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, vol. 9, n° 2, p. 161-169, avr. 2008, doi: 10.1016/j.ifset.2007.04.014.
- [212] M. Bouras, M. Chadni, F. J. Barba, N. Grimi, O. Bals, et E. Vorobiev, « Optimization of microwave-assisted extraction of polyphenols from Quercus bark », *Industrial Crops and Products*, vol. 77, p. 590-601, déc. 2015, doi: 10.1016/j.indcrop.2015.09.018.
- [213] S. B. Bagade et M. Patil, « Recent Advances in Microwave Assisted Extraction of Bioactive Compounds from Complex Herbal Samples: A Review », *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 51, n° 2, p. 138-149, févr. 2021, doi: 10.1080/10408347.2019.1686966.
- [214] B. E. Richter, B. A. Jones, J. L. Ezzell, N. L. Porter, N. Avdalovic, et C. Pohl, « Accelerated Solvent Extraction: A Technique for Sample Preparation », *Anal. Chem.*, vol. 68, n° 6, p. 1033-1039, janv. 1996, doi: 10.1021/ac9508199.
- [215] H. Giergielewicz-Możajska, Ł. Dąbrowski, et J. Namieśnik, « Accelerated Solvent Extraction (ASE) in the Analysis of Environmental Solid Samples — Some Aspects of Theory and Practice », *null*, vol. 31, n° 3, p. 149-165, juill. 2001, doi: 10.1080/20014091076712.
- [216] R. Carabias-Martínez, E. Rodríguez-Gonzalo, P. Revilla-Ruiz, et J. Hernández-Méndez, « Pressurized liquid extraction in the analysis of food and biological samples », *Journal of Chromatography A*, vol. 1089, n° 1-2, p. 1-17, sept. 2005, doi: 10.1016/j.chroma.2005.06.072.
- [217] M. A. McHugh et V. J. Krukonis, *Supercritical fluid extraction: principles and practice*, 2nd ed. in Butterworth-Heinemann series in chemical engineering. Boston [etc.]: Butterworth-Heinemann, 1994.
- [218] G. Brunner, « Applications of Supercritical Fluids », *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, vol. 1, n° 1, p. 321-342, juin 2010, doi: 10.1146/annurev-chembioeng-073009-101311.
- [219] M. Markom, M. Hasan, W. Daud, H. Singh, et J. Jahim, « Extraction of hydrolysable tannins from *Phyllanthus niruri* Linn.: Effects of solvents and extraction methods », *Separation and Purification Technology*, vol. 52, n° 3, p. 487-496, janv. 2007, doi: 10.1016/j.seppur.2006.06.003.
- [220] P. Mašković *et al.*, « Summer savory extracts prepared by novel extraction methods resulted in enhanced biological activity », *Industrial Crops and Products*, vol. 109, p. 875-881, déc. 2017, doi: 10.1016/j.indcrop.2017.09.063.
- [221] A. A. Jovanović *et al.*, « Optimization of the extraction process of polyphenols from *Thymus serpyllum* L. herb using maceration, heat- and ultrasound-assisted techniques », *Separation and Purification Technology*, vol. 179, p. 369-380, mai 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2017.01.055.
- [222] S. Bourgou, R. S. Beji, F. Medini, et R. Ksouri, « Effet du solvant et de la méthode d'extraction sur la teneur en composés phénoliques et les potentialités antioxydantes d'*Euphorbia helioscopia* », *Journal of New Sciences*, vol. 28, n° 12, p. 1649-1655, 2016.
- [223] C. W. I. Haminiuk, M. S. V. Plata-Oviedo, G. de Mattos, S. T. Carpes, et I. G. Branco, « Extraction and quantification of phenolic acids and flavonols from *Eugenia pyriformis* using different solvents », *J Food Sci Technol*, vol. 51, n° 10, p. 2862-2866, oct. 2014, doi: 10.1007/s13197-012-0759-z.
- [224] L. R. Snyder, « Classification of the solvent properties of common liquids », *Journal of Chromatography A*, vol. 92, n° 2, p. 223-230, mai 1974, doi: 10.1016/S0021-9673(00)85732-5.
- [225] J. A. Larrauri, P. Rupérez, et F. Saura-Calixto, « Effect of Drying Temperature on the Stability of Polyphenols and Antioxidant Activity of Red Grape Pomace Peels », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 45, n° 4, p. 1390-1393, avr. 1997, doi: 10.1021/jf960282f.

- [226] Z. Y. Ju et L. R. Howard, « Effects of Solvent and Temperature on Pressurized Liquid Extraction of Anthocyanins and Total Phenolics from Dried Red Grape Skin », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 51, n° 18, p. 5207-5213, août 2003, doi: 10.1021/jf0302106.
- [227] A. Bucić-Kojić, M. Planinić, S. Tomas, M. Bilić, et D. Velić, « Study of solid–liquid extraction kinetics of total polyphenols from grape seeds », *Journal of Food Engineering*, vol. 81, n° 1, p. 236-242, juill. 2007, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2006.10.027.
- [228] N. R. Putra *et al.*, « Effect of particle size on yield extract and antioxidant activity of peanut skin using modified supercritical carbon dioxide and soxhlet extraction », *J Food Process Preserv*, vol. 42, n° 8, août 2018, doi: 10.1111/jfpp.13689.
- [229] L. R. Brewer, J. Kubola, S. Siriamornpun, T. J. Herald, et Y.-C. Shi, « Wheat bran particle size influence on phytochemical extractability and antioxidant properties », *Food Chemistry*, vol. 152, p. 483-490, juin 2014, doi: 10.1016/j.foodchem.2013.11.128.
- [230] V. L. Singleton, R. Orthofer, et R. M. Lamuela-Raventós, « [14] Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent », in *Methods in Enzymology*, vol. 299, in Oxidants and Antioxidants Part A, vol. 299. , Academic Press, 1999, p. 152-178. doi: 10.1016/S0076-6879(99)99017-1.
- [231] A. Ghiselli, M. Serafini, F. Natella, et C. Scaccini, « Total antioxidant capacity as a tool to assess redox status: critical view and experimental data », *Free Radical Biology and Medicine*, vol. 29, n° 11, p. 1106-1114, déc. 2000, doi: 10.1016/S0891-5849(00)00394-4.
- [232] R. L. Prior, X. Wu, et K. Schaich, « Standardized Methods for the Determination of Antioxidant Capacity and Phenolics in Foods and Dietary Supplements », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 53, n° 10, p. 4290-4302, mai 2005, doi: 10.1021/jf0502698.
- [233] H. M. Merken et G. R. Beecher, « Measurement of Food Flavonoids by High-Performance Liquid Chromatography: A Review », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 48, n° 3, p. 577-599, mars 2000, doi: 10.1021/jf990872o.
- [234] R. J. Robbins, « Phenolic Acids in Foods: An Overview of Analytical Methodology », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 51, n° 10, p. 2866-2887, mai 2003, doi: 10.1021/jf026182t.
- [235] M. Caude et A. Jardy, « Chromatographie en phase liquide - Théorie et méthodes de séparation », *Techniques de l'Ingénieur*, oct. 1994, doi: 10.51257/a-v2-p1455.
- [236] D. Rondeau, « Spectrométrie de masse organique - Principe, méthodes d'introduction et d'ionisation », *Techniques de l'Ingénieur*, juill. 2017, doi: 10.51257/a-v2-p2645.
- [237] A. Patras, Nigel. P. Brunton, C. O'Donnell, et B. K. Tiwari, « Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanisms and kinetics of degradation », *Trends in Food Science & Technology*, vol. 21, n° 1, p. 3-11, janv. 2010, doi: 10.1016/j.tifs.2009.07.004.
- [238] Q. V. Vuong, J. B. Golding, C. E. Stathopoulos, M. H. Nguyen, et P. D. Roach, « Optimizing conditions for the extraction of catechins from green tea using hot water », *J of Separation Science*, vol. 34, n° 21, p. 3099-3106, nov. 2011, doi: 10.1002/jssc.201000863.
- [239] H. Pereira, « Non-Wood Products - Cork Oak », Elsevier., 2004, p. 613-620.
- [240] H. Pereira, M. Emília Rosa, et M. A. Fortes, « The Cellular Structure of Cork from *Quercus Suber* L. », *IAWA J*, vol. 8, n° 3, p. 213-218, 1987, doi: 10.1163/22941932-90001048.
- [241] S. P. Silva, M. A. Sabino, E. M. Fernandes, V. M. Correlo, L. F. Boesel, et R. L. Reis, « Cork: properties, capabilities and applications », *International Materials Reviews*, vol. 50, n° 6, p. 345-365, déc. 2005, doi: 10.1179/174328005X41168.
- [242] J. M. C. Pires, H. Pereira, et M. V. San-Romão, « Study of humidity and water activity of cork slabs during cork stopper manufacturing process - Preliminary results », *Ciência Téc. Vitiv.*, vol. 22, n° 1, p. 15-20, 2007.

- [243] A. Lagorce-Tachon, T. Karbowski, D. Champion, R. D. Gougeon, et J.-P. Bellat, « Mechanical properties of cork: Effect of hydration », *Materials & Design*, vol. 82, p. 148-154, oct. 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2015.05.034.
- [244] N. Čujić, K. Šavikin, T. Janković, D. Pljevljakušić, G. Zdunić, et S. Ibrić, « Optimization of polyphenols extraction from dried chokeberry using maceration as traditional technique », *Food Chemistry*, vol. 194, p. 135-142, mars 2016, doi: 10.1016/j.foodchem.2015.08.008.
- [245] A. A. Watrelot et L. Bouska, « Optimization of the ultrasound-assisted extraction of polyphenols from Aronia and grapes », *Food Chemistry*, vol. 386, août 2022, doi: 10.1016/j.foodchem.2022.132703.
- [246] J. C. Martínez-Patiño *et al.*, « Optimization of ultrasound-assisted extraction of biomass from olive trees using response surface methodology », *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 51, p. 487-495, mars 2019, doi: 10.1016/j.ultsonch.2018.05.031.
- [247] K. Dimitrov, D. Pradal, P. Vauchel, B. Baouche, I. Nikov, et P. Dhulster, « Modeling and Optimization of Extraction and Energy Consumption during Ultrasound-Assisted Extraction of Antioxidant Polyphenols from Pomegranate Peels », *Environ Prog Sustainable Energy*, vol. 38, n° 5, p. 13148, sept. 2019, doi: 10.1002/ep.13148.
- [248] A. Mahdeb, « Evaluation des teneurs en polyphénols totaux d'un sous-produit (poudre de cladode) des écotypes identifiés du figuier de barbarie conduits en monoculture dans deux régions de l'Est algérien », Université Mohammed Seddik Benyahia- de Jijel, 2022.
- [249] N. Herzi, « Extraction et purification de substances naturelles : comparaison de l'extraction au CO₂-supercritique et des techniques conventionnelles », Université de Toulouse III, 2013.
- [250] P. J. Houghton et A. Raman, *Laboratory Handbook for the Fractionation of Natural Extracts*. Boston, MA: Springer US, 1998. doi: 10.1007/978-1-4615-5809-5.
- [251] I. Robertson et K. Lawson-Wood, « Advanced Data Analysis of Evolved Gases from TG-IR Hyphenation Studies of Polymers ». Perkin Elmer, 2017.
- [252] J. Zhao, W. Xiuwen, J. Hu, Q. Liu, D. Shen, et R. Xiao, « Thermal degradation of softwood lignin and hardwood lignin by TG-FTIR and Py-GC/MS », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 108, p. 133-138, oct. 2014, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.006.
- [253] Z. Sun, Y. Hou, Y. Hu, et W. Hu, « Effect of additive phosphorus-nitrogen containing flame retardant on char formation and flame retardancy of epoxy resin », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 214, p. 154-164, août 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.04.065.
- [254] H. Hazwani Dzulkaflī, F. Ahmad, S. Ullah, P. Hussain, O. Mamat, et P. S. M. Megat-Yusoff, « Effects of talc on fire retarding, thermal degradation and water resistance of intumescent coating », *Applied Clay Science*, vol. 146, p. 350-361, sept. 2017, doi: 10.1016/j.clay.2017.06.013.
- [255] Z. Wang, P. Lv, Y. Hu, et K. Hu, « Thermal degradation study of intumescent flame retardants by TG and FTIR: Melamine phosphate and its mixture with pentaerythritol », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 86, n° 1, p. 207-214, sept. 2009, doi: 10.1016/j.jaap.2009.06.007.
- [256] ISO, 2555 : *Resins in the liquid state or as emulsions or dispersions : Determination of apparent viscosity using a single cylinder type rotational viscometer method*, 2018.
- [257] ISO, 3251 : *Paints, varnishes and plastics : Determination of non-volatile-matter content*, 2019.
- [258] ISO, 554 : *Atmosphères normales de conditionnement et/ou d'essai : Spécifications*, 1976.
- [259] Y. Ishimaru, K. Arai, M. Mizutani, K. Oshima, et I. Iida, « Physical and mechanical properties of wood after moisture conditioning », *J Wood Sci*, vol. 47, n° 3, p. 185-191, juin 2001, doi: 10.1007/BF01171220.

- [260] B. Batiot, J. Luche, et T. Rogaume, « Thermal and chemical analysis of flammability and combustibility of fir wood in cone calorimeter coupled to FTIR apparatus », *Fire and Materials*, vol. 38, n° 3, p. 418-431, avr. 2014, doi: 10.1002/fam.2192.
- [261] M. Gupta, J. Yang, et C. Roy, « Specific heat and thermal conductivity of softwood bark and softwood char particles », *Fuel*, vol. 82, p. 919-927, 2003.
- [262] A. Dupleix, D. De Sousa Meneses, M. Hughes, et R. Marchal, « Mid-infrared absorption properties of green wood », *Wood Sci Technol*, vol. 47, n° 6, p. 1231-1241, nov. 2013, doi: 10.1007/s00226-013-0572-5.
- [263] M. Chaos, « Spectral Aspects of Bench-Scale Flammability Testing: Application to Hardwood Pyrolysis », *Fire Saf. Sci.*, vol. 11, p. 165-178, 2014, doi: 10.3801/IAFSS.FSS.11-165.
- [264] L. Terrei, Z. Acem, V. Georges, P. Lardet, P. Boulet, et G. Parent, « Experimental tools applied to ignition study of spruce wood under cone calorimeter », *Fire Safety Journal*, vol. 108, sept. 2019, doi: 10.1016/j.firesaf.2019.102845.
- [265] V. Tihay-Felicelli *et al.*, « Overview of the platform for experimentation and awareness-raising on fire risks at wildland urban interfaces (EXPLORII platform) », *International Journal of Disaster Risk Reduction*, vol. 96, oct. 2023, doi: 10.1016/j.ijdr.2023.103980.
- [266] I. M. Aroso *et al.*, « Hydroalcoholic extracts from the bark of *Quercus suber* L. (Cork): optimization of extraction conditions, chemical composition and antioxidant potential », *Wood Sci Technol*, vol. 51, n° 4, p. 855-872, juill. 2017, doi: 10.1007/s00226-017-0904-y.
- [267] A. R. Araújo *et al.*, « Cork extracts reduce UV-mediated DNA fragmentation and cell death », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 116, p. 96151-96157, 2015, doi: 10.1039/C5RA15712A.
- [268] R. Tsao, « Chemistry and Biochemistry of Dietary Polyphenols », *Nutrients*, vol. 2, n° 12, p. 1231-1246, déc. 2010, doi: 10.3390/nu2121231.
- [269] A. F. Sousa *et al.*, « Unravelling the distinct crystallinity and thermal properties of suberin compounds from *Quercus suber* and *Betula pendula* outer barks », *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 93, p. 686-694, déc. 2016, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2016.09.031.
- [270] F. Azzolina-Jury et F. Thibault-Starzyk, « Mechanism of Low Pressure Plasma-Assisted CO₂ Hydrogenation Over Ni-USY by Microsecond Time-resolved FTIR Spectroscopy », *Top Catal*, vol. 60, n° 19-20, p. 1709-1721, déc. 2017, doi: 10.1007/s11244-017-0849-2.
- [271] H. Trufelli, P. Palma, G. Famiglioni, et A. Cappiello, « An overview of matrix effects in liquid chromatography–mass spectrometry », *Mass Spectrometry Reviews*, vol. 30, n° 3, p. 491-509, mai 2011, doi: 10.1002/mas.20298.
- [272] B. K. Matuszewski, M. L. Constanzer, et C. M. Chavez-Eng, « Strategies for the Assessment of Matrix Effect in Quantitative Bioanalytical Methods Based on HPLC–MS/MS », *Anal. Chem.*, vol. 75, n° 13, p. 3019-3030, juill. 2003, doi: 10.1021/ac020361s.
- [273] M. LeBras et Laboratoire de Chimie Analytique et de Physico-Chimie des Solides, Éd., *Fire retardancy of polymers: the use of intumescence ; [papers presented at the 6th European Meeting on Fire Retardancy of Polymeric Materials (FRPM'97) ...]*. in Special publication / Royal Society of Chemistry, no. 224. Cambridge: Royal Society of Chemistry, Information Services, 1998.
- [274] K. G. Joback et R. C. Reid, « Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions », *Chemical Engineering Communications*, vol. 57, n° 1-6, p. 233-243, juill. 1987, doi: 10.1080/00986448708960487.
- [275] J. Kraus et J. Kortus, « A theoretical investigation into gallic acid pyrolysis », *J Comput Chem*, vol. 43, n° 15, p. 1023-1032, juin 2022, doi: 10.1002/jcc.26865.

- [276] M. Asmadi, H. Kawamoto, et S. Saka, « Thermal reactivities of catechols/pyrogallols and cresols/xylénols as lignin pyrolysis intermediates », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 92, n° 1, p. 76-87, sept. 2011, doi: 10.1016/j.jaap.2011.04.012.
- [277] L. Costa et G. Camino, « Thermal behaviour of melamine », *Journal of Thermal Analysis*, vol. 34, n° 2, p. 423-429, mars 1988, doi: 10.1007/BF01913181.
- [278] P. Ducrocq, S. Duquesne, S. Magnet, S. Bourbigot, et R. Delobel, « Interactions between chlorinated paraffins and melamine in intumescent paint—investing a way to suppress chlorinated paraffins from the formulations », *Progress in Organic Coatings*, vol. 57, n° 4, p. 430-438, déc. 2006, doi: 10.1016/j.porgcoat.2006.10.002.
- [279] C. Negrell et R. Ménard, « Retardateurs de flamme phosphorés du futur pour les polymères », *Techniques de l'Ingénieur*, juill. 2016, doi: 10.51257/a-v1-af6044.
- [280] M. Jimenez, S. Duquesne, et S. Bourbigot, « Intumescent fire protective coating: Toward a better understanding of their mechanism of action », *Thermochimica Acta*, vol. 449, n° 1-2, p. 16-26, oct. 2006, doi: 10.1016/j.tca.2006.07.008.
- [281] S. Hamed et N. El Hadidi, « The Use of SEM-EDX Investigations in Estimating The Penetration Depth of Preparation Layers Within Wood Structure », *Advanced Research in Conservation Science*, vol. 1, n° 1, p. 1-15, sept. 2020, doi: 10.21608/arcs.2020.111199.
- [282] J. Gaskill, *Fire-retardants coatings*. Lawrence Radiation Laboratory, University of California, 1964.
- [283] F. Fay, I. Linossier, V. Langlois, D. Haras, et K. Vallee-Rehel, « SEM and EDX analysis: Two powerful techniques for the study of antifouling paints », *Progress in Organic Coatings*, vol. 54, n° 3, p. 216-223, nov. 2005, doi: 10.1016/j.porgcoat.2005.05.005.
- [284] J. S. Heslop-Harrison, « Energy Dispersive X-Ray Analysis », in *Modern Methods of Plant Analysis*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1990, p. 244-277. doi: 10.1007/978-3-642-83611-4_9.
- [285] R. Gauvin, « What Remains to Be Done to Allow Quantitative X-Ray Microanalysis Performed with EDS to Become a True Characterization Technique? », *Microsc Microanal*, vol. 18, n° 5, p. 915-940, oct. 2012, doi: 10.1017/S1431927612001468.
- [286] J. Kraxner *et al.*, « Quantitative EDXS: Influence of geometry on a four detector system », *Ultramicroscopy*, vol. 172, p. 30-39, janv. 2017, doi: 10.1016/j.ultramic.2016.10.005.
- [287] W. Xu, J. H. Dycus, et J. M. LeBeau, « Numerical modeling of specimen geometry for quantitative energy dispersive X-ray spectroscopy », *Ultramicroscopy*, vol. 184, p. 100-108, janv. 2018, doi: 10.1016/j.ultramic.2017.08.015.
- [288] T. J. Shields, G. W. Silcock, et J. J. Murray, « The effects of geometry and ignition mode on ignition times obtained using a cone calorimeter and ISO ignitability apparatus », *Fire and Materials*, vol. 17, n° 1, p. 25-32, janv. 1993, doi: 10.1002/fam.810170105.
- [289] G. Gerandi, « Approches expérimentale et numérique multi-échelle pour modéliser le terme source de masse durant la dégradation du bois pour l'incendie », 2020.
- [290] R. Pečenko, N. Knez, T. Hozjan, J. Šejna, K. Cabová, et G. Turk, « On the char front temperature of beech (*Fagus sylvatica*) », *Wood Sci Technol*, vol. 58, n° 4, p. 1535-1553, juill. 2024, doi: 10.1007/s00226-024-01574-x.
- [291] L. Terrei, Z. Acem, V. Marchetti, P. Lardet, P. Boulet, et G. Parent, « In-depth wood temperature measurement using embedded thin wire thermocouples in cone calorimeter tests », *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 162, avr. 2021, doi: 10.1016/j.ijthermalsci.2020.106686.
- [292] V. Babrauskas, « Charring rate of wood as a tool for fire investigations », *Fire Safety Journal*, vol. 40, n° 6, p. 528-554, sept. 2005, doi: 10.1016/j.firesaf.2005.05.006.

- [293] W. E. Mell, S. L. Manzello, A. Maranghides, D. Butry, et R. G. Rehm, « The wildland - urban interface fire problem - current approaches and research needs », *Int. J. Wildland Fire*, vol. 19, n° 2, p. 238, 2010, doi: 10.1071/WF07131.
- [294] L. Dubrulle, M. Zammarano, et R. D. Davis, « Effect of Fire-Retardant Coatings and Accelerated-Weathering on the Flammability of Wood-Based Materials in Wildland-Urban Interface (WUI) Communities », National Institute of Standards and Technology, nov. 2020. doi: 10.6028/NIST.TN.2094.
- [295] P. Vacca, D. Caballero, E. Pastor, et E. Planas, « WUI fire risk mitigation in Europe: A performance-based design approach at home-owner level », *Journal of Safety Science and Resilience*, vol. 1, n° 2, p. 97-105, déc. 2020, doi: 10.1016/j.jnlssr.2020.08.001.
- [296] M. Jimenez, S. Duquesne, et S. Bourbigot, « Characterization of the performance of an intumescent fire protective coating », *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, n° 3-4, p. 979-987, oct. 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.01.026.

Scientific abstract

This thesis focuses on the search for new sustainable fire-retardant solutions, in response to the increasing fire risks worldwide. The growing use of wood in construction, combined with climate change and environmental and health challenges, underscores the need to develop environmentally friendly fire-retardant agents. In this context, intumescent systems, which form an expansive insulating layer when exposed to heat, show significant promise. These systems rely on a condensation reaction between an acid-releasing agent and a hydroxyl-rich agent, making the incorporation of natural compounds feasible. This thesis aims to assess the potential of valorizing phenolic compounds extracted from virgin cork (*Quercus suber* L.), an underutilized forestry by-product, in bio-based intumescent formulations.

The first phase of the work involved the extraction and chemical characterization of phenolic compounds from virgin cork. After comparing different techniques, pressure-assisted extraction proved the most effective, with an extraction rate 64 times faster than mechanical maceration and a 79% reduction in solvent use. The aqueous extract, which exhibited good thermal resistance (54% residual mass at 600 °C) and high polyphenol content, was selected for further study. HPLC-MS analysis identified and quantified major compounds in the extract, including ellagitannins (castalagin, vescalagin) and phenolic acids (ellagic acid, gallic acid). Gallic acid was selected and used as a reference standard to compare the performance of fire-retardant systems.

In the second phase, natural virgin cork extracts were integrated into intumescent formulations, combined with ammonium polyphosphate (APP) as an acid precursor. Thermogravimetric analyses allowed the development of a performance index based on the thermal degradation of the formulations, demonstrating a strong synergy between the cork extracts and APP. Macroscopic observation of the intumescence revealed significant expansion of the char layers produced by the system incorporating cork extract rich in phenolic compounds.

The final phase of the research aimed to evaluate the effectiveness of the formulations in intumescent coatings applied to spruce wood. Cone calorimeter tests at 50 kW.m⁻² showed a notable improvement in the wood's fire performance when incorporating cork extract. Ignition was delayed by 40 seconds, and the first heat release peak was reduced by 65%. The bio-based formulations also stood out for their better expansion kinetics compared to control systems, a key advantage for protection against high-intensity, fast-spreading wildfires. To assess this potential, innovative large-scale tests against a semi-controlled vegetation fire (full scale – EXPLORII platform) were conducted. These tests highlighted the superior ability of bio-based systems, compared to optimized control systems, to limit wood heating, presenting a promising valorization pathway.

In conclusion, this thesis demonstrates the potential of virgin cork as a source of bio-based compounds for fire-retardant formulations. While further improvements are needed, particularly in terms of extract purification and formulation optimization, this work opens the door to the sustainable valorization of bioresources for fire safety applications, contributing to a circular economy.

Keywords : natural extracts, cork, analytical chemistry, fire retardancy, intumescence, bio-based systems, thermogravimetry, cone calorimeter, multi-scale approach.

Résumé scientifique

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans la recherche de nouvelles solutions ignifuges durables, en réponse aux enjeux sécuritaires liés à l'augmentation des risques d'incendie dans le monde. L'utilisation croissante du bois dans la construction, couplée aux perturbations climatiques et aux enjeux sanitaires et environnementaux renforce le besoin de développer des agents ignifuges respectueux de l'environnement. Dans cette optique, les systèmes intumescents, qui forment une couche isolante expansive lors d'une exposition à la chaleur, se montrent particulièrement prometteurs. Ces derniers reposent en effet sur une réaction de condensation entre un agent libérateur d'acide et un agent riche en fonctions hydroxyles ce qui permet d'envisager l'incorporation de composés naturels dans ces derniers. Cette thèse vise ainsi à évaluer le potentiel de valorisation des composés phénoliques extraits du liège vierge (*Quercus suber* L.), un sous-produit sylvicole peu valorisé, dans des formulations intumescents biosourcées.

La première phase des travaux a porté sur l'extraction et la caractérisation chimique des composés phénoliques du liège vierge. Après une comparaison de différentes techniques, l'extraction assistée par pression s'est révélée la plus efficace, avec une vitesse d'extraction accrue (x 64 par rapport à la macération mécanique) et une consommation de solvant réduite (- 79 %). L'extrait aqueux, qui a présenté une bonne résistance thermique (54 % de masse résiduelle à 600 °C) et une forte teneur en polyphénols, a été sélectionné pour une étude approfondie. L'analyse par CLHP – SM a permis d'identifier et quantifier les composés majoritaires de l'extrait parmi lesquels sont retrouvés des ellagitanins (castalagine, vescalagine) et des acides phénoliques (acide ellagique, acide gallique). L'acide gallique a été sélectionné et utilisé comme produit standard de référence pour comparer les performances des systèmes ignifuges.

Dans un deuxième temps, les extraits naturels de liège vierge ont été intégrés dans des formulations intumescents en étant combinés au polyphosphate d'ammonium (APP) comme précurseur d'acide. Les analyses thermogravimétriques ont permis de développer un indice de performance basé sur la dégradation thermique des formulations, démontrant une forte synergie entre les extraits de liège et l'APP. L'observation macroscopique de l'intumescence a mis en évidence une expansion marquée des couches carbonnées issues du système intégrant l'extrait de liège riche en composés phénoliques.

La dernière phase des travaux visait à évaluer l'efficacité des formulations dans des revêtements intumescents appliqués au bois de sapin. Lors des tests au calorimètre à cône à 50 kW.m⁻², la formulation intégrant l'extrait de liège a permis une amélioration notable de la réaction au feu du bois. L'inflammation a par exemple été retardée de 40 secondes et le premier pic de dégagement de chaleur réduit de 65 %. Il a également été montré que les formulations biosourcées se démarquaient par leur meilleure cinétique d'expansion par rapport aux systèmes témoins. Cela constitue un atout majeur pour la protection contre les feux de végétation de forte intensité et à cinétique rapide. Pour évaluer cet apport, des essais innovants face à un feu de végétation semi-contrôlé (pleine échelle – plateforme EXPLORII) ont été réalisés. Ces derniers ont permis de mettre en lumière une meilleure capacité des systèmes biosourcés, en comparaison de systèmes témoins optimisés, à limiter l'échauffement du bois ce qui constitue une voie de valorisation prometteuse.

Mots-clés : extraits naturels, liège, chimie analytique, ignifugation, intumescence, systèmes biosourcés, thermogravimétrie, calorimètre à cône, approche multi-échelle.