

*« Le bateau est plus en sécurité quand il est au port mais
ce n'est pas pour cela qu'ont été construits les bateaux. »*

Le pèlerin de Compostelle (1996), Paulo Coelho

Dédicaces

À mes chers parents et mes deux frères

Pour leur soutien, leurs prières et leur amour ;

À ma précieuse petite famille, à mon mari et surtout à mes enfants

Riyad et Lina

Pour leur encouragement, leurs sacrifices et surtout leur patience ;

À tous ceux qui ont toujours été là pour m'aider et m'encourager, et à ceux qui ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de cette thèse.

Merci.

Avant-propos

Il me sera très difficile de remercier tout le monde car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme. Aussi il faut avouer que les formules sont nombreuses et que le choix de mots adéquats est toujours compliqué, entre vifs, sincères, profonds,... le choix de la formule de remerciements est si difficile.

Classiquement mais sincèrement je tiens à remercier mes directeurs de recherches **Professeur Abdellah OULMEKKI** et **Professeur Hayat BENMOUSSA**, qui sans leur confiance, patience, générosité et disponibilité, cette thèse n'aurait pas vu le jour. La pleine confiance, qu'ils m'ont accordée dès le début de cette thèse, m'a permis de travailler tout au long de cette durée de recherche en toute quiétude. Je les remercie infiniment pour le choix du sujet de ma thèse, pour leur disponibilité, pour leurs efforts qu'ils ont déployés dans l'encadrement du déroulement des manipulations, pour leur contribution substantielle aux analyses et interprétations des résultats, corrections du manuscrit, encouragements et conseils qu'ils m'ont constamment donnés, tout au long de la réalisation de mon travail de thèse.

Ce travail n'aurait pas été possible sans la collaboration avec quelques universités aux échelles nationale et internationale. Signalons que la majorité de la partie expérimentale a été réalisée en Espagne et le reste entre le Maroc et la Lituanie.

Pour cela, j'exprime ma profonde reconnaissance aux **Professeurs Alvaro Gil González** et **Francisco Guitian Rivera** de l'Institut de Céramique de Galice de l'Université de Santiago de Compostelle, ainsi qu'au **Professeur Antonia Infantes** du département de la Chimie Inorganique, Cristallographique et Minéralogique de la Faculté des Sciences de l'Université de Malaga en Espagne. C'est grâce à leur disponibilité et à leurs efforts qu'on a pu réaliser et interpréter la plupart des analyses techniques au cours de ce travail, ce qui a permis d'enrichir la partie expérimentale et de faciliter la tâche pour mener à bien cette thèse.

Je tiens également à remercier chaleureusement le **Professeur Olga Kizinievič**, du Laboratoire des Matériaux Composites à l'Institut des Matériaux de Construction de l'Université Technique de Vilnius Gediminas en Lituanie, qui a contribué à la supervision de mes activités de recherche durant ma mobilité en Lituanie dans le cadre du programme Erasmus plus. Elle était non seulement une encadrante si stricte et ponctuelle mais aussi une amie dont notre amitié persiste jusqu'à présent.

Sans oublier de remercier tout le personnel de l'Institut des Matériaux de Construction de m'avoir accueilli au sein de leurs équipes.

Je saisis cette occasion pour exprimer ma profonde gratitude au **Professeur Dolores Eliche-Quesada**, Département de la Chimie Environnementale et Ingénierie des Matériaux de l'Université de Jaén en Espagne, pour sa collaboration et les échanges de propos lors de l'interprétation de certains résultats.

Enfin, je souhaite exprimer ma reconnaissance envers tout le personnel de la Faculté des Sciences et Techniques de Fès, qui ont, d'une manière ou d'une autre, participé à la réalisation de ce travail.

Sommaire scientifique

La cendre de pyrrhotite est un déchet industriel qui est actuellement stocké en grande quantité dans une vaste zone au sud-ouest du Maroc. L'étude bibliographique a révélé que ce déchet n'a fait l'objet d'aucune étude environnementale ou de valorisation. Et dans la perspective d'apporter une contribution à sa valorisation, il a été jugé nécessaire de réaliser dans un premier temps une caractérisation physico-chimique approfondie de la cendre de pyrrhotite. Les résultats de cette caractérisation ont montré que la composition chimique de ce déchet peut lui conférer une propriété pouzzolanique intéressante, appréciée dans le domaine des matériaux de construction. Et afin de s'assurer de la possibilité de réutiliser ce déchet dans ce dernier domaine, le comportement environnemental de la cendre de pyrrhotite a été évalué en utilisant le test de lixiviation à réservoir selon la norme NEN-7345. Ce test a montré que la cendre de pyrrhotite ne présente aucun effet négatif sur l'environnement et qu'elle peut être utilisée en toute sécurité comme matière première secondaire dans le domaine des matériaux de construction. Il a été donc opté d'évaluer la valorisation de la cendre de pyrrhotite dans les briques en terre cuite. Pour cela, des briques ont été élaborées en utilisant l'argile jaune de la ville de Fès, avec un taux d'incorporation de la cendre de pyrrhotite allant de 0% jusqu'à 50% en masse. L'évaluation des propriétés technologiques de ces briques a montré que l'ajout jusqu'à 30% du déchet à la matrice argileuse permet d'améliorer plusieurs caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des briques traitées à 1000°C, à savoir : le retrait, la perte de poids, la résistance à la flexion... Et dans le souci d'économiser l'énergie lors de l'élaboration de ces briques, il a été procédé à l'étude des propriétés de ces briques cuites à des températures inférieures à 1000°C. Il a été constaté que les briques contenant 20% en masse de cendre de pyrrhotite et traitées à 900°C ont les propriétés technologiques requises par les normes européennes et américaines pour les briques en terre cuite. Cependant, ces briques s'avèrent être lourdes et présentent une faible porosité. Et afin de remédier à cet inconvénient, il a été décidé d'améliorer la formule de la brique - contenant 20% en cendre de pyrrhotite et 80% en argile - en ajoutant un élément organique (la sciure de bois cèdre) qui une fois traité thermiquement s'évapore en laissant des pores, ce qui rend la brique plus légère. L'étude des propriétés technologiques de ces dernières briques a révélé qu'effectivement l'ajout de 5% en sciure de bois au mélange contenant 20% en cendre de pyrrhotite et 80% en argile permet d'améliorer la porosité des briques tout en maintenant les autres propriétés technologiques conformes aux normes des briques en terre cuites. Aussi, cette amélioration est plus nette quand les briques sont cuites à 900°C.

Table des matières

Avant-propos.....	iii
Sommaire scientifique.....	iv
Table des matières	v
Introduction générale.....	1
Objectifs et structure de la thèse.....	4
Références.....	7
Chapitre I : Etude bibliographique	9
I : Déchets industriels	11
I.1 Notion de déchet.....	11
I.2 Typologie et classification des déchets	13
I.2.1 Classification des déchets en fonction de leurs états physiques et de leurs origines	13
I.2.2 Classification des déchets en fonction de leurs degrés de dangerosité	14
I.2.3 Classification des déchets en fonction de leurs producteurs.....	15
I.2.4 Classification des déchets en fonction de leurs sources et processus de production	15
I.3 Gestion des déchets	16
I.4 Déchets industriels au Maroc.....	19
I.5 Cendre de pyrrhotite	20
I.5.1 Historique de la génération de la cendre de pyrrhotite	21
I.5.2 Après la génération de la cendre de pyrrhotite	23
II : Briques à base d'argile.....	25
II.1 Origines et historique de la céramique en terre cuite	25
II.2 Industrie des briques en terre cuite	25
II.2.1 Procédé de fabrication des briques à base d'argile	26
II.2.2 Propriétés technologiques des briques à base d'argile.....	28
II.3 Valorisation des déchets solides dans l'industrie des briques à base d'argile.....	28
Références.....	32
Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales.....	40
I. Matières premières.....	42
I.1 Cendre de pyrrhotite.....	42
I.2 Argile.....	43
I.3 Sciure du bois de cèdre	44
II. Méthodes de caractérisation des matières premières	45

II.1 Essai de lixiviation de la cendre de pyrrhotite	45
II.1.1 Essai de lixiviation en cuve ou à réservoir	45
II.1.2 Analyse par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma- Atomic Emission Spectrometer).....	46
II.2 Caractérisation physico-chimique, minéralogique, thermique et morphologique des matières premières	47
II.2.1 Mesure du potentiel d'Hydrogène (pH) de la cendre de pyrrhotite.....	47
II.2.2 Mesure de la densité de la cendre de pyrrhotite.....	47
II.2.3 Mesure de la distribution granulométrique de la cendre de pyrrhotite.....	47
II.2.4 Analyse des phases par Diffraction des Rayons X (DRX)	48
II.2.5 Analyse de la composition chimique par Fluorescence des Rayons X	49
II.2.6 Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	50
II.2.7 Analyse Thermique Différentielle et Thermogravimétrie	51
II.2.8 Analyse morphologique par Microscopie Electronique à Balayage.....	52
III. Technique de fabrication des briques à base d'argile et de déchet au laboratoire.....	53
IV. Méthodes de caractérisation des briques à base d'argile et de déchets.....	55
IV.1 Méthodes de caractérisation physique et mécanique des briques	55
IV.1.1 Mesure de la perte de poids	55
IV.1.2 Mesure du retrait / expansion	55
IV.1.3 Dilatation.....	56
IV.1.4 Porosité et densité apparente	56
IV.1.5 Absorption d'eau.....	58
IV.1.6 Résistance à la flexion sur trois points.....	58
IV.1.7 Résistance à la compression	59
IV.2 Méthodes de caractérisation minéralogique et morphologique des briques	60
IV.2.1 Analyse des phases par Diffraction des Rayons X (DRX)	60
IV.2.2 Analyse morphologique par Microscopie Electronique à Balayage.....	60
Références.....	62
Chapitre III : Etude physico-chimique et essai de lixiviation de la cendre de pyrrhotite.....	63
I. Introduction.....	65
II. Matériels et méthodes	65
II.1 Matériels.....	65
II.2 Analyse physique et hydrodynamique	65
II.3 Caractérisation chimique, minéralogique et morphologique	66
II.4 Essai de lixiviation de la cendre de pyrrhotite	67

III.	Résultats et discussion	68
III.1	Analyse physique et hydrodynamique	68
III.1.1	Répartition granulométrique	68
III.1.2	La solubilité de la cendre de pyrrhotite	70
III.1.3	Taux de solubilité de la cendre de pyrrhotite en fonction du pH	70
III.2	Analyse chimique, minéralogique et morphologique	71
III.2.1	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	71
III.2.2	Spectrométrie de fluorescence X (XRF).....	72
III.2.3	Diffraction des rayons X (XRD)	73
III.2.4	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	74
III.2.5	Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (ATD / ATG)	75
III.2.6	Essai de lixiviation de la cendre de pyrrhotite	75
IV.	Discussion.....	77
V.	Conclusion	78
	Références.....	79
	Chapitre IV: Propriétés technologiques des briques à base d'argile et de cendre de pyrrhotite.....	82
I.	Introduction.....	84
II.	Méthodes et matériels	84
III.	Résultats et discussion	85
III.1	Propriétés des matières premières	85
III.1.1	Caractérisation chimique et minéralogique des matières premières.....	85
III.1.2	Analyse thermiques de la matrice : argile jaune de la ville de Fès.....	89
III.2	Analyse minéralogique des briques d'argile et de cendre de pyrrhotite.....	91
III.3	Etude du frittage	92
III.3.1	Essai de la dilatation thermique.....	92
III.3.2	Programme de traitement thermique des briques	94
III.4	Étude des propriétés technologiques des briques élaborées et traitées à 1000°C	95
III.4.1	Effet de l'ajout de la cendre sur le paramètre couleur des briques.....	96
III.4.2	Retrait des briques d'argile et de cendre de pyrrhotite.....	96
III.4.3	Perte de poids des briques d'argile et de cendre de pyrrhotite	97
III.4.4	Densité apparente et résistance à la flexion des briques d'argile et de cendre	98
III.4.5	Porosité et absorption d'eau des briques d'argile et de cendre	99
III.4.6	Influence de la morphologie des briques d'argile et de cendre sur leurs propriétés physiques et mécaniques	102

III.4.7 Récapitulatif des principaux résultats obtenus pour les briques traitées à 1000°C	103
III.5 Effet de la température sur les propriétés technologiques des briques.....	104
III.5.1 Retrait des briques après traitement à différentes températures	105
III.5.2 Perte de poids des briques après traitement à différentes températures	106
III.5.3 Porosité des briques après traitement à différentes températures	107
III.5.4 Résistance à la flexion des briques après traitement à différentes températures	107
IV. Conclusion	109
Références.....	110
Chapitre V : Effet de l'ajout d'un déchet organique sur les propriétés technologiques des briques à base d'argile et de cendre de pyrrhotite.....	
	113
I. Introduction.....	115
II. Elaboration des briques à base d'argile et de déchets.....	115
III. Caractérisation des briques à base d'argile et de déchets.....	116
IV. Résultats et discussion	117
IV.1 Étude des propriétés technologiques des briques élaborées	117
IV.1.1 Retrait.....	117
IV.1.2 Perte de poids.....	118
IV.1.3 Capacité d'absorption d'eau.....	119
IV.1.4 Porosité apparente.....	120
IV.1.5 Densité.....	120
IV.1.6 Résistance à la compression.....	121
IV.2 Analyses thermique, minéralogique et morphologique des briques élaborées	122
IV.2.1 Analyse thermique ATG/ATD	122
IV.2.2 Analyse par diffraction des rayons X.....	123
IV.2.3 Analyse par microscopie à balayage électronique MEB	124
V. Conclusion	127
Références.....	128
Conclusion générale	130
Perspectives	132

Introduction générale

L'humanité exerce des pressions insoutenables sur la capacité de la terre à accueillir la vie. Pour que les êtres humains vivent en fonction de la capacité limite de la terre, des changements fondamentaux de nos systèmes politiques et économiques et de notre mode de vie pourraient être nécessaires. Ainsi, des enjeux mondiaux interreliés entre eux ont été décelés. Il s'agit entre autres de : la culture, la société, la technologie, l'économie, la gouvernance et l'environnement. Et si l'on considère les enjeux environnementaux, qui concernent parmi d'autres domaines : les changements climatiques ; l'acidification des océans ; l'énergie ; la sécurité et la production alimentaires ; la pollution et aussi l'utilisation agressive des ressources naturelles non renouvelables, on s'aperçoit que ce sont tout simplement les symptômes de problèmes qui ont émergé lentement et qui continueront à prendre de l'ampleur, surtout que les besoins du nouveau mode de vie de l'humanité dépassent la capacité d'absorption et de production des écosystèmes de la planète. De ce fait, les contraintes imposées sur plusieurs services écosystémiques de la planète s'approchent du point de non-retour où rien ne peut être ni réparer ni rattraper. Et pour faire face à tous ces problèmes, une collaboration étroite entre toutes les parties prenantes - gouvernements, société civile et secteur privé - s'avère cruciale afin de bien exploiter les ressources et de développer les idées innovantes et les compétences nécessaires à l'établissement de modes de vie réalistes et respectueux de l'environnement et des valeurs humaines.

Conscient des enjeux de la protection de l'environnement, le Maroc vise fortement à devenir un pays écologique. Cela est perçu à travers la mise en œuvre d'ambitieuses stratégies sectorielles - orientées bien évidemment vers l'augmentation de la performance de certains secteurs - qui intègrent la dimension environnementale et sociale comme objectifs primordiaux avec des indicateurs de résultats bien définis. En d'autres termes, un grand nombre de ces stratégies comprennent des axes visant l'atténuation de l'impact sur l'environnement. Les principaux objectifs environnementaux liés à certaines stratégies se présentent comme suit :

- ✓ **La Stratégie Nationale d'Efficacité Energétique à l'horizon 2030** vise à réduire la consommation énergétique nationale de 25% à l'horizon 2030 ;
- ✓ **La Stratégie énergétique nationale en Energies Renouvelables 2030** vise à réduire de 32 % des émissions de gaz à effet de serre à l'horizon 2030, et cela en portant la part des énergies renouvelables de 42 % de puissance installée pour 2020 à 52 % pour 2030 ;
- ✓ **Le Plan MAROC VERT** lancé en 2008 vise à préserver des ressources naturelles, améliorer la résilience du secteur de l'agriculture, atténuer les émissions des gaz à effet de serre, réduire de façon significative l'érosion des sols...
- ✓ **La Stratégie nationale portuaire à l'horizon 2030** stipule que les objectifs environnementaux et urbains doivent être intégrés dès la phase de conception des projets d'investissement, et ce pour minimiser l'impact environnemental global des ports, notamment en externalisant certains flux et trafics sur des ports hors milieu urbain et en positionnant les nouveaux ports dans des sites favorables ;
- ✓ **Le Plan d'accélération industrielle 2020** a parmi ses objectifs de créer des métiers verts ;

- ✓ **La Stratégie nationale du développement durable 2017-2030** porte sur 7 enjeux majeurs comprenant 31 axes stratégiques et 132 objectifs environnementaux liés à tous les secteurs clés. Elle nécessitera un coût de 2% du PIB mais un retour sur investissement de 6% du PIB grâce aux 25000 emplois envisagés à créer d'ici 2030.

En plus des actions entreprises à l'échelle nationale, il existe aussi d'autres initiatives et projets par le biais desquels la Maroc s'intègre aux stratégies internationales pour faire face aux différents problèmes de la planète. A titre d'exemple, la participation du Maroc aux Conférences des Parties de la Convention Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques, et l'organisation à Marrakech en 2016 de sa 22ème conférence internationale COP22. Cette conférence a été aussi l'occasion pour mener une réflexion sur les questions environnementales de l'Afrique dont le Maroc est un des pays les plus avancés économiquement.

Un autre exemple éminent est la participation du Maroc (Ministère, établissements de recherche et universités publiques et privées) au programme cadre Européen pour la Recherche et l'Innovation Horizon 2020 pour la période 2014-2020 [1]. En fait, des chercheurs marocains font partie de consortia de plus de 49 projets se rapportant essentiellement à traiter les différents défis sociétaux identifiés par ledit programme.

Par ailleurs, le Maroc encourage l'industrie écologique qui est considérée comme un nouvel outil intégré pour aider les industries à utiliser les matériaux et l'énergie de manière durable et à réduire la production de déchets [2,3]. En effet, à travers sa stratégie nationale de développement durable 2017-2030, le Maroc vise à mettre en œuvre les fondements d'une économie verte et inclusive au Maroc d'ici 2030. Et parmi les enjeux ciblés par cette stratégie c'est "Réussir la transition vers une économie verte". Ainsi les systèmes à boucle ouverte (économie linéaire) doivent être remplacés par des cycles à boucle fermée (économie circulaire, zéro déchet, recyclage, réutilisation, valorisation...) afin de minimiser les impacts potentiels des activités urbaines et industrielles sur l'environnement. L'industrie verte considère les déchets industriels comme des sous-produits ou des matériaux alternatifs pouvant nourrir une autre industrie [4]. En fait, la réutilisation des déchets industriels solides constitue de nos jours un défi majeur pour les scientifiques et les industriels. Elle peut servir à développer des technologies respectueuses de l'environnement, réduire l'impact négatif sur l'environnement et la mise en décharge des déchets dans de grandes zones de stockage et d'élimination et réduire les coûts de production de nouveaux produits. En conséquence, la récupération de ces matériaux génère des avantages économiques et environnementaux. Cependant, la valorisation de ces déchets dépend de leur composition chimique, de leur microstructure et de leurs propriétés physiques et hydrodynamiques. A titre d'exemple les déchets industriels contenant de l'oxyde de fer, de l'oxyde de silicium, de l'oxyde d'aluminium - sous forme d'oxydes majeurs à divers contenus - tels que les cendres volantes (avec des oxydes majeurs: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3), les cendres de pyrite (oxyde majeur: Fe_2O_3), la boue rouge (oxydes majeurs: Fe_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2), ainsi que les cendres de biomasse ont été étudiés et réutilisés dans divers domaines. Il existe de nombreuses applications de ces déchets. A savoir :

- Les cendres volantes sont principalement utilisées dans la production de béton, des matériaux de soubassement routier, des clinkers de ciment et de béton géopolymère [5,6] ;
- La boue rouge est utilisée pour produire des blocs céramiques accumulateurs de chaleur [7,8]. elle est également utilisée dans l'industrie plastique et pour la production de pigments et de briques pour l'industrie du bâtiment, la construction de routes et l'agriculture [9];
- La cendre de pyrite est utilisée pour produire des matériaux à haute densité pour les matériaux d'accumulation de chaleur et des matériaux de construction routière [10].
- Les cendres de biomasse telles que la cendre de la bagasse de la canne à sucre, la cendre de la balle de riz et la cendre de bois [11–13] pour la production de matériaux de construction.

Parmi la catégorie de déchets cendreux susmentionnés, il existe un autre déchet industriel, riche en hématite Fe_2O_3 , qui n'a pas retenu l'attention des scientifiques pour explorer les domaines de sa valorisation dans l'industrie. Aussi, aucune étude scientifique, portant sur sa caractérisation ou sur l'évaluation de son impact sur l'environnement, n'a été publiée jusqu'à présent. Ce déchet est bel et bien la cendre de pyrrhotite.

Générée entre 1964 et 1982 [5] par le procédé de fabrication de l'acide sulfurique à partir de la combustion du minerai pyrrhotite extrait de la mine de Kettara à Marrakech (Maroc), la cendre de pyrrhotite est actuellement stockée en grande quantité dans un grand espace ouvert au sud-ouest du Maroc. Et afin de combler le manque d'information sur ce déchet cendreux, le présent travail vient pour apporter une contribution à la caractérisation et à l'évaluation du comportement environnemental de la cendre de pyrrhotite en vue de relever le défi de sa réutilisation dans le domaine des matériaux de construction. Son utilisation comme matière première secondaire dans l'industrie de la construction peut recycler et transformer ce déchet en un nouveau matériau à valeur commerciale.

Objectifs et structure de la thèse

Le présent travail de recherche porte sur la valorisation de la cendre de pyrrhotite dans le domaine de fabrication des briques en terre cuite destinées à la construction. Ce choix est justifié :

- D'une part, par le fait de réutiliser un déchet minéral et de le transformer en un matériau de valeur. En effet, la loi marocaine 28-00 sur la gestion des déchets [14] stipule que la valorisation des déchets est toute opération de recyclage, de réemploi, de récupération, d'utilisation des déchets comme source d'énergie ou toute autre action visant à obtenir des matières premières ou des produits réutilisables provenant de la récupération des déchets, et ce, afin de réduire ou éliminer l'impact négatif de ces déchets sur l'environnement.
- D'autre part, par le souci de préserver les réserves naturelles en argile dont la demande en raison d'élaboration des briques en terre cuite par les briqueteries, et même par les autres industries des matériaux de construction, est énorme à l'échelle mondiale. Au Maroc, la production annuelle seulement des briques a été estimée à 5 millions de tonnes en 2007 [15]. Pour cela, il est nécessaire de prévoir des moyens de substitution de l'argile utilisée dans la fabrication des briques en terre cuite.

Ainsi, l'objectif principal de nos travaux de recherche est de proposer une voie de valorisation de la cendre de pyrrhotite dans le domaine des briques en terre cuite qui est d'une très grande importance de nos jours. Pour cela, l'étude de l'incorporation de la cendre de pyrrhotite dans la matrice des briques en terre cuite a été réalisée. Cette étude consiste en trois principaux volets :

- Tout d'abord, une caractérisation approfondie de la cendre de pyrrhotite en vue de vérifier qu'elle répond bien aux différents critères d'usage comme additif aux briques en terre cuite ;
- Dans un deuxième temps, une évaluation du comportement environnemental sur des monolithes à 100% de cendre de pyrrhotite a été réalisée au laboratoire par l'étude de la lixiviation des métaux lourds. Et comme les résultats obtenus étaient conformes aux exigences nationales et internationales, l'étape suivante a consisté en la confection des briques à base d'argile et de la cendre de pyrrhotite.
- Enfin, une évaluation technique des caractéristiques physiques, minéralogiques, morphologiques et mécaniques des briques incorporant de la cendre de pyrrhotite a été réalisée.

La démarche suivie tout au long de cette étude est présentée dans ce mémoire. En ce qui concerne la faisabilité technique, un ensemble de tests et de techniques d'analyses ont été réalisés dans le cadre de collaboration avec différents laboratoires aux échelles nationale et internationale. Et ce, dans le but d'avoir des résultats fiables et d'enrichir la partie technique du présent travail.

Ce mémoire est subdivisé en cinq chapitres, le tout est précédé d'une introduction et est suivi d'une conclusion générale ainsi que des perspectives.

- ❖ Dans le premier chapitre de ce mémoire, une étude bibliographique détaillée est présentée. Elle comprend deux parties : la première est consacrée aux déchets industriels, et la seconde aux briques à base d'argile. Cette partie donne une vue générale sur les déchets industriels et leurs filières de gestion envisageables, ainsi que sur l'industrie des briques en terre cuite, et la possibilité de réduire l'argile de la matrice céramique par l'ajout de différents déchets solides industriels ;
- ❖ Le deuxième chapitre décrit les méthodes et le matériel utilisés pour aborder ce travail. Elle présente toutes les méthodes de caractérisation des matières premières, le processus de fabrication des briques à base d'argile et de déchets au laboratoire, ainsi que les techniques de caractérisation des briques à base d'argile et de déchets ;
Les caractérisations adoptées dans cette thèse et citées dans ce chapitre, sont les suivantes : la caractérisation chimique, physique, minéralogique, environnementale, thermique et mécanique. Pour la réalisation de ces caractérisations, de nombreuses techniques analytiques ont été utilisées, à savoir : la Diffraction des Rayons X (DRX), la Fluorescence X (FRX), la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IR), le Test de lixiviation à réservoir, la spectrométrie à Plasma à Couplage Inductif (ICP), l'Analyse Thermogravimétrique (ATG), l'Analyse Thermique différentielle (ATD), le potentiel d'Hydrogène (pH), la microscopie électronique à balayage (MEB), la distribution granulométriques, la densité, la porosité, le retrait, la perte du poids, l'absorption d'eau, la résistance à la flexion sur trois points, la résistance à la compression.
- ❖ Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation de la cendre de pyrrhotite. Cette caractérisation a permis entre autres de déterminer la composition chimique de la cendre de pyrrhotite qui pourrait lui conférer des propriétés intéressantes et qui peuvent être appréciables dans le domaine des matériaux de construction. Suite à cela, l'étude environnementale pour des monolithes à 100% de cendre de pyrrhotite a été effectuée, en suivant le test de lixiviation à réservoir. Les résultats de ces tests étaient encourageants pour pousser l'étude encore plus loin et étudier la possibilité d'incorporer la cendre de pyrrhotite dans une matrice argileuse.
- ❖ Le chapitre quatre concerne l'évaluation des propriétés technologiques des briques à base d'argile et de cendre de pyrrhotite élaborées au laboratoire par moulage. Cette étude a concerné des briques à différents teneurs en cendre de pyrrhotite (de 0% à 50%) et traitées thermiquement à 1000°C. Et dans le but d'optimiser l'énergie de cuisson des briques à base d'argile et de cendre de pyrrhotite, l'effet de la température de cuisson sur les propriétés technologiques de ces briques a été étudié.

- ❖ Enfin, le chapitre cinq a pour finalité d'ajuster la formulation des briques obtenue au chapitre quatre. Et pour mieux servir l'environnement, un deuxième type de déchet qui est la sciure du bois de cèdre -déchet organique- a été réutilisé. Ce chapitre présente les résultats obtenus après incorporation de la sciure du bois de cèdre aux briques à base d'argile et de cendre de pyrrhotite. Ainsi, la composition adéquate permettant d'obtenir, tout en optimisant la température de cuisson, des briques légères avec des propriétés technologiques (retrait, perte de poids, densité, porosité, capacité d'absorption d'eau, et résistance à la compression) qui répondent aux exigences des normes internationales a été identifiée.

Références

- [1] Gouvernement, "Horizon 2020 : Bilan de la participation marocaine , répartition par projets et par institutions," *le point d'information national -maroc*, pp. 0–2, 2020.
- [2] E. P. Reviews, "United Nations Economic Commission for Europe, Morocco Environmental Performance Reviews," 2016.
- [3] Secrétariat d'état auprès du ministre de l'énergie des mines et du développement Durable, "STRATÉGIE NATIONALE DE DÉVELOPPEMENT DURABLE (SNDD) 2030, Résumé Exécutif," 2017.
- [4] D. O'Rourke, L. Connelly, and C. Koshland, "Industrial ecology- a critical review," *International Journal of Environment and Pollution*, vol. 6, no. 2/3, pp. 89–112, 1996.
- [5] S. El Moudni El Alami and M. Monkade, "Valorisation des cendres volantes de la centrale thermique de jorf lasfar dans les ciments: Etude mecanique et environnementale," *Physical and Chemical News*, vol. 51, no. January, pp. 38–45, 2010.
- [6] T. Hemalatha and A. Ramaswamy, "A review on fly ash characteristics – Towards promoting high volume utilization in developing sustainable concrete," *Journal of Cleaner Production*, vol. 147, pp. 546–559, Mar. 2017.
- [7] G. A. P. Rodriguez, "Obtencion de Ladrillos Acumuladores de Calor a partir de Lodos Rojos," Universidade de SANTIAGO, Instituto de CERAMICA de GALICIA, 1999.
- [8] G. Rivera, "Procediminiento para la obtencion de bloques ceramicos acumuladores de calor a partir de barros rojos del Proceso Bayer," University of SANTIAGO COMPOSTELA, 1997.
- [9] G. A. Pérez Rodríguez, F. Guitián Rivera, and S. De Aza Pendás, "Obtención industrial de materiales cerámicos a partir de lodos rojos del proceso Bayer," *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 38, no. 3, pp. 220–226, 1999.
- [10] T. C. P. Rivera G., Mesa F. G., "Procedimiento de obtencion de materiales ceramicos de alta densidad a partir de cenizas de piritas," no. ES 2, p. 126 478, 1999.
- [11] S. M. S. Kazmi, S. Abbas, M. A. Saleem, M. J. Munir, and A. Khitab, "Manufacturing of sustainable clay bricks: Utilization of waste sugarcane bagasse and rice husk ashes," *Construction and Building Materials*, vol. 120, pp. 29–41, Sep. 2016.
- [12] E. G. C. Viruthagiri, S. Sathiya Priya, N. Shanmugam, A. Balaji, K. Balamurugan, "Spectroscopic investigation on the production of Clay bricks with SCBC waste," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 149, pp. 468–475, 2015.
- [13] D. Eliche-Quesada, M. A. Felipe-Sesé, J. A. López-Pérez, and A. Infantes-Molina, "Characterization and evaluation of rice husk ash and wood ash in sustainable clay matrix bricks," *Ceramics International*, vol. 43, no. 1, pp. 463–475, 2017.
- [14] Bulletin officiel, "Décret de Loi 28-00 relative à la gestion des déchets et leur élimination, et du Décret portant sur la classification des déchets et fixant la liste des déchets dangereux élaboré

par le Département de l'Environnement. Loi promulguée par le Dahir N ° 1- 06," vol. 1427, pp. 36–52, 2006.

- [15] A. Bakkali Yedri, M. Ammari, and H. El Ayadi, "Contribution to the development of fired bricks made of industrial sludge [Contribution à l'élaboration des briques en terre cuite à base d'une boue industrielle]," *Journal of Materials and Environmental Science*, vol. 7, no. 2, pp. 497–504, 2016.

Chapitre I : Etude bibliographique

Liste des figures :

Figure. 1 : Etats physiques et origines des déchets.

Figure. 2 : Principales interactions entre un atome / une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.

Figure. 3 : La répartition des industrielles dans le nord du MAROC.

Figure. 4 : La cendre de pyrrhotite.

Figure. 5 : Le processus de fabrication de H_2SO_4 à partir du grillage du minerai pyrrhotite.

Figure. 6 : Stock de la cendre de pyrrhotite à Safi (Photo prise d'une brochure de l'OCP).

Figure. 7 : Opération d'enlèvement de la cendre de pyrrhotite par des industries cimentières (Photo prise d'une brochure de l'OCP).

I : Déchets industriels

Selon le rapport de la Commission Mondiale sur l'environnement et le développement relevant de l'Organisation des Nations Unies, "**le développement durable est un développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures de répondre aux leurs**". Parmi les impératifs de ce développement figurent le respect de l'environnement, la réduction de la pollution et l'utilisation rationnelle des ressources naturelles et de l'énergie tout en rendant le coût de production moins élevé. Sans doute, le principal moteur du développement, de la croissance économique et de la compétitivité est l'industrie de production. Malheureusement, cette dernière ne peut exister sans effet négatif. En effet, toute activité de production génère des déchets qui peuvent nuire à l'environnement et aussi à la santé humaine. En effet, l'industrie peut générer :

- Des polluants émis dans l'atmosphère sous forme de poussières et de gaz ;
- Des déchets solides mis en décharge dans de grandes zones de stockage avec possibilité de pollution des sols et des nappes phréatiques... ;
- Des déchets organiques et /ou toxiques déversés dans les eaux (rivière, oued...).

L'industrie de production ne nuit pas à l'environnement seulement à travers la génération de déchets, mais aussi à travers l'exploitation abusive des ressources naturelles.

Face à ces faits réels, scientifiques et industriels sont appelés à relever un défi majeur qui est la protection de la nature et de l'environnement et la préservation de ressources naturelles tout en limitant leur exploitation excessive. Pour relever ce défi, une démarche stratégique reposant sur la prévention, le recyclage et l'optimisation de l'élimination des déchets s'avère primordiale dans tous les pays du monde.

I.1 Notion de déchet

Avant d'entamer toute mesure focalisée sur les déchets, il est judicieux de cerner la notion de déchet. En fait, la définition de cette notion suscite de l'ambiguïté chez plusieurs auteurs étant donné le caractère subjectif du déchet. En effet, Ce qui est déchet pour les uns peut être une ressource pour d'autres [1,2].

Toutefois, la définition des déchets est importante car la classification des substances en tant que déchets est à la base de la formulation de la politique de gestion des déchets et de l'application de contrôles réglementaires pour protéger l'environnement et la santé humaine.

La notion déchet peut être perçue sous différents angles :

- **Du point de vue étymologique** : le mot *déchet* tire son origine du verbe *déchoir* qui a la même origine que chute. Il dérive du verbe latin *cadere, tomber* ;
- **Du point de vue social** : le déchet est l'image d'une culture et de ses valeurs. Il reflète le niveau social des populations et de l'espace dans lequel elles évoluent : rurales ou urbaines ; habitats collectifs ou individuels ;

- **Du point de vue écologique** : le déchet est défini comme étant un dommage dès qu'il est en contact avec l'environnement ;
- **Du point de vue économique** : un déchet est un bien qui n'a pas de valeur marchande.

Les déchets issus des activités économiques peuvent être définis comme étant tous les flux de matière non rentables pour l'entreprise et n'apportant aucune valeur ajoutée au produit ou au service final, que ces flux soient valorisables ou non [3] .

D'une façon générale, le déchet est un objet (matériau, substance, produit,...) que le détenteur jette ou prévoit ou est tenu de jeter pour la simple raison qu'il n'a plus d'utilisation précise.

Afin d'éviter toute confusion, les acteurs impliqués dans la gestion de l'environnement ont donné une définition juridique au mot "déchet", et qui doit servir de référence [4]. En réalité, il s'agit de plusieurs définitions qui correspondent à un objectif particulier. Et chaque définition vise à ce que les acteurs et gestionnaires de l'environnement établissent l'ensemble des objets qui devraient faire l'objet d'un comportement particulier ou d'une attention particulière [5].

Selon [6,7], la loi marocaine n° 28-00 relative à la gestion des déchets et à leur élimination, on entend par déchets :

« tous résidus résultant d'un processus d'extraction, exploitation, transformation, production, consommation, utilisation, contrôle ou filtration, et d'une manière générale, tout objet et matière abandonnés ou que le détenteur doit éliminer pour ne pas porter atteinte à la santé, à la salubrité publique et à l'environnement ».

Une question importante que toute personne peut se poser est : Comment différencier entre **un sous -produit** et **un déchet** ?

Selon l'article L.541-1-1 du Code français de l'Environnement, la réponse à cette question est la suivante :

Une substance ou un objet produit en aval d'une chaîne de production dont le but premier n'est pas la production de cette substance, ou de cet objet, peut être considéré comme un sous-produit - et non comme un déchet - si les cinq points suivants sont satisfaits :

1. L'assurance pleine et entière de l'exactitude de **l'utilisation ultérieure** de la substance ou de l'objet;
2. La non-nécessité d'appliquer un traitement supplémentaire autre que les pratiques industrielles courantes, pour que cette substance ou cet objet puisse **être utilisé directement** ;
3. la substance ou l'objet est produit en faisant un **élément essentiel du processus** de production ;
4. la réponse de la substance ou de l'objet à toutes les exigences relatives aux produits, à l'environnement et à la protection de la santé prévues pour l'utilisation ultérieure ;
5. la substance ou l'objet n'aura pas d'incidences nocives pour l'environnement ou la santé humaine.

I.2 Typologie et classification des déchets

La classification des déchets est d'une extrême importance puisqu'elle est à la base de la formulation de la politique de gestion des déchets. Au Maroc, cette classification est cernée par la loi n° 28-00, relative à la gestion des déchets et à leur élimination [6]. Elle regroupe les déchets selon les neuf catégories suivantes :

- **Déchets ménagers** : issus des activités des ménages ;
- **Déchets assimilés aux déchets ménagers** : provenant des activités économiques, commerciales ou artisanales et qui sont similaires aux déchets ménagers par leurs natures, leurs compositions et leurs caractéristiques ;
- **Déchets médicaux et pharmaceutiques** : issus des activités de diagnostic, de suivi et de traitement préventif dans les domaines de la médecine humaine ou vétérinaire et tous les déchets résultants des activités des hôpitaux publics, des cliniques, des établissements de la recherche scientifique, des laboratoires d'analyses opérant dans ces domaines ;
- **Déchets dangereux** : leur nature dangereuse, toxique, réactive, explosive, inflammable, biologique ou bactérienne, constituent un danger pour l'équilibre écologique tel que fixé par les normes internationales dans ce domaine ;
- **Déchets inertes** : ne réagissent ni physiquement ni chimiquement tels les déchets provenant de l'exploitation des carrières, des mines, des travaux de démolition, de construction ou de rénovation et qui ne sont pas constitués ou contaminés par des substances dangereuses ou par d'autres éléments générateurs de nuisances ;
- **Déchets agricoles** : tout déchet organique généré directement par des activités agricoles ou par des activités d'élevage ou de jardinage ;
- **Déchets ultimes** : tout résidu résultant de déchets traités ou ceux qui ne sont pas traités selon les conditions techniques et économiques actuelles ;
- **Déchets biodégradables** : susceptibles à subir une décomposition biologique naturelle, anaérobie ou aérobie, comme les déchets alimentaires, les déchets de jardins, de papiers et de cartons ainsi que les cadavres d'animaux ;
- **Déchets industriels** : résultants d'une activité industrielle, agro-industrielle, artisanale ou d'une activité similaire.

La classification des déchets peut se faire aussi en mettant l'accent sur les critères suivants : leurs états physiques, leurs origines, leurs producteurs, leurs propriétés de danger, leurs sources et processus de production... Ci-après une présentation de ces différentes classifications.

I.2.1 Classification des déchets en fonction de leurs états physiques et de leurs origines

Les déchets peuvent être solides, liquides ou gaz et provenant d'un milieu urbain, d'une activité industrielle ou agricole (Figure 1)

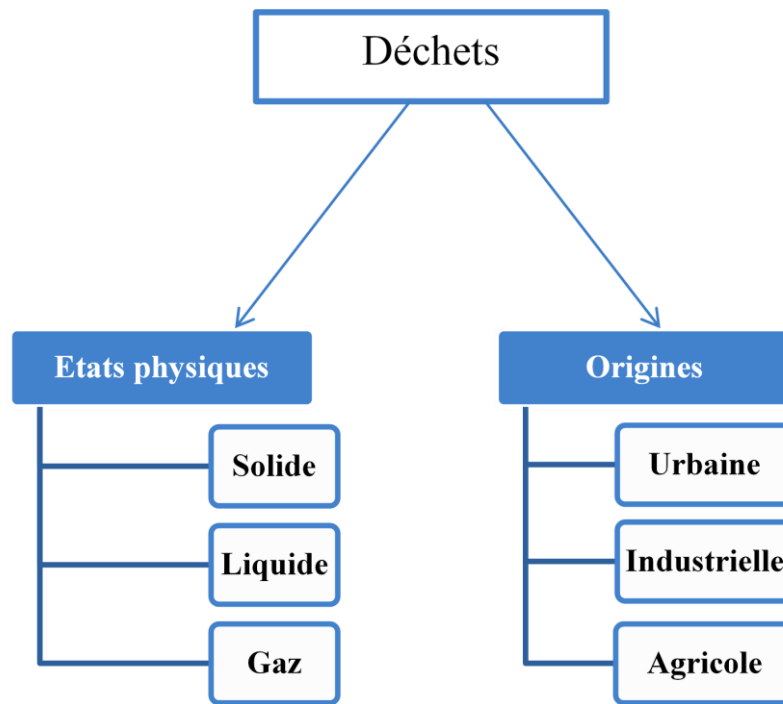


Figure. 1 : Etats physiques et origines des déchets

I.2.2 Classification des déchets en fonction de leurs degrés de dangerosité

- Les **déchets dangereux** (DD) : qui présentent une ou plusieurs des 15 propriétés de danger définies au niveau Européen. Ces déchets dangereux font l’objet de règles de gestion particulières en raison des risques particuliers d’impact environnemental et sanitaire associés à leur manipulation. Les 15 propriétés de danger sont les suivantes :

HP 1 « Explosif », - HP 2 « Comburant », - HP 3 « Inflammable », - HP 4 « Irritant – irritation cutanée et lésions oculaires », - HP 5 « Toxicité spécifique pour un organe cible (STOT) / toxicité par aspiration », - HP 6 « Toxicité aigüe », - HP 7 « Cancérogène », - HP 8 « Corrosif », - HP 9 « Infectieux », - HP 10 « Toxique pour la reproduction », - HP 11 « Mutagène », - HP 12 « Dégagement d’un gaz à toxicité aigüe », - HP 13 « Sensibilisant », - HP 14 « Ecotoxique », - HP 15 « Déchet capable de présenter une des propriétés dangereuses susmentionnées que ne présente pas directement le déchet d’origine » ;

- Les **déchets non dangereux** (DND) : ne présentent aucune des 15 propriétés de danger définies au niveau Européen. Les règles de gestion sont plus souples que pour les déchets dangereux. Il s’agit par exemple de bio-déchets, de déchets de verre ou de plastique, de bois, etc ;
- Les **déchets non dangereux inertes (inertes)** parmi les déchets non dangereux, ce sont des déchets qui ne subissent aucune modification physique, chimique ou biologique importante,

qui ne se décomposent pas, ne brûlent pas, ne produisent aucune réaction physique ou chimique, ne sont pas biodégradables et ne détériorent pas les matières avec lesquelles ils entrent en contact d'une manière susceptible d'entraîner des atteintes à l'environnement ou à la santé humaine. Il s'agit en majorité de déchets provenant du secteur du bâtiment et des travaux publics (déchets de béton, de briques, de tuiles...).

I.2.3 Classification des déchets en fonction de leurs producteurs

Cette classification se rapproche de la classification par origine. Elle consiste en deux grandes classes de déchets :

- Les « **déchets ménagers** », dont le producteur initial est un ménage ;
- Les « **déchets d'activités économiques** » (DAE), dont le producteur initial n'est pas un ménage.

Cette dernière classe est aussi nommée « **les déchets industriels** », et ce sont les déchets les plus abondants au monde. Parmi eux figurent aussi ceux provenant de l'industrie minière. Selon [8], cette industrie génère deux types de rejets solides à l'issue de l'exploitation minière :

- **Les stériles** : fragments de roches représentant la partie sans valeur commerciale de la roche extraite; elles sont généralement stockées dans des haldes à stériles ;
- **Les rejets de concentrateur** : Ils sont composés de la gangue, d'eau et parfois d'additifs chimiques utilisés lors de la phase de traitement du minerai.

selon [9], un troisième type de rejet doit être ajouter à ces deux rejets. Il s'agit des **boues** de traitement des eaux acides contaminées.

I.2.4 Classification des déchets en fonction de leurs sources et processus de production

Le Catalogue Européen des Déchets « The European Waste Catalogue – EWC » [10] a regroupé les déchets selon leurs sources, processus de production et description. Ce catalogue consiste en 20 catégories numérotées de EWC 01 à EWC 20. Selon leurs propriétés, les déchets correspondants aux codes EWC 01, EWC 10 et EWC 19 sont les plus utilisés comme matière additive dans la fabrication de briques cuites [11].

- **EWC 01** : regroupe les déchets provenant de l'exploration et de l'exploitation des mines et des carrières ainsi que de la préparation et du traitement ultérieur des minéraux. Ce type de déchet peut être utilisé comme substituant d'argile, agent de fluxage, colorant ou comme additifs spéciaux.
- **EWC 10** : sont des déchets inorganiques provenant de procédés thermiques : les centrales électriques et d'autres installations de combustion utilisées pour la production d'aluminium, de fer et d'acier, de plomb et de zinc. Dans cette catégorie sont inclus entre autres les boues métalliques, les scories, les sables de fonderie et les cendres volantes provenant des centrales

thermiques. Ce type de déchet peut être incorporé à la matrice des briques en terre cuite pour jouer le rôle d'un matériau de charge, d'agent formateur de pores, d'agent de fluxage, d'agent combustible, d'agent colorant ou encore comme ajout spécial conférant aux briques des propriétés spécifiques.

- **EWC 19** : concerne les déchets provenant des installations de gestion de déchets de traitement des eaux usées, les déchets végétaux, les déchets solides municipaux et les déchets d'incinération des boues d'épuration. Ces déchets peuvent jouer le rôle d'agent formateur de pores, d'agent de combustion ou encore d'agent colorant.

I.3 Gestion des déchets

La gestion des déchets ne relève pas toujours de la responsabilité de leurs producteurs, par exemple la gestion des déchets ménagers se fait par les collectivités territoriales, dans le cadre du « service public de gestion des déchets ». Par contre, la gestion des déchets d'activités économiques relève de la responsabilité du producteur initial de ces déchets. Ce dernier peut conclure un contrat avec un prestataire privé pour l'enlèvement et la valorisation de ses déchets.

La valorisation des déchets n'est autre que la transformation d'un résidu inutilisable en un nouveau produit. C'est une action à travers laquelle un déchet acquiert une valeur. Et, c'est un ensemble de procédés par lesquels un déchet matériel est transformé en un autre produit, matériel ou énergétique.

La gestion des déchets telle qu'elle est définie par la loi marocaine n° 28-00 relative à la gestion des déchets et à leur élimination [6] est « **toute opération de pré-collecte, de collecte, de stockage, de tri, de transport, de mise en décharge, de traitement, de valorisation, de recyclage et d'élimination des déchets y compris le contrôle de ces opérations ainsi que la surveillance des sites de décharges pendant la période de leur exploitation ou après leur fermeture** ».

Cette loi définit aussi la valorisation des déchets. Elle stipule : « **la valorisation des déchets : toute opération de recyclage, de réemploi, de récupération, d'utilisation des déchets comme source d'énergie ou toute autre action visant à obtenir des matières premières ou des produits réutilisables provenant de la récupération des déchets, et ce, afin de réduire ou d'éliminer l'impact négatif de ces déchets sur l'environnement** ».

La gestion des déchets consiste entre autres à minimiser / à éliminer l'impact des stocks de déchets sur l'environnement. Et, c'est dans cette optique que la recherche scientifique mondiale porte un grand intérêt à la stabilisation des déchets stockés dans la nature et ayant un pouvoir réactif. La stabilisation est définie comme un processus de réduction du potentiel dangereux et de la capacité de lixiviation d'un matériau en convertissant ses contaminants en formes moins toxiques tout en réduisant leur mobilité. La stabilisation est souvent associée à la solidification. Cette opération est appelée stabilisation / solidification (S/S). La stabilisation ne peut être qu'une modification des conditions du milieu (comme un changement de pH), tandis que la solidification est le fait de transformer un matériau en monolithe solide présentant une intégrité physique et structurellement homogène [12,13].

Selon [14], les processus physico-chimiques qui peuvent permettre le piégeage des métaux lourds à l'interface (solide / liquide) sont : l'adsorption (physique et chimique), la précipitation, la substitution et l'inclusion.

- **L'adsorption** est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide d'un substrat (adsorbant) selon divers processus depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide. On distingue deux types d'adsorption, selon les mécanismes mis en jeu :
 - **L'adsorption physique (ou physisorption)** est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électro neutralité. Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles, du type force de Van der Waals. Les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. L'adsorption physique est généralement facilement réversible. [14]. La capacité d'un matériau à retenir des cations par adsorption physique est appelée C.E.C. (capacité d'échange cationique). L'adsorption physique est favorisée par une baisse de la température ;
 - **L'adsorption chimique (ou chimisorption)** met en jeu des énergies de liaison importantes, la molécule adhère à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes. Elle s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, elle est souvent difficilement réversible et engendre une couche mono-moléculaire. Cette liaison est spécifique, c'est-à-dire qu'elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée [15].
- **La précipitation** : C'est le passage d'une espèce de l'état dissout à l'état solide. C'est en quelque sorte le phénomène inverse de la dissolution qui consiste en l'obtention d'un mélange homogène (une seule phase) à partir d'une espèce chimique (souvent solide) et d'un solvant liquide. Les particules (ions ou molécules) du soluté se dispersent parmi les molécules du solvant tant que la limite de solubilité n'est pas atteinte. Une précipitation correspond donc à la formation, dans une solution, d'un composé solide (distinct de la phase liquide du solvant) à partir d'une ou plusieurs espèces chimiques initialement dissoutes. Dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous forme d'hydroxyde, de carbonates, de phosphates ou de sulfures.
- **La substitution** : est une réaction organique dans laquelle un atome ou groupe d'atomes (groupe fonctionnel) d'un composé chimique est remplacé par un autre atome ou groupe d'atomes (le substituant) à condition que leurs charges et leurs tailles soient similaires.
- **Inclusion (piégeage mécanique)** : en chimie supramoléculaire, un composé d'inclusion (ou complexe d'inclusion) est un complexe dont l'un des composants (l'« hôte ») forme une cavité dans laquelle sont logées la ou les entités moléculaires d'une seconde espèce chimique (l'« invité »). Il s'agit des impuretés piégées

mécaniquement dans des pores non émergents lors de la croissance des minéraux. Cela peut être sous forme dissoute ou solide.

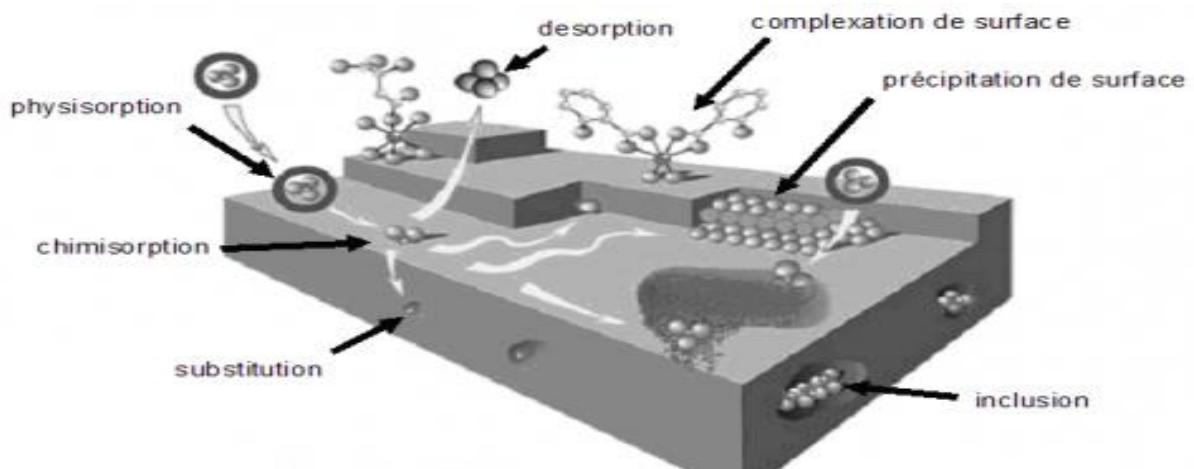


Figure. 2 : Principales interactions entre un atome / une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [14].

D'après A. Benard [16], un élément métallique retenu à la surface d'un matériau (physisorption, complexation, précipitation, chimisorption) sera plus rapidement mis en solution et présentera donc plus de risques de toxicité que s'il était inséré dans le réseau cristallin du matériau. Ces mécanismes de rétentions sont influencés par plusieurs paramètres physico-chimiques cités par certains auteurs. Il s'agit en l'occurrence de :

- ✓ J. Lions [17] a montré le rôle primordial du **pH** dans la mobilité des métaux. Un **pH** acide entraîne la mise en solution des sels métalliques, la mise en solution des phases de rétention, la désorption des cations et l'adsorption des anions.
- ✓ C. Blanchard et al [18] ont mis le point sur les **conditions d'oxydo-réduction** qui peuvent influencer la mobilité d'un élément de trois manières différentes:
 - (i) changement du degré d'oxydation de l'élément lui-même, par exemple le chrome est considéré comme toxique et mobile sous sa forme Cr(VI), et non pas sous sa forme Cr(III);
 - (ii) changement du degré d'oxydation d'éléments se liant avec l'élément en question pour former un complexe ;
 - (iii) formation ou dissolution de phases porteuses de l'élément trace (ex : hydroxyde).
- ✓ (B. Serpaud et al) [19] ont montré qu'une **température** comprise entre 10 et 30°C a un effet direct négligeable sur la mobilité des métaux. Mais, en présence de matière organique, la température peut avoir un rôle indirect qui réside dans l'augmentation de la dégradation de cette matière organique, ce qui peut produire des substances acides et complexantes [17] , comme elle peut aussi jouer sur l'activité bactérienne.
- ✓ Jacobs et Waite [20] ont signalé qu'il est également nécessaire de prendre en compte l'effet de la **concurrence sur les sites de surface** entre métaux ou entre métaux et cations majeurs. Par exemple, il a été démontré que la présence de calcium réduit fortement la rétention de fer et de manganèse sur les zéolithes.

✓ B. Mohamed, D. Abdelkader, et H. Benchaben [21] ont aussi montré que la rétention des métaux lourds est également influencée par la nature et les proportions des principaux composants du sol. Prenant l'exemple des argiles qui sont en générale des silicates d'aluminium qui présentent une structure feuilletée (phyllosilicates), ou bien fibreuse (comme la sépiolite ou la palygorskite). Les minéraux argileux possèdent de grandes surfaces spécifiques (jusqu'à 800 m²/g) et de grandes capacités d'échange cationique et la capacité adsorbante d'une argile varie d'une famille à l'autre. **La capacité d'échange cationique** et **la surface spécifique** qui sont plus importantes dans les phyllosilicates, permettent l'adsorption de forte quantités de métaux lourds [22].

I.4 Déchets industriels au Maroc

Selon S. Nakhli [23], les activités économiques et industrielles au Maroc, notamment les complexes industriels les plus puissants, sont sur-concentrés au niveau du littoral et localisés sur la côte même. A titre d'exemple : l'industrie de pétrochimie à Mohammedia, l'industrie des phosphates à Safi et Jorf lasfar, l'industrie de sidérurgie à Nador. L'axe Kenitra-Casablanca-Safi présente 60% des unités industrielles et 80% des emplois industriels nationaux (Figure 3). Quant aux rejets industriels en milieu naturel, ils se font pour 58% dans les cours d'eau, 31% en mer et 11% dans le sol et le sous-sol.

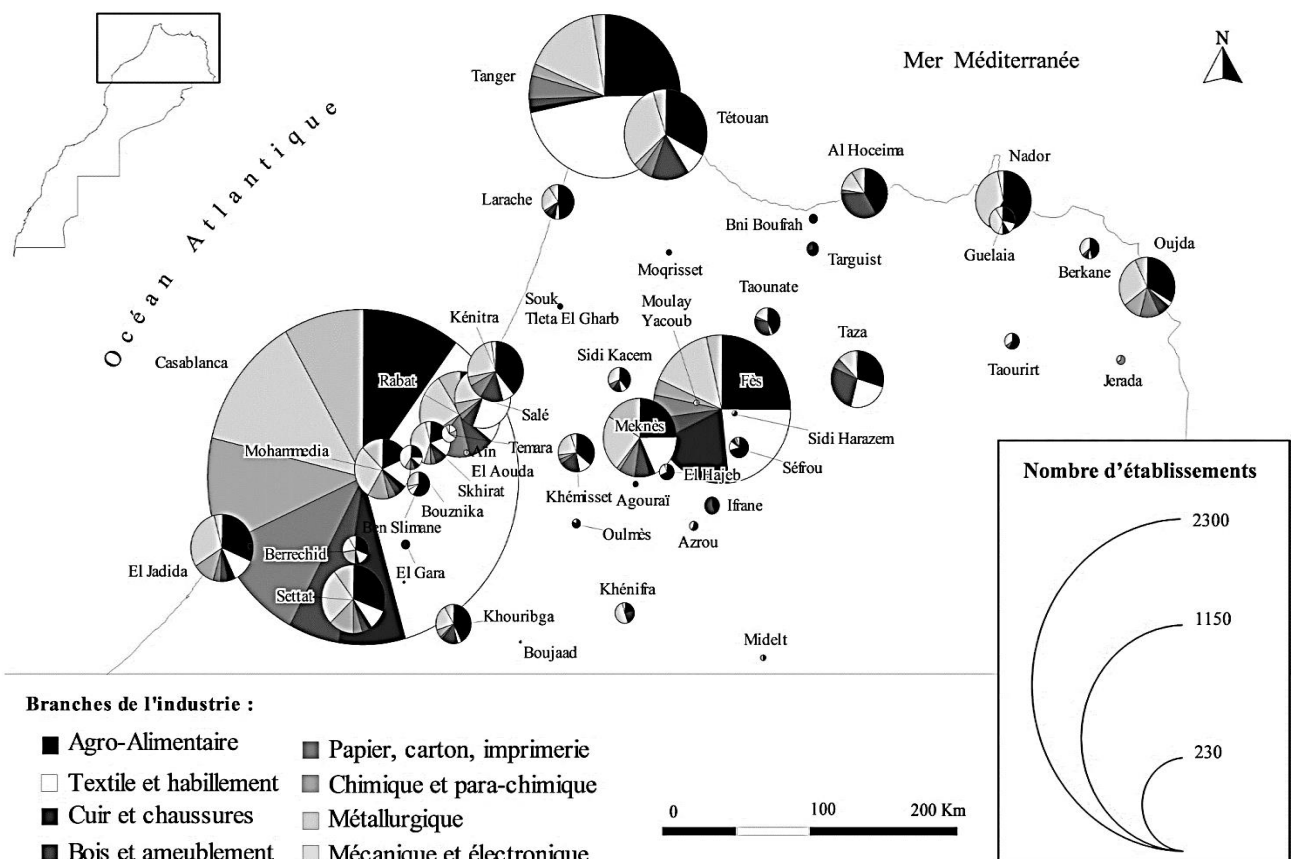


Figure. 3 : La répartition des industrielles dans le nord du MAROC

Selon les statistiques du Ministère de l'Industrie, du Commerce et des Nouvelles Technologies [24], l'industrie de transformation est la filière la plus polluante au Maroc, elle génère des déchets de type liquide, solide et gazeux selon l'activité pratiquée.

D'après [25], la ville de Safi où sont implantées les unités de transformation des phosphates, est la plus touchée en matière de polluants atmosphériques et liquide. Elle est aussi considérée comme la ville la plus consommatrice d'eau destinée à l'activité industrielle : 520 millions m³/an, soit 48% du volume total d'eau utilisée par le secteur industriel au niveau national.

L'industrie de transformation des phosphates reste la source la plus importante des rejets liquides avec 931 millions m³/an [25]. Ces rejets sont constitués de phosphogypse en suspension dans l'eau de mer, ils sont rejetés principalement au niveau du littoral de Safi et Jorf Lasfar.

De plus, la pollution la plus importante pour l'air est concentrée au niveau des grandes zones industrielles où sont localisées les unités d'énergie et de la chimie lourde, à savoir : Safi, Jorf Lasfar, Casablanca, Kenitra et Mohammedia.

Les rejets de gaz nocifs sont constitués essentiellement du dioxyde de soufre (81.000 SO₂ tonnes/an) provenant des unités de production d'acide sulfurique et de gaz fluorés (110.000 tonnes de fluorure/an) émanant des unités de production d'acide phosphorique et d'engrais [25].

Pour les rejets solides, ils sont principalement issus de l'activité minière, leur quantification et répartition géographique ne sont pas connues avec précision, mais, on estime que cette pollution se chiffre en millions de tonnes par an.

I.5 Cendre de pyrrhotite

La cendre de pyrrhotite est un déchet solide de couleur brune (figure 4), c'est un déchet industriel contenant une concentration élevée d'hématite Fe₂O₃ et des traces d'autres oxydes [26,27]. Ce déchet n'a pas retenu l'attention des scientifiques afin d'explorer les domaines de son application dans l'industrie. Il a été générés entre 1964 et 1982 par le processus de fabrication d'acide sulfurique à partir du minerai pyrrhotite (ou pyrrhotine) grillé au sud-ouest du Maroc [28]. Ce processus s'est avéré non rentable et n'a plus été utilisé [27]. Ainsi, l'unité de torréfaction de la pyrrhotite a été remplacée par une autre unité utilisant le processus de combustion du soufre natif. La cendre de pyrrhotite est actuellement stockée dans un grand espace ouvert et aucune estimation de la quantité stockée n'est disponible dans la littérature. Cependant, il est bien connu qu'au cours de la période susmentionnée, 8 millions de tonnes de minerai pyrrhotite ont été extraites et utilisées pour la fabrication d'acide sulfurique [29]. Aussi, 429000 tonnes d'acide sulfurique étaient produites chaque année [30]. Ces chiffres laissent prétendre qu'une grande quantité de cendre de pyrrhotite a été générée durant l'époque susmentionnée. À notre connaissance, seulement 150000 tonnes ont été récupérées par les industries cimentières marocaines jusqu'en 2011 [26]. De ce fait, il existe un manque d'information dans la littérature au sujet de ce déchet. Aucune étude scientifique n'a été publiée,

ni sur la caractérisation de la cendre de pyrrhotite ni sur l'impact de ce déchet sur l'environnement.



Figure. 4 : La cendre de pyrrhotite

I.5.1 Historique de la génération de la cendre de pyrrhotite

Le Maroc a été depuis les années 20 un traditionnel exportateur des phosphates bruts. Et dans le souci d'industrialisation du pays, il a été décidé, au début des années 60, d'installer un grand pôle d'industrie chimique de transformation des phosphates. Ainsi, il a été mis en place un complexe chimique "Maroc Chimie" à Safi comprenant des unités chargées de produire les acides nécessaires à la transformation des phosphates à savoir l'acide phosphorique et l'acide sulfurique. En plus, ce projet optait pour l'utilisation du maximum de ressources nationales, ce qui était à l'origine de l'exploitation du minerai pyrrhotite (ou pyrrhotine) de la mine de Kettara pour la production d'acide sulfurique au lieu d'avoir recours à l'importation de quelques matières premières comme le soufre natif.

Le procédé consistait d'abord en la production d'acide sulfurique à partir du minerai pyrrhotite, ensuite l'acide phosphorique est produit par action de l'acide sulfurique sur la roche phosphate. Ledit procédé menant à l'acide sulfurique a généré un déchet appelé cendre de pyrrhotite. Il s'est avéré non rentable vu les problèmes techniques liés à la nature du minerai : grillage défectueux de la pyrrhotite, dérèglages fréquents des installations [31], et de ce fait il n'est plus utilisé. En plus, il y a eu sur la scène internationale la diminution du prix du soufre. A tout cela, vient s'ajouter le fait que l'exploitation du gisement de Kettara – Mine d'où est extrait le minerai pyrrhotite- n'a pas été rentabilisée puisqu'on n'a pas réalisé comme il était prévu l'extraction du cuivre et du fer à partir de la cendre de la pyrrhotite [27]. Ceci a incité l'industrie concernée à substituer l'unité de grillage de la pyrrhotite par la combustion du soufre natif.

➤ Procédé menant à la cendre de pyrrhotite :

Selon H. Clément [32], la cendre de pyrrhotite est le résultat du procédé menant à l'acide sulfurique par grillage du minerai pyrrhotite. Généralement l'acide sulfurique peut être produit selon deux procédés :

- le procédé de chambre de plomb, utilisé à partir de 1810, permet de produire l'acide sulfurique à une concentration massique de 75% ;

- le procédé de contact découvert en 1831 en Angleterre et adopté par l'industrie en 1872. Actuellement, c'est le procédé le plus utilisé universellement pour l'obtention de l'acide sulfurique à une concentration qui peut atteindre 98,5% en masse, et c'est ce procédé qui a généré la cendre de pyrrhotite à partir du minerai pyrrhotite (figure 5).

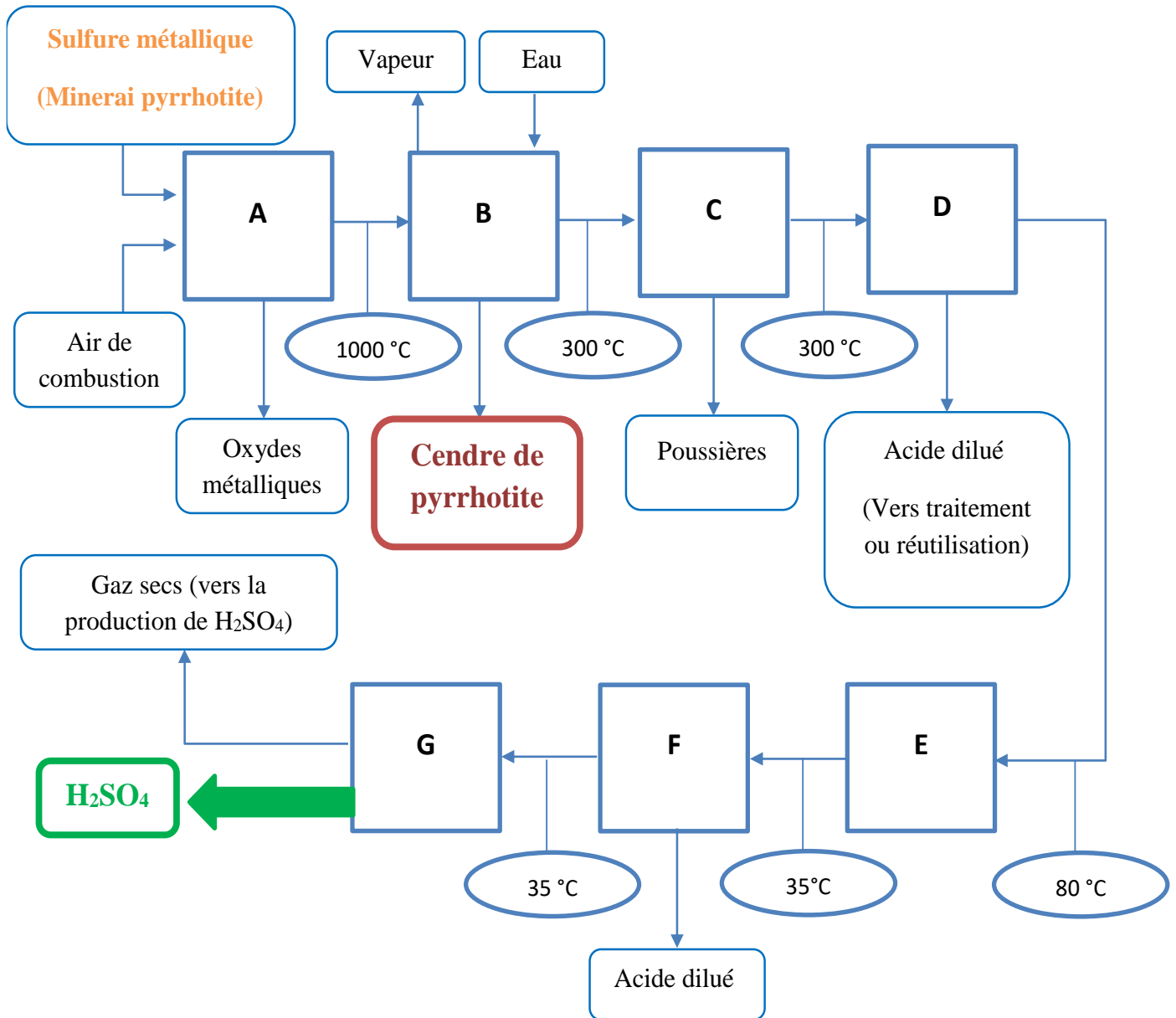


Figure. 5 : Le processus de fabrication de H_2SO_4 à partir du grillage du minerai pyrrhotite

A : four de grillage où le minerai sulfuré grillé $800-1000^{\circ}\text{C}$;

B : chaudière où les gaz subissent un refroidissement (300°C) par un flux d'eau. A cette étape où il y'a l'évacuation de la cendre de pyrrhotite ;

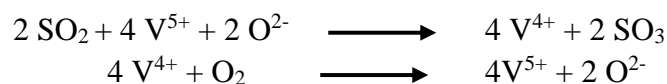
C : système de séparateurs électrostatiques secs pour l'élimination de la totalité des poussières ;

D : tour de lavage qui assure la trempe des gaz (80°C) par une intense pulvérisation d'eau ;
E : tour de refroidissement (35°C) pour condenser le maximum possible d'eau saturées en gaz ;
F : séparateurs électrostatiques humides pour l'élimination des particules solides restantes ;
D, E et F sont les étapes qui assurent le lavage et l'épuration de l'acide sulfurique
G : tour de séchage où l'acide sulfurique est généré à 92-98% en masse.

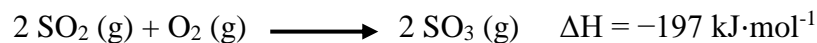
En principe le procédé de contact se déroule en trois étapes :

- ✓ Première étape : Purification du dioxyde de soufre SO₂,
- ✓ Deuxième étape : Oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre SO₃ à l'aide de pentoxyde de vanadium V₂O₅,
- ✓ Troisième étape : Conversion du trioxyde de soufre en acide sulfurique H₂SO₄.

La purification du SO₂ est nécessaire pour éviter l'empoisonnement du catalyseur de l'étape n°2 par des impuretés contenues dans l'air. Le mécanisme de la réaction d'oxydation catalysée est le suivant :



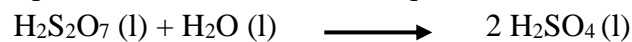
La réaction globale s'écrivant :



Le trioxyde de soufre est ensuite refroidi dans un échangeur thermique et recueilli dans une tour d'absorption où il est dissous dans de l'acide sulfurique concentré afin de produire de l'oléum :



Qui est ensuite hydraté pour libérer de l'acide sulfurique.



Le procédé dit de double catalyse ou procédé avec inter absorption utilisé afin d'améliorer le taux de conversion pour atteindre des taux de 99.8%.

Le procédé utilisé actuellement dans la fabrication de l'acide sulfurique au niveau du Maroc est le procédé de contact. Il s'agit du procédé double absorption MONSANTO utilisant le soufre à l'état liquide et l'air de combustion. Ce procédé a remplacé l'ancien procédé de contact qui utilisait la pyrrhotite grillée.

I.5.2 Après la génération de la cendre de pyrrhotite

La cendre de pyrrhotite est un déchet généré et stocké (figure 6) depuis 1964 jusqu'à 1982. Elle a été utilisée par quelques industries cimentières marocaines (figure 7). A notre connaissance, aucun travail de recherche portant sur la valorisation de ce déchet dans un autre domaine n'a été publié jusqu'à présent.



Figure. 6 : Stock de la cendre de pyrrhotite à Safi (Photo prise d'une brochure de l'OCP)



Figure. 7 : Opération d'enlèvement de la cendre de pyrrhotite par des industries cimentières (Photo prise d'une brochure de l'OCP)

II : Briques à base d'argile

II.1 Origines et historique de la céramique en terre cuite

Le mot céramique - dérivé du grec *keramikos*, "terre cuite" - désigne l'art de fabriquer des vases et autres objets en argile, en faïence et en porcelaine.

Les plus anciennes découvertes d'objets en céramique proviennent du Japon et datent de 9000 à 8000 ans av. J.-C. Environ 4000 ans av. J.-C. on utilisait déjà des briques pour la construction de palais, de fortifications et de tours dans les temples. En Egypte, des plaques en céramique émaillée ont été utilisées pour la décoration murale dans les pyramides datant de 2600 ans av. J.-C. Depuis plus de 2000 ans, la diffusion de la technique de fabrication de briques dans la majeure partie de l'Europe est due aux Romains. En Chine, la technique de fabrication de la porcelaine est connue depuis 1000 ans av. J.-C. [33]

Par extension, la céramique (produits céramiques) consiste en les produits fabriqués à partir de matériaux inorganiques, pouvant contenir de la matière organique, ne comprenant pas de composants métalliques, et consolidés par un procédé de cuisson. Actuellement, les matières premières pour la céramique ne se limitent pas aux argiles, elles sont très variées et peuvent contenir une fraction d'argile très faible, voire nulle. La céramique peut être émaillée ou non émaillée et être poreuse ou vitrifiée [34].

La consolidation des céramiques obtenues lors de la cuisson, processus dépendant du temps et de la température, est due à la destruction des phases minérales des matières premières et à la formation de nouvelles phases minérales et de phases vitreuses.

La caractérisation d'une céramique est fonction de son application. Elle peut être effectuée pour évaluer ses propriétés telles que la résistance mécanique, la résistance à l'abrasion, la durabilité (contre les agents tels que la glace, les atmosphères corrosives, les acides, les liquides en fusion, etc.), ainsi que la résistance au feu, la porosité, l'isolation phonique, la dilatation thermique, la dilatation à l'humidité, etc.

Comme il est bien connu, les dépôts d'argile se forment sur plusieurs siècles et contiennent un mélange de plusieurs minéraux de différentes tailles. De ce fait, il est nécessaire de noter que la composition de l'argile doit être prise en compte dans l'analyse des résultats [35,36].

En outre, l'argile subit plusieurs processus qui ont une grande influence sur ses propriétés finales en tant que bloc de céramique [37,38]. Par conséquent, la méthodologie de production doit être documentée en détail. La recherche doit décrire et caractériser avec précision les matières premières et les procédures (préparation des matières premières, façonnage des briques, séchage et cuisson).

II.2 Industrie des briques en terre cuite

La production annuelle des briques au Maroc, est estimée à 5 millions de tonnes en 2007, ce qui demande une consommation intense d'argile servant de matière première aux

briqueteries [39]. Afin de préserver les réserves naturelles de cet élément, il serait plus judicieux de prévoir des additifs pour réduire la quantité d'argile utilisée pour la fabrication des briques.

II.2.1 Procédé de fabrication des briques à base d'argile

Les procédés de fabrication des briques ont une grande influence sur leurs propriétés finales. A cet effet, il est nécessaire d'indiquer avec précision comment les échantillons ont été fabriqués à l'échelle du laboratoire. Sinon, il serait impossible d'obtenir les mêmes résultats à l'échelle industrielle. D'une façon générale, le procédé de fabrication des briques se compose des étapes présentées ci-après.

➤ *La préparation des matières premières :*

Les matières premières ainsi que les additifs doivent être bien broyés et malaxés à l'aide des broyeurs mécaniques, dans le but d'avoir une masse d'argile homogène avec la plasticité nécessaire au moulage des briques. Cette étape est très importante, car elle influence la structure du produit fini.

➤ *Dosage et mélange :*

Cette étape consiste en la formulation des briques, en ajoutant les matières premières ainsi que les adjuvants avec des pourcentages bien précis, dans le but d'obtenir une qualité optimale du produit fini. Aussi l'ajout d'eau à cette étape, permet de faciliter la mise en forme du mélange.

➤ *Le façonnage des briques :*

D'après la littérature, les principales méthodes de façonnage des briques en terre cuite sont :

L'extrusion (E) : est un procédé de fabrication thermomécanique par lequel un matériau compressé est contraint de traverser une filière ayant la section de la pièce à obtenir. On forme en continu un produit long (tube, tuyau, profilé, fibre textile) et plat (plaque, feuille, film). Généralement, la fabrication de briques industrielles fonctionne par extrusion à l'aide d'une tarière Archimède, mais il est possible de trouver d'autres mécanismes d'extrusion en cours d'utilisation générant la pression nécessaire au moyen d'un piston hydraulique ou de laminoirs, la pression de travail maximale varie de 1 à 4 MPa pour les mélanges contenant entre 14% et 20% d'eau de mélange.

Parmi les auteurs qui ont utilisées la méthode E on trouve [40–51] ;

La Pression (P) : par le compactage à pression élevée maintenue pendant une durée correspondant au temps de consolidation.

En consultant la bibliographie, les travaux de recherches ayant utilisés cette méthode P sont les suivants [52–68] ;

Le moulage (M) : en exerçant une pression manuelle par une règle métallique pour compacter le mélange dans un moule métallique.

Cette méthode M est utilisée souvent à l'échelle du laboratoire [69–74].

La pression appliquée lors de la formation des briques affecte la densité des échantillons crus, et influence leurs propriétés physiques et mécaniques [38]. Pour un fabricant de briques, cette pression est très importante car la consommation requise d'eau de mélange et d'énergie de compactage en dépendent.

➤ ***Le séchage des briques :***

Après le façonnage des briques, l'eau de gâchage doit être éliminée de la matrice argileuse. La technique choisie pour la mise en forme des briques a une influence sur le volume requis d'eau de mélange afin d'obtenir la plasticité optimale, et par conséquent, sur l'énergie nécessaire pour éliminer cette humidité pendant le processus de séchage. Dans les usines, ce processus implique plusieurs étapes de séchage en tunnel. A chaque étape, l'humidité et la température sont définies. Il est nécessaire de le faire de manière progressive car l'argile change de volume et de porosité pendant le séchage. Ces conditions incontrôlées peuvent produire la déformation des briques. Afin d'éviter ces problèmes, le processus de séchage en usine commence à une humidité relative élevée (HR) et à basse température et se termine aux alentours de 100°C et 5% HR. Rares sont les travaux de recherche dans la littérature qui suivent cette procédure industrielle [44, 49].

La plupart des chercheurs sèchent les briques directement dans une étuve où la température varie entre 100 et 110°C et entre 6 et 48 h, ou bien jusqu'à stabilisation du poids des briques [45, 47, 53, 56, 58, 63, 64, 66–68, 70–72],

Dans d'autres travaux, les échantillons façonnés sont séchés à la température ambiante avant d'être calcinés au four, et sans aucun contrôle ou indication sur la température et l'humidité relative [40, 41, 50, 52, 54, 57, 65, 73]. D'autres études ne fournissent pas d'informations sur la manière dont les pièces ont été séchées [43, 51, 55, 60, 74–76].

➤ ***La cuisson des briques :***

Le processus de cuisson est la dernière étape de fabrication des briques. A ce stade, les propriétés de l'argile varient fortement en fonction de la température et du temps d'exposition. Il faut donc prendre en compte deux aspects importants:

- Le processus de cuisson ; et
- La zone de refroidissement.

L'industrie moderne utilise des fours tunnel où les briques sont montées sur des wagons et subissent plusieurs étapes de chauffage progressif, puis de refroidissement progressif, où la température est réglée pour chaque chambre et leur exposition est contrôlée par la vitesse du wagon.

Certaines briques ont été fabriquées à l'aide d'un four tunnel [43–45, 48, 49, 75], et dans d'autres cas, à l'aide d'une chambre de combustion [73]. Cependant, la plupart des échantillons ont été cuits dans des fours électriques [54, 60, 70, 72, 74, 77]. Les programmes de cuisson ne sont fournis que dans certains cas [42, 49, 71, 74, 75, 77].

II.2.2 Propriétés technologiques des briques à base d'argile

La brique est principalement caractérisée par ses interactions avec l'eau et sa résistance mécanique. En général, l'absorption d'eau et la résistance à la compression sont les paramètres les plus couramment testés. Sur la base des valeurs moyennes de ces propriétés, les briques en terre cuite sont classées en plusieurs groupes conformément aux normes considérées. Les exigences dépendent du fait que les briques en terre cuite soient exposées aux intempéries et/ou qu'elles soient conçues pour supporter des charges.

Les briques sont principalement utilisées pour la construction des clôtures, et le confort intérieur dépend de l'isolation fournie par la maçonnerie. Malgré cela, peu de recherches ont été consacrées à l'évaluation de la conductivité thermique ou au pouvoir acoustique des briques en terre cuite, suite à l'ajout d'additifs [43, 53, 55, 58, 65, 70].

Afin de transférer les résultats de la recherche à l'échelle industrielle, d'autres indices qualitatifs tels que la couleur, les efflorescences et la rugosité doivent être fournis par les chercheurs. Ces caractéristiques sont données dans presque tous les travaux illustrés dans la littérature. Dans cette même optique, il est également nécessaire de savoir comment les additifs influencent les autres paramètres liés au processus de fabrication. Et par conséquent, les travaux de recherches doivent présenter les résultats relatifs au retrait, à la densité apparente et à la perte de poids. Les modifications du retrait nécessitent une modification au niveau de compactage des briques par exemple : la modification des buses de moulage par extrusion. Aussi, la densité apparente influence les outils de fabrication et la logistique.

En plus de tous ces paramètres, les scientifiques cherchent essentiellement à bien comprendre comment les additifs modifient les propriétés de la céramique et pourquoi certains additifs ont des effets différents que d'autres. Certains travaux de recherche intègrent les résultats de la distribution granulométrique, des images obtenues par microscope électronique à balayage (MEB) et aussi des mesures de porosité, afin de pouvoir évaluer l'influence de la taille des grains sur le volume des pores formés par les additifs.

Un dernier point important à noter c'est que certains additifs utilisés sont des agents potentiellement toxiques. Dans ces cas, des tests de lixiviation s'avèrent indispensables afin d'éviter tout risque néfaste pour la santé et l'environnement pendant et vers la fin de la durée de vie des briques contenant ces additifs [45, 49, 62, 64, 67, 72, 73].

II.3 Valorisation des déchets solides dans l'industrie des briques à base d'argile

L'industrie, l'agriculture et les villes dans lesquelles nous vivons produisent une quantité importante de déchets. De ce fait, scientifiques, industriels, décideurs et sociétés civiles sont appelés à adopter des méthodes de gestion de déchets respectueuses de l'environnement selon le principe 3R : Réduire, Réutiliser et Recycler [78].

L'étude de la réutilisation de déchets solides industriels dans les domaines des matériaux de construction (briques cuites, tuiles...), les matériaux de chaussée, les applications de béton

[79–81]...etc. a pris une grande ampleur durant ces dernières années. En fait, la réutilisation des déchets solides industriels comme substituants de matériaux naturels aboutissant à de nouveaux produits s'avère être une solution prometteuse sur les plans économique et environnemental. L'intérêt de cette approche novatrice réside non seulement dans le fait de convertir un déchet en un produit bénéfique, mais aussi dans le fait que c'est une alternative aux problèmes liés au stockage des déchets, et c'est aussi une solution pour la préservation de ressources naturelles.

Cette étude bibliographique se focalise uniquement sur les briques en terre cuite et ne prête pas attention aux autres types de briques telles que le béton et les blocs non cuits.

La réutilisation / la valorisation des déchets dans le domaine susmentionné n'est pas la seule raison de mener des travaux de recherche sur l'ajout de certains résidus solides dans une matrice argileuse, bien qu'il ait toujours été l'objectif principal de ces recherches. D'autres raisons peuvent être prises en considération. En effet, les déchets peuvent :

- économiser de l'énergie dans le processus de fabrication en augmentant la température à certaines étapes du processus de cuisson dans un four tunnel. Leurs valeurs calorifiques supérieures font qu'une auto-combustion au sein de la matrice d'argile ait lieu de telle sorte qu'un minimum d'énergie soit requis pour cuire les briques ;
- réduire les besoins en eau tout en améliorant la plasticité du mélange ;
- améliorer - selon leurs compositions chimique et minéralogique - certaines propriétés technologiques des briques en terre cuite.

Par conséquent, l'utilisation de déchets comme additifs dans le secteur de la céramique a plus de raisons d'être qu'un simple recyclage. Ainsi, divers travaux de recherche ont porté sur l'amélioration de la performance des briques en terre cuite. Certains auteurs ont étudié l'effet des résidus sur les processus de fabrication - et plus particulièrement le processus de cuisson - et d'autres ont estimé la proportion de déchets qu'il est possible d'ajouter tout en répondant aux normes de maçonnerie. Ceci consiste en l'étude des propriétés technologiques des briques en fonction de la nature du déchet en question et du taux de son incorporation dans la matrice argileuse.

L'étude bibliographique montre à titre d'exemple que l'ajout de déchets de verre abouti à des briques présentant une bonne résistance à la compression et de bons taux d'absorption d'eau et de porosité. Par contre, ce déchet augmente le retrait des pièces formés [82, 83]. L'ajout d'autres additifs tels que la sciure du bois et les résidus de marbre ont donné comme résultats des briques présentant une bonne résistance à la compression, en particulier pour les taux 15-20% en poudre de marbre [55]. Quant à l'absorption d'eau, elle était très élevée pour que ces briques soient utilisées dans le domaine du génie civil [84].

Un autre exemple de déchets organiques concerne l'ajout de cendres de biomasse telles que les cendres de bagasse de canne à sucre et de balles de riz aux briques d'argile. Ces déchets réduisent la résistance mécanique et augmentent la capacité des briques à absorber de l'eau [85, 86]. Ces deux types de briques possèdent des propriétés d'isolation thermique intéressantes, et sont en plus légers ce qui présente des avantages en termes de transport et d'utilisation dans les zones touchées par le séisme [86, 87].

La performance de briques à base d'argile contenant divers pourcentages de cendres de balles de riz ou de cendres de bois a été évaluée par des chercheurs espagnols. L'étude a montré que les briques contenant jusqu'à 10% de la cendre de balle de riz et celles contenant 30% de la

endre de bois ont des performances qui répondent aux exigences standard des unités de maçonnerie en terre cuite [88]. Une autre étude a révélé que l'ajout de la sciure de bois aux briques en terre cuite, améliore la porosité et permet d'avoir des briques légères [89]. D'autres travaux portant sur ce même déchet ont montré que 20% de la cendre de bois peut être ajoutée à la matrice céramique en tant que pigment naturel, économique et respectueux de l'environnement, permettant ainsi l'éclaircissement des structures céramiques [90].

Les cendres volantes sont les déchets les plus fameux et générés par la combustion du charbon dans les centrales électriques. Ils sont produit dans le monde entier en très grandes quantités, environ 0,16 milliard de tonnes par an [91]. L'ajout de ces déchets dans des briques en terre cuite a mis en évidence l'amélioration de la performance de ces briques. En effet, ces déchets permettent de réduire de 10,6% le poids des briques d'argile [92], de diminuer leur taux d'absorption d'eau [93, 94] et d'augmenter la résistance à la compression lorsque les briques sont traitées à 1000°C [93, 95]. Il a été démontré également que les briques d'argile contenant des cendres volantes ont une conductivité thermique supérieure à celle des briques sans additif [96].

La Cendre volante est générée au Maroc, à raison de 460 000 tonnes/an, par trois centrales thermiques à charbon: Mohammedia, Jrada et Jorf lasfar. Cette cendre, valorisée par certaines cimenteries, a aussi fait l'objet d'une étude pour sa réutilisation dans les briques d'argile [97]. D'une façon générale, les propriétés technologiques des briques sont influencées par la nature et le taux des déchets incorporés dans la matrice argileuse. Aussi, ces propriétés sont liées les unes aux autres. En effet, il est évident qu'une brique présentant une forte densité laisse prétendre qu'elle présente une faible porosité ce qui induit une faible capacité d'absorption d'eau et aussi une bonne résistance mécanique. Selon la littérature, l'ajout de résidus organiques et de boues entraîne une diminution de la densité apparente des briques. Cet effet devient de plus en plus accru que la température de cuisson est plus élevée. Tandis que dans le cas des cendres, la densité augmente surtout à une température de cuisson supérieure à 1000°C [98]. Le paramètre densité apparente des briques augmente aussi avec la proportion d'additifs lorsqu'il s'agit de déchets inorganiques à une température de cuisson donnée [42, 65, 69, 72]. En ce qui concerne les déchets inorganiques, la densité apparente augmente avec le pourcentage d'additif [42, 65, 69, 72]. La densité des briques présente alors des tendances variables, selon la nature du résidu utilisé.

S'agissant du paramètre absorption d'eau, certains travaux de recherche indiquent une diminution de ce paramètre en ajoutant un résidu inorganique [42, 65, 69] ou bien des cendres [50]. Ceci est conforme aux tendances de la densité apparente puisqu'elle est liée à la porosité. Un matériau dense est un matériau moins poreux ce qui lui confère une faible capacité d'absorber de l'eau. Et inversement, une augmentation de la porosité entraîne une augmentation de l'absorption d'eau [99, 100]. Exceptionnellement dans la référence suivante [72], une augmentation du pourcentage de résidu inorganique ajouté implique une augmentation de l'absorption d'eau il s'agit de boues d'arsenic et de fer. La porosité a aussi une influence sur un autre paramètre qui est la résistance mécanique. En effet, la porosité réduit les surfaces effectives lorsque des charges sont appliquées. En conséquence, une diminution de la résistance mécanique avec l'augmentation des pores / du pourcentage d'additifs est souvent remarquée. Selon la littérature, seulement trois additifs entraînent une augmentation de la

résistance mécanique. Il s'agit des déchets de thé, le marc de café [41, 53] et des déchets de bore [54]. Quant aux résidus organiques, [41] a donné une explication raisonnable en affirmant que l'augmentation de la température de cuisson par l'ajout du pouvoir calorifique supérieur est responsable d'une augmentation apparente de la résistance mécanique.

Comme il a été déjà mentionné dans ce chapitre, la cendre de pyrrhotite est un déchet industriel produit lors de la production d'acide sulfurique provenant de la combustion du minerai pyrrhotite. Son utilisation comme matière première secondaire dans l'industrie de la construction peut transformer ce déchet en un nouveau matériau à valeur commerciale. D'après une étude bibliographique, aucune étude scientifique à ce jour n'est focalisée sur l'utilisation de ce déchet pour la fabrication de briques en terre cuite. L'objectif principal du présent travail est d'étudier la faisabilité de son utilisation dans des mélanges céramiques pour la fabrication de briques en terre cuite. Cette étude est la première au Maroc en ce qui concerne l'incorporation de la cendre de pyrrhotite dans les briques en terre cuite.

Références

- [1] Y. Regard, B. Elkihel, and F. Delaunois, "Valorization and characterization of CCRs of the Jerada thermal power plant in the northeast of Morocco," *International Journal of Engineering and Technology*, vol. 9, no. 4, pp. 3292–3309, 2017.
- [2] J.-F. Vereecke, "gestion séparative des ordures ménagères: apprentissage organisationnel et sentiers d'évolution," Université des Sciences et Technologies de LILLE, 1999.
- [3] "Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie," *ADEME — Changement climatique - transition écologique, énergétique*, 2019. [Online]. Available: <https://www.ademe.fr/entreprises-monde-agricole/reduire-impacts/reduire-cout-dechets/quest-quun-dechet>.
- [4] B. Debray, "Decision support systems for the treatment of special industrial wastes," National Institute of Applied Sciences, 1997.
- [5] Y. REGAD, B. ELKIHIL, F. DELAUNOIS "Valorization and characterization of CCRs of the Jerada thermal power plant in the northeast of Morocco" *International Journal of Engineering and Technology (IJET)* ISSN (Print) : 2319-8613 ISSN (Online) : 0975-4024
- [6] Bulletin officiel, "Décret de Loi 28-00 relative à la gestion des déchets et leur élimination, et du Décret portant sur la classification des déchets et fixant la liste des déchets dangereux élaboré par le Département de l'Environnement. Loi promulguée par le Dahir N ° 1- 06," vol. 1427, pp. 36–52, 2006.
- [7] CGEM, "déchet industriels, mieux connaitre pour mieux gérer!," *guides d'information*, 2012.
- [8] T. Deschamps, "Étude du comportement physique et hydrogéochimique d'un dépôt de résidus miniers en pâte dans des conditions de surface," UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI-TÉMISCAMINGUE, 2009.
- [9] Y. Taha, "Valorisation des rejets miniers dans la fabrication de briques cuites: évaluations technique et environnementale," Université du QUÉBEC en ABITIBI TÉMISCAMINGUE, 2017.
- [10] E.-E. P. Agency, "EWC, The European waste catalogue. Environmental protection agency.," *Information on*, 2002. [Online]. Available: <http://www.epa.ie>.
- [11] M. Coronado, "Foundry wastes as new resources in ceramic processes- Anaylisis and modelling of technological & environmental properties.," University of Cantabria, 2014.
- [12] J. R. Conner and S. L. Hoeffner, "A Critical Review of Stabilization / Solidification Technology," *Environmental Science and Technology*, vol. 28, no. 4, pp. 397–462, 1998.
- [13] C. C. Wiles, "A review of solidification/stabilization technology," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 14, no. 1, pp. 5–21, Jan. 1987.
- [14] A. Manceau, M. A. Marcus, and N. Tamura, "Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques," *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol.

- 49, no. 1, pp. 341–428, 2002.
- [15] L. Sigg, P. Behra, and S. Werner, “Chimie des milieux aquatiques,” *Dunod*, 2014.
- [16] A. Benard, “Le plomb et le chrome dans les ciments: Spéciation et modélisation du transfert au cours de la lixiviation,” Université de droit, d’économie et des sciences de Marseille. France, 2003.
- [17] J. Lions, “Étude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt: expérimentations, études in situ et modélisation,” École Nationale Supérieure des Mines de Paris. France, 2004.
- [18] C. Blanchard, P. Moszkowicz, and F. Sanchez, “Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués : approche méthodologique,” *Déchets, sciences et techniques*, no. 20, 2000.
- [19] B. Serpaud, R. Al-Shukry, M. Casteignau, and G. Matejka, “Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d’un cours d’eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment Heavy metal adsorption (Cu, Zn, Cd and Pb) by superficial stream sediments: effects of pH, tempe,” *Revue des sciences de l’eau*, vol. 7, no. 4, p. 343, 2012.
- [20] P. H. Jacobs and T. D. Waite, “The role of aqueous iron(II) and manganese(II) in sub-aqueous active barrier systems containing natural clinoptilolite,” *Chemosphere*, vol. 54, no. 3, pp. 313–324, Jan. 2004.
- [21] B. Mohamed, D. Abdelkader, and H. Benchaben, “Mobilité Du Plomb Et Du Zinc Issus De Retombées Atmosphériques Dans Le Sol : Cas De La Zone Industrielle De Tiaret, Algérie,” *European Scientific Journal, ESJ*, vol. 12, no. 18, p. 131, 2016.
- [22] A. K.-P. and H. Pendias, *Trace Elements in Soils and Plants*, 3rd ed. Warsaw: Library of Congress Cataloging-in-Publication Data Kabata-Pendias, 2001.
- [23] S. Nakhli, “Pressions environnementales et nouvelles stratégies de gestion sur le littoral marocain,” *Méditerranée*, vol. 115, pp. 31–42, 2010.
- [24] Du commerce et des nouvelles T. ministère de l’industrie, “La pollution industrielle,” 2007. [Online]. Available: <http://www.environnement.gov.ma/fr/strategies-et-programmes/prevention-risques/risques-chroniques/92-preventions-des-risques/risques-chroniques/175-donnees-pollution?showall=1&limitstart=>.
- [25] L’Economiste, “Une étude du Ministère du Commerce et de l’Industrie : Le point sur les rejets industriels par secteurs,” 150, 1994. [Online]. Available: <https://www.leconomiste.com/article/une-etude-du-ministere-du-commerce-et-de-l-industrie-le-point-sur-les-rejets-industriels-par->.
- [26] G. Kwilcz and R. C. Róza, “OCP rapport annuel 2011, créer de la valeur, s’engager socialement,” vol. 000, p. 328, 2010.
- [27] F. Oualalou, “La Politique Phosphatière Marocaine Et Les Tentatives D’Adaptation Aux Variations de la demande internationale,” *Faculté des sciences juridiques économiques et*

sociales de Rabat, p. 70, 2012.

- [28] S. Naoumi, "Matériaux de construction: Un projet de centre de broyage en Guinée Conakry digné Ciments du Maroc," 2015.
- [29] A. Essaifi and L. Corre, "L'ancienne mine de pyrrhotite de Kettara (Jebilet centrales) / The Former Pyrrhotite Mine of Kettara (Central Jebilet)," *LES MINES DE LA MESETA MÉRIDIONALE ET DU HAUT ATLAS OCCIDENTAL*, vol. 000, no. June, pp. 205–209, 1977.
- [30] Commission économique pour L'Afrique, "Etude par pays des ressources en matières premières destinées à l'industrie des engrais en Afrique," *deuxième conférence régionale sur la mise en valeur et l'utilisation des ressources minérales en Afrique*, vol. 12, pp. 1–30, 1985.
- [31] M. Lghoul, "Apport de la géophysique, de l'hydrogéochimie et de la modélisation du transfert en DMA: projet de réhabilitation de la mine abandonnée de Kettara (région de Marrakech, Maroc)," *HAL Id: tel-01126956*, 2015.
- [32] H. Clément, "Acide Sulfurique H₂SO₄," *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés-J 6 095 – 9*, vol. 41, no. 3, pp. 2–5, 1982.
- [33] J. A. de la C. Hernández, "Simulación y valorización de residuos de la industria oleícola en la producción cerámica," UNIVERSIDAD DE JAÉN, 2015.
- [34] D. W. Osomba, "Caractérisation et valorisation des matériaux argileux de la Province de Kinshasa (RD Congo)," université de Liège, 2012.
- [35] M. L. Gualtieri, A. F. Gualtieri, S. Gagliardi, P. Ruffini, R. Ferrari, and M. Hanuskova, "Thermal conductivity of fired clays: Effects of mineralogical and physical properties of the raw materials," *Applied Clay Science*, vol. 49, no. 3, pp. 269–275, Jul. 2010.
- [36] S. Freyburg and A. Schwarz, "Influence of the clay type on the pore structure of structural ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, no. 2–3, pp. 1727–1733, Jan. 2007.
- [37] G. Cultrone, E. Sebastián, K. Elert, M. J. de la Torre, O. Cazalla, and C. Rodriguez-Navarro, "Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, no. 3, pp. 547–564, 2004.
- [38] M. J. Ribeiro, J. M. Ferreira, and J. A. Labrincha, "Plastic behaviour of different ceramic pastes processed by extrusion," *Ceramics International*, vol. 31, no. 4, pp. 515–519, Jan. 2005.
- [39] A. Bakkali Yedri, M. Ammari, and H. El Ayadi, "Contribution to the development of fired bricks made of industrial sludge [Contribution à l'élaboration des briques en terre cuite à base d'une boue industrielle]," *Journal of Materials and Environmental Science*, vol. 7, no. 2, pp. 497–504, 2016.
- [40] I. Demir, M. Serhat Baspınar, and M. Orhan, "Utilization of kraft pulp production residues in clay brick production," *Building and Environment*, vol. 40, no. 11, pp. 1533–1537, Nov. 2005.
- [41] I. Demir, "An investigation on the production of construction brick with processed waste tea," *Building and Environment*, vol. 41, no. 9, pp. 1274–1278, Sep. 2006.

- [42] M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo, and C. Zanelli, "Recycling PC and TV waste glass in clay bricks and roof tiles," *Waste Management*, vol. 29, no. 6, pp. 1945–1951, Jun. 2009.
- [43] F. El Fgaier, Z. Lafhaj, and C. Chapiseau, "Use of clay bricks incorporating treated river sediments in a demonstrative building: Case study," *Construction and Building Materials*, vol. 48, pp. 160–165, Nov. 2013.
- [44] E. A. Domínguez and R. Ullman, "'Ecological bricks' made with clays and steel dust pollutants," *Applied Clay Science*, vol. 11, no. 2–4, pp. 237–249, Dec. 1996.
- [45] L. C. S. Herek, C. E. Hori, M. H. M. Reis, N. D. Mora, C. R. G. Tavares, and R. Bergamasco, "Characterization of ceramic bricks incorporated with textile laundry sludge," *Ceramics International*, vol. 38, no. 2, pp. 951–959, Mar. 2012.
- [46] I. Demir, "Effect of organic residues addition on the technological properties of clay bricks," *Waste Management*, vol. 28, no. 3, pp. 622–627, Jan. 2008.
- [47] C. Fernández-Pereira, J. A. de la Casa, A. Gómez-Barea, F. Arroyo, C. Leiva, and Y. Luna, "Application of biomass gasification fly ash for brick manufacturing," *Fuel*, vol. 90, no. 1, pp. 220–232, Jan. 2011.
- [48] S. N. Monteiro, C. M. F. Vieira, M. M. Ribeiro, and F. A. N. Silva, "Red ceramic industrial products incorporated with oily wastes," *Construction and Building Materials*, vol. 21, no. 11, pp. 2007–2011, Nov. 2007.
- [49] Z. Lafhaj, M. Samara, F. Agostini, L. Boucard, F. Skoczylas, and G. Depelsenaire, "Polluted river sediments from the North region of France: Treatment with Novosol® process and valorization in clay bricks," *Construction and Building Materials*, vol. 22, no. 5, pp. 755–762, May 2008.
- [50] M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo, and I. Venturi, "Orimulsion fly ash in clay bricks—part 2: technological behaviour of clay/ash mixtures," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, no. 11, pp. 1737–1747, Oct. 2002.
- [51] R. R. Menezes, H. S. Ferreira, G. A. Neves, H. de L. Lira, and H. C. Ferreira, "Use of granite sawing wastes in the production of ceramic bricks and tiles," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, no. 7, pp. 1149–1158, May 2005.
- [52] C. Martínez-García, D. Eliche-Quesada, L. Pérez-Villarejo, F. J. Iglesias-Godino, and F. A. Corpas-Iglesias, "Sludge valorization from wastewater treatment plant to its application on the ceramic industry," *Journal of Environmental Management*, vol. 95, pp. S343–S348, Mar. 2012.
- [53] D. Eliche-Quesada *et al.*, "The use of different forms of waste in the manufacture of ceramic bricks," *Applied Clay Science*, vol. 52, no. 3, pp. 270–276, May 2011.
- [54] T. Kavas, "Use of boron waste as a fluxing agent in production of red mud brick," *Building and Environment*, vol. 41, no. 12, pp. 1779–1783, Dec. 2006.
- [55] D. Eliche-Quesada, S. Martínez-Martínez, L. Pérez-Villarejo, F. J. Iglesias-Godino, C. Martínez-García, and F. A. Corpas-Iglesias, "Valorization of biodiesel production residues in making porous clay brick," *Fuel Processing Technology*, vol. 103, pp. 166–173, Nov. 2012.

- [56] L. Pérez-Villarejo, D. Eliche-Quesada, F. J. Iglesias-Godino, C. Martínez-García, and F. A. Corpas-Iglesias, "Recycling of ash from biomass incinerator in clay matrix to produce ceramic bricks," *Journal of Environmental Management*, vol. 95, pp. S349–S354, Mar. 2012.
- [57] S. N. Monteiro, F. A. N. Silva, and C. M. F. Vieira, "Microstructural evaluation of a clay ceramic incorporated with petroleum waste," *Applied Clay Science*, vol. 33, no. 3–4, pp. 171–180, Aug. 2006.
- [58] M. D. La Rubia-García, Á. Yebra-Rodríguez, D. Eliche-Quesada, F. A. Corpas-Iglesias, and A. López-Galindo, "Assessment of olive mill solid residue (pomace) as an additive in lightweight brick production," *Construction and Building Materials*, vol. 36, pp. 495–500, Nov. 2012.
- [59] K.-Y. Chiang, P.-H. Chou, C.-R. Hua, K.-L. Chien, and C. Cheeseman, "Lightweight bricks manufactured from water treatment sludge and rice husks," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 171, no. 1–3, pp. 76–82, Nov. 2009.
- [60] N. Bilgin, H. A. Yeprem, S. Arslan, A. Bilgin, E. Günay, and M. Marşoglu, "Use of waste marble powder in brick industry," *Construction and Building Materials*, vol. 29, pp. 449–457, Apr. 2012.
- [61] D. Eliche-Quesada, F. A. Corpas-Iglesias, L. Pérez-Villarejo, and F. J. Iglesias-Godino, "Recycling of sawdust, spent earth from oil filtration, compost and marble residues for brick manufacturing," *Construction and Building Materials*, vol. 34, pp. 275–284, Sep. 2012.
- [62] A. T. Machado, F. R. Valenzuela-Diaz, C. A. C. de Souza, and L. R. P. de Andrade Lima, "Structural ceramics made with clay and steel dust pollutants," *Applied Clay Science*, vol. 51, no. 4, pp. 503–506, Mar. 2011.
- [63] M. S. El-Mahllawy, "Characteristics of acid resisting bricks made from quarry residues and waste steel slag," *Construction and Building Materials*, vol. 22, no. 8, pp. 1887–1896, Aug. 2008.
- [64] K. C. P. Faria, R. F. Gurgel, and J. N. F. Holanda, "Recycling of sugarcane bagasse ash waste in the production of clay bricks," *Journal of Environmental Management*, vol. 101, pp. 7–12, Jun. 2012.
- [65] O. Gencil, M. Sutcu, E. Erdogmus, V. Koc, V. V. Cay, and M. S. Gok, "Properties of bricks with waste ferrochromium slag and zeolite," *Journal of Cleaner Production*, vol. 59, pp. 111–119, Nov. 2013.
- [66] L. Barbieri, F. Andreola, I. Lancellotti, and R. Taurino, "Management of agricultural biomass wastes: Preliminary study on characterization and valorisation in clay matrix bricks," *Waste Management*, vol. 33, no. 11, pp. 2307–2315, Nov. 2013.
- [67] K. Koseoglu, M. Polat, and H. Polat, "Encapsulating fly ash and acidic process waste water in brick structure," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 176, no. 1–3, pp. 957–964, Apr. 2010.
- [68] Y. Chen, Y. Zhang, T. Chen, Y. Zhao, and S. Bao, "Preparation of eco-friendly construction bricks from hematite tailings," *Construction and Building Materials*, vol. 25, no. 4, pp. 2107–2111, Apr. 2011.
- [69] V. Loryuenyong, T. Panyachai, K. Kaewsimork, and C. Siritai, "Effects of recycled glass

- substitution on the physical and mechanical properties of clay bricks," *Waste Management*, vol. 29, no. 10, pp. 2717–2721, Oct. 2009.
- [70] A. A. A. Kadir, A. Mohajerani, F. Roddick, and J. Buckeridge, "Density , Strength , Thermal Conductivity and Leachate Characteristics of Light-Weight Fired Clay Bricks Incorporating Cigarette Butts," *World Academy of Science, Engineering and Technology*, vol. 53, pp. 1035–1040, 2009.
- [71] Z. Zivcová, E. Gregorová, and W. Pabst, "Alumina ceramics prepared with new pore-forming agents," *Processing and Application of Ceramics*, vol. 2, no. 1, pp. 1–8, 2008.
- [72] K. M. Hassan, K. Fukushi, K. Turikuzzaman, and S. M. Moniruzzaman, "Effects of using arsenic–iron sludge wastes in brick making," *Waste Management*, vol. 34, no. 6, pp. 1072–1078, Jun. 2014.
- [73] C.-H. Weng, D.-F. Lin, and P.-C. Chiang, "Utilization of sludge as brick materials," *Advances in Environmental Research*, vol. 7, no. 3, pp. 679–685, May 2003.
- [74] I. Demir and M. Orhan, "Reuse of waste bricks in the production line," *Building and Environment*, vol. 38, no. 12, pp. 1451–1455, Dec. 2003.
- [75] R. Alonso-Santurde, A. Coz, J. R. Viguri, and A. Andrés, "Recycling of foundry by-products in the ceramic industry: Green and core sand in clay bricks," *Construction and Building Materials*, vol. 27, no. 1, pp. 97–106, Feb. 2012.
- [76] S. N. Monteiro, C. M. F. Vieira, M. M. Ribeiro, and F. A. N. Silva, "Red ceramic industrial products incorporated with oily wastes," *Construction and Building Materials*, vol. 21, no. 11, pp. 2007–2011, 2007.
- [77] I. Demir, "Effect of organic residues addition on the technological properties of clay bricks," *Waste Management*, vol. 28, no. 3, pp. 622–627, Jan. 2008.
- [78] V. W. Y. Tam and C. M. Tam, "Evaluations of existing waste recycling methods: A Hong Kong study," *Building and Environment*, vol. 41, no. 12, pp. 1649–1660, Dec. 2006.
- [79] L. Zhang, "Production of bricks from waste materials - A review," *Construction and Building Materials*, vol. 47, pp. 643–655, 2013.
- [80] P. Muñoz Velasco, M. P. Morales Ortiz, M. A. Mendivil Giró, and L. Muñoz Velasco, "Fired clay bricks manufactured by adding wastes as sustainable construction material - A review," *Construction and Building Materials*, vol. 63, pp. 97–107, 2014.
- [81] G. Nirmala and G. Viruthagiri, "A view of microstructure with technological behavior of waste incorporated ceramic bricks," *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 135, pp. 76–80, 2015.
- [82] S. E. Chidiac and L. M. Federico, "Effects of waste glass additions on the properties and durability of fired clay brick," *Canadian Journal of Civil Engineering*, vol. 34, no. 11, pp. 1458–1466, 2007.

- [83] C. N. Djangang, E. Kamseu, A. Elimbi, G. L. Lecomte, and P. Blanchart, "Net-Shape Clay Ceramics with Glass Waste Additive," *Materials Sciences and Applications*, vol. 05, no. 08, pp. 592–602, 2014.
- [84] F. Saboya, G. C. Xavier, and J. Alexandre, "The use of the powder marble by-product to enhance the properties of brick ceramic," *Construction and Building Materials*, vol. 21, no. 10, pp. 1950–1960, Oct. 2007.
- [85] S. M. S. Kazmi, S. Abbas, M. A. Saleem, M. J. Munir, and A. Khitab, "Manufacturing of sustainable clay bricks: Utilization of waste sugarcane bagasse and rice husk ashes," *Construction and Building Materials*, vol. 120, pp. 29–41, Sep. 2016.
- [86] E. G. C. Viruthagiri, S. Sathiya Priya, N. Shanmugam, A. Balaji, K. Balamurugan, "Spectroscopic investigation on the production of Clay bricks with SCBC waste," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 149, pp. 468–475, 2015.
- [87] M. V. Madurwar, S. A. Mandavgane, and R. V. Ralegaonkar, "Development and Feasibility Analysis of Bagasse Ash Bricks," *Journal of Energy Engineering*, vol. 141, no. 3, p. 04014022, 2014.
- [88] D. Eliche-Quesada, M. A. Felipe-Sesé, J. A. López-Pérez, and A. Infantes-Molina, "Characterization and evaluation of rice husk ash and wood ash in sustainable clay matrix bricks," *Ceramics International*, vol. 43, no. 1, pp. 463–475, Jan. 2017.
- [89] P. Turgut and H. Murat Algin, "Limestone dust and wood sawdust as brick material," *Building and Environment*, vol. 42, no. 9, pp. 3399–3403, 2007.
- [90] O. Kizinievic and V. Kizinievic, "Utilisation of wood ash from biomass for the production of ceramic products," *Construction and Building Materials*, vol. 127, pp. 264–273, Nov. 2016.
- [91] A. Ukwatta and A. Mohajerani, "Characterisation of fired-clay bricks incorporating biosolids and the effect of heating rate on properties of bricks," *Construction and Building Materials*, vol. 142, pp. 11–22, 2017.
- [92] A. S. Pawar, "Engineering Properties of Clay Bricks With Use of Fly Ash," *International Journal of Research in Engineering and Technology*, vol. 03, no. 21, pp. 75–80, 2015.
- [93] M. Ahmaruzzaman, "A review on the utilization of fly ash," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 36, no. 3, pp. 327–363, 2010.
- [94] A. A. Shakir, S. Naganathan, and K. N. Mustapha, "Properties of bricks made using fly ash, quarry dust and billet scale," *Construction and Building Materials*, vol. 41, pp. 131–138, 2013.
- [95] C. Leiva *et al.*, "Characteristics of fired bricks with co-combustion fly ashes," *Journal of Building Engineering*, vol. 5, pp. 114–118, Mar. 2016.
- [96] T. Çiçek and Y. Çinçin, "Use of fly ash in production of light-weight building bricks," *Construction and Building Materials*, vol. 94, pp. 521–527, 2015.
- [97] N. Manal, A. Samdi, K. Elabassi, M. Gomina, and R. Moussa, "Recyclage de déchets industriels,

phosphogypse et cendres volantes, dans des matériaux de construction,” *MATEC Web of Conferences*, vol. 2, 2012.

- [98] X. Lingling, G. Wei, W. Tao, and Y. Nanru, “Study on fired bricks with replacing clay by fly ash in high volume ratio,” *Construction and Building Materials*, vol. 19, no. 3, pp. 243–247, Apr. 2005.
- [99] S. H. Lin, “Water infiltration in porous materials,” *Journal of the Franklin Institute*, vol. 329, no. 1, pp. 85–91, Jan. 1992.
- [100] R. J. Gummerson, C. Hall, and W. D. Hoff, “Water movement in porous building materials—II. Hydraulic suction and sorptivity of brick and other masonry materials,” *Building and Environment*, vol. 15, no. 2, pp. 101–108, Jan. 1980.

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

Liste des figures et tableaux :

Figure. 1 : Localisation du prélèvement de l'argile jaune.

Figure. 2 : Résumé des caractérisations effectuées pour les matières premières

Figure. 3 : Le spectromètre d'ICP-AES 715 de type VARIAN

Figure. 4 : Le SediGraph 5100 pour la détermination du diamètre moyen

Figure. 5: Pastilleuse HERZOG

Figure. 6 : Préparation des pastilles de cendre de pyrrhotite dans des moules métalliques : à droite avant compression, à gauche après compression

Figure. 7: Processus de fabrication des briques en général, les étapes en gris sont celles adoptées pour élaborer les briques dans le présent travail.

Figure. 8 : Exemple de mesure du retrait/expansion des briques après traitement thermique.

Figure. 9 : Montage de la méthode de saturation sous vide

Figure. 10 : Essai de la résistance à la flexion sur trois points

Figure. 11 : Essai de la résistance à la compression

Tableau. 1 : La répartition des carrières d'argiles au niveau de l'ex- Région de Fès-Boulmane

En vue de valoriser la cendre de pyrrhotite dans le domaine des matériaux de construction, et plus précisément celui des briques en terre cuite, les matières premières utilisées dans cette étude ont été choisies de telle façon à obtenir un matériau complètement nouveau dans ledit domaine de valorisation.

Avant la confection des briques, les matières premières ont fait l'objet d'une caractérisation physico-chimique, minéralogique et thermique, selon les méthodes de caractérisation détaillées dans ce chapitre. En plus de cette caractérisation, un essai de lixiviation du déchet industriel, la cendre de pyrrhotite, a été réalisé.

Une fois que les briques en terre cuite ont été confectionnées, leurs propriétés technologiques ont été évaluées selon les techniques détaillées aussi dans ce chapitre. Ces propriétés ont été comparées avec les exigences des normes des matériaux de construction.

I. Matières premières

Le résultat de toute étude de valorisation repose sur le choix des matières premières. L'originalité des matières premières utilisées dans la présente étude réside dans le fait que pour la matrice de base des briques, le choix a été porté sur une catégorie d'argile utilisée surtout dans la production de la poterie. Aussi, la cendre de pyrrhotite, matériaux que nous cherchons à valoriser, est pour la première fois utilisée comme matière première secondaire dans la confection des briques. Enfin, une troisième matière première a été utilisée en vue d'améliorer les performances des briques à base d'argile et de cendre de pyrrhotite. Il s'agit cette fois-ci d'un déchet industriel organique : la sciure du bois de cèdre.

I.1 Cendre de pyrrhotite

La cendre de pyrrhotite est le principal matériau de la présente étude de valorisation. C'est un déchet solide minéral riche en oxydes et plus particulièrement en hématite Fe_2O_3 . Il est issu de l'industrie de fabrication de l'acide sulfurique à partir du grillage du minerai pyrrhotite (minerai ferreux sulfaté) de la mine de Kettara à Marrakech au MAROC.

La collecte de ce matériau a été réalisée en période sèche de l'année au site de stockage de ce dernier en plein air. Trois échantillons ont été récupérés d'une pente de glissement au nord de la zone d'élimination. Le premier a été collecté à la surface et les deux autres à des profondeurs respectives de 0,5 m et 1 m.

Les prélèvements des trois différentes profondeurs sont mis dans des flacons en plastiques propres et conservés à l'abri de la lumière.

Au laboratoire, la cendre de pyrrhotite ainsi collectée a été séchée à l'étuve à $120^{\circ}C$, pour éliminer l'humidité, ensuite broyée, tamisée à 0.5mm et conservée pour être par la suite caractérisée et valorisée.

I.2 Argile

Selon l'inventaire des carrières d'octobre 2012, de la Direction des Affaires Administratives et Juridiques relevant du Ministère de l'Équipement et du Transport [1], Le Maroc dispose de 1885 carrières de différents types de matériaux dont 126 carrières renferment de l'argile. En ce qui concerne l'ex-Région de Fès-Boulmane, on y trouve 84 carrières dont 8 relatives au matériau argile. Parmi ces 8 carrières, seulement 2 carrières sont en activité et les 6 autres sont soit en situation d'arrêt d'exploitation soit abandonnées.

Tableau. 1 : La répartition des carrières d'argiles au niveau de l'ex-région de Fès-Boulmane [1].

Préfecture Province	Commune	Situation de la Carrière	Type de la Carrière	Coordonnés Lambert des limites de la carrière
Fès	Sidi Harazem	Ac	Per	X549500 Y392150
Moulay Yacoub	Ain Kansara	Ar	Per	X549500 Y390600
Moulay Yacoub	Ain Kansara	Ab	Per	X549500 Y392150
Moulay Yacoub	Sbaa Rouadi	Ac	Per	X519350 Y384370
Sefrou	Ain Chegag	Ar	Pro	X de 533 750
Sefrou	Ras Tabouda	Ar	Per	X de 555 200
Sefrou	Ras Tabouda	Ar	Per	X de 554 600 à 555 100 Y de 381
Sefrou	Ras Tabouda	Ar	Per	X de 554 079 Y de 381 892
Ac : en activité ; Ar : en arrêt ; Ab : abandonnée ; Per : permanente ; Pro : provisoire				

Dans le présent travail, pour élaborer les briques en terre cuite, l'argile jaune de la commune Sidi Hrazem a été choisie comme matrice de base pour les nouvelles briques. Cette argile est principalement utilisée dans le domaine de la poterie, plus précisément de l'atelier de poterie de « Dar 'amel » à la médina de Fès au MAROC.

Les coordonnées GPS d'où exactement le prélèvement de l'argile a été effectué sont les suivantes : 34.060576, -4.887109

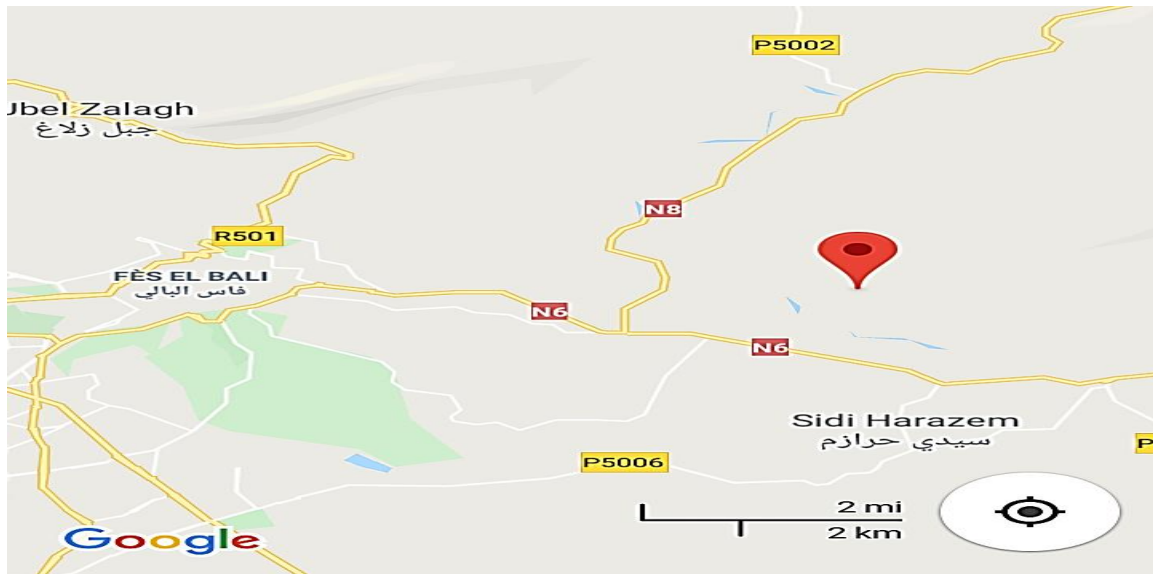


Figure. 1 : Localisation du prélèvement de l'argile jaune.

I.3 Sciure du bois de cèdre

Les essences forestières naturelles du Maroc couvrent une superficie de 9,5 millions Ha et la couverture des besoins du pays en bois d'œuvre et d'industrie est à hauteur de 30%, soit environ 600 000 m³/an [2]. Le cèdre constitue la principale ressource nationale de bois d'œuvre, sachant que la superficie de l'essence cèdre est de l'ordre de 133 604 Ha et que les principales cédraines sont situées dans les régions du Moyen Atlas et le Rif [3].

Selon M. Abdelmalek Bouteyine, Président de la Chambre d'Artisanat de la Région de Fès-Meknès : **"Notre pays est la première réserve mondiale de cet arbre. En plus, le cèdre, le chêne vert, le caroubier, le genévrier et le thuya constituent non seulement un patrimoine naturel, une réserve d'oxygène et un refuge de centaines d'espèces d'oiseaux migrateurs et d'animaux, mais aussi l'une sinon la principale source de revenus des régions où ils se trouvent"** le 26/10/2018. En effet, le bois Cèdre représente une vraie richesse pour le Maroc, il est utilisé depuis longtemps dans les intérieurs des palais et des médersas avant d'accéder aux grands espaces et les intérieurs des hôtels.[4]

La demande croissante en ce bois noble qui est le cèdre, d'une part, et le manque d'approvisionnement en ce bois, d'autre part, incitent les scientifiques à bien valoriser les déchets des ateliers de sciage et d'usinage de ce bois. Il s'agit essentiellement des déchets de scierie de la première transformation du bois : écorces, sciures, dosses...

Dans la présente étude, la sciure du bois de cèdre qui est un déchet solide organique a été utilisée comme additif dans la fabrication de briques à base d'argile et du déchet solide minéral qui est la cendre de pyrrhotite. Et ce, afin d'apporter une amélioration aux propriétés technologiques de ces briques. La sciure utilisée a été récupérée auprès du secteur artisanal au niveau de l'ancienne médina de Fès : fabrication de plafonds, portes, escaliers ainsi qu'autres objets artisanaux. Le bois de ces échantillons est originaire de la forêt du moyen atlas plus précisément de la région d'Azrou. C'est un bois qui possède une importante stabilité dimensionnelle avec

une densité de l'ordre de 600 kg/m³ et un retrait de 9%, chimiquement il est riche en cellulose (50%), Hémicellulose (12%), lignine (32%) et que 0.31% des cendres [3].

II. Méthodes de caractérisation des matières premières

Avant la fabrication des briques visées par la présente étude, les matières premières, cendre de pyrrhotite et argile, ont été caractérisées afin d'avoir une idée sur leurs propriétés physico-chimiques, minéralogiques, morphologiques et thermiques. Dans le cas de la cendre de pyrrhotite, déchet industriel qu'on cherche à valoriser, une caractérisation environnementale s'est avérée nécessaire afin de s'assurer de la possibilité d'utilisation de ce déchet en toute sécurité dans les matériaux de construction.

La figure 2 résume les méthodes utilisées pour la caractérisation de ces matières premières.

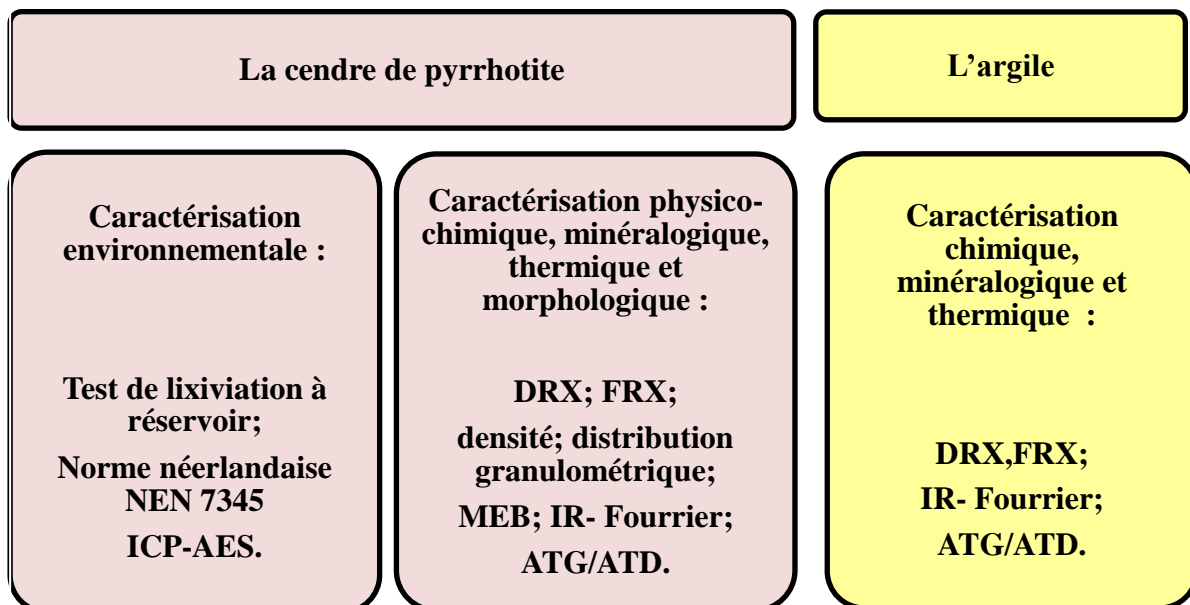


Figure. 2 : Résumé des caractérisations effectuées pour les matières premières

II.1 Essai de lixiviation de la cendre de pyrrhotite

II.1.1 Essai de lixiviation en cuve ou à réservoir

Les essais de lixiviation en cuve ont été réalisés au Laboratoire Procédés, Matériaux et Environnement (LPME) à la FST de Fès. Ils ont été effectués à température ambiante printanière, en utilisant de l'eau pure comme agent de lessivage. Trois briquettes 35*15*70 mm, vieillis pendant 28 jours, ont été placés chacune dans une cuve dans laquelle le lessivant a été rempli pour atteindre $V_L/V_S=3,00$.

Où V_L est le volume d'eau utilisée comme lessivant

V_S est le volume des briquettes subissant le test

Un volume de lixiviat a été prélevé et remplacé par le même volume de lessivant, de telle façon à avoir le même volume de lessivage V_L après chaque prélèvement. Au total 13 prélèvements ont été effectués sur une période de 91 jours et selon la cadence suivante :

- un prélèvement tous les 3 jours pendant les 21 premiers jours ; puis
- un prélèvement tous les 7 jours pendant les 14 jours suivants ; et enfin
- un prélèvement tous les 14 jours pendant 56 jours.

Afin de s'assurer de la fidélité des manipulations, ces tests ont été réalisés en parallèle sur trois blocs. Les résultats des analyses pris en considération sont alors la moyenne des trois essais. Il est à signaler que ces trois essais aboutissaient à des résultats très peu différents.

II.1.2 Analyse par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma- Atomic Emission Spectrometer)

Cette analyse a été utilisée pour la détermination des métaux lourds dans les lixiviats. Le principe de la technique réside dans l'atomisation et l'excitation des éléments contenus dans une solution à l'aide d'un plasma d'Argon. Lorsqu'un élément excité retrouve son état fondamental, il y a libération d'énergie sous forme de radiations électromagnétiques à des longueurs d'ondes qui sont propres à l'élément. L'intensité du rayonnement émis selon une longueur d'onde, correspondant à l'élément à doser, permet de déterminer sa concentration dans l'échantillon. La détermination des concentrations est faite grâce à un étalonnage. Les échantillons solides sont séchés et mis en solution par HNO_3 puis analysés par ICP-AES. Les résultats sont donnés en mg/L et sont compensés pour la dilution survenue lors de l'acidification avec une précision de 5%.

Appareil utilisé :

L'appareil utilisé est le spectromètre de la série 700 : ICP-AES 715 à visée Radial de type VARIAN.



Figure. 3 : Le spectromètre d'ICP-AES 715 de type VARIAN

Préparation des échantillons :

Les lixiviats issus des tests de lixiviation ont été filtrés, pour éliminer les particules et les plus grands colloïdes, à l'aide d'un filtre à membrane de 0,45 µm. Et après mesure du pH, ils ont été acidifiés à pH 0,9–1,1 avec une solution de HNO₃. Le Cr, le Zn, le Cd, le Pb et le Cu ont été analysés au moyen d'un ICP-AES, auquel un nébuliseur à ultrasons était attaché. Chaque lixiviat a été analysé au moins deux fois.

II.2 Caractérisation physico-chimique, minéralogique, thermique et morphologique des matières premières

II.2.1 Mesure du potentiel d'Hydrogène (pH) de la cendre de pyrrhotite

Le potentiel d'hydrogène est une mesure importante lorsque l'étude concerne les déchets et surtout de type miniers, car le pH influence les réactions chimiques ainsi que le pouvoir polluant.

Le pH est mesuré sur une lixiviation à l'eau avec un rapport de 10L/Kg de matière sèche : on mélange 25ml d'eau distillée avec 2,5g de la matière sèche du produit et on chauffe le mélange à l'aide d'un chauffage à reflux à une température de 100°C pendant une période importante entre 12 et 24h. Au bout de ce temps de contact, on filtre le mélange et on mesure le pH du filtrat.

II.2.2 Mesure de la densité de la cendre de pyrrhotite

Vu que la cendre de pyrrhotite est un déchet solide de nature minérale, on a utilisé une éprouvette graduée et un solvant dans lequel la cendre n'est pas soluble.

Protocole :

Une masse de 1g de cendre de pyrrhotite est ajoutée à un volume de 2ml de Pentane (solvant organique) dans une éprouvette. L'augmentation du volume permet de calculer la densité.

$$densité = \frac{masse}{volume déplacé}$$

II.2.3 Mesure de la distribution granulométrique de la cendre de pyrrhotite

C'est une mesure qui consiste en la détermination de la quantité et du pourcentage des particules présentes dans l'échantillon selon leurs tailles.

Dans un premier temps, les particules ont été séparées à l'aide d'une colonne de tamis. Ensuite, le diamètre médian des particules a été déterminé pour la fraction de particules présentant une taille inférieure à 60 µm.

Appareils utilisés :

La distribution granulométrique a été effectuée à l'institut Galicien de la Céramique, Université de Santiago de Compostela, Espagne, par les appareils de criblage DIGITAL FI-FTL0150 et FI-FTL0200.

Le diamètre médian des particules a été déterminé à l'aide de l'instrument SediGraph 5100. Cette technique n'était utilisée que pour la fraction de l'échantillon ayant une taille inférieure à 60 μm et résultant d'une séparation granulométrique réalisée au préalable par la colonne de tamis.



Figure. 4 : Le SediGraph5100 pour la détermination du diamètre moyen

Préparation de l'échantillon pour la détermination du rayon médian par SediGraph5100 :

L'échantillon utilisé dans ce cas est la fraction de tailles inférieures à 60 μm résultant d'une séparation granulométrique précédemment effectuée par colonne de tamis. Cet échantillon est mis en suspension dans un milieu aqueux à l'aide d'un dispersant commercial. Selon le type de matériau, le fabricant de l'équipement d'analyseur recommande à la fois le pourcentage de solides présents dans la solution et le type de dispersant à utiliser et sa teneur en Calgon (0,05% en poids de solution d'hexamétophosphate de sodium $\text{Na}_6\text{O}_{18}\text{P}_6$) avec une teneur 5% en solides. Le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant 4 heures. Une fois dispersé, il est placé dans le récipient de l'équipement de l'analyseur pour déterminer le rayon médian. Cette opération est effectuée à l'aide de l'appareil SediGraph5100.

II.2.4 Analyse des phases par Diffraction des Rayons X (DRX)

La méthode d'analyse minéralogique par diffraction des Rayons X (DRX) est utilisée généralement pour l'identification des différentes phases minérales cristallines contenues dans un échantillon solide. Cette technique est utilisée dans cette étude pour déterminer les phases cristallines présentes dans les matières premières ainsi que dans les briques cuites. Elle a pour principe de bombarder l'échantillon à analyser par faisceau de rayons X en parcourant un intervalle d'angle de réflexion 2θ , et à mesurer, au moyen d'un détecteur, l'intensité des Rayons

X diffractés à un angle précis. Les résultats de cette technique sont représentés sur des diffractogrammes où l'intensité de chaque pic est fonction de la position 2θ . En se basant sur la loi de Bragg, il est possible de déterminer les distances réticulaires de la même famille de plans cristallographiques d'un minéral donné. Cela est obtenu en effet en se basant sur la position des pics (angle 2θ) et la longueur d'onde du rayonnement incident.

Appareil utilisé :

Il s'agit d'un diffractomètre Siemens D500 de l'Institut Galicien de la Céramique, Université de Santiago de Compostela, Espagne, et le traitement des diffractogrammes a été réalisé au moyen du logiciel DIFFRAC 500 (siemens) en se basant sur une comparaison des phases cristallisées identifiées avec les fichiers de référence de la base de données. Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été réalisés dans la plage de 2θ entre 2° et 60° avec des conditions de fonctionnement de 40 kV et 50 mA.

Préparation de l'échantillon :

Des prises d'essais de l'échantillon à analyser sont séchées, broyées et tamisées pour avoir de fines particules avant d'être analysées par le diffractomètre des Rayons X.

II.2.5 Analyse de la composition chimique par Fluorescence des Rayons X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse chimique élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés : minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres... sous forme solide ou liquide. Elle permet l'analyse de tous les éléments chimiques avec des résultats précis et surtout reproductibles.

Les principaux éléments de nos échantillons ont été déterminés par fluorescence X et exprimés en pourcentage en poids d'oxydes.

Appareil utilisé dans le cas de la cendre de pyrrhotite:

- Le spectromètre à dispersion de longueur d'onde - Type Axios du Centre National de la Recherche Scientifique et Technique de Rabat, Maroc.

Appareil utilisé dans le cas de l'argile :

- UniQuant Thermo Fisher Scientific. Par la méthode X_UQ-He Département de la Chimie Inorganique, Cristallographie et minéralogie, Faculté des Sciences, Université de Malaga ;

Préparation des échantillons :

Des masses identiques de l'échantillon à analyser et de KBr sont mélangées à l'aide d'un mortier. Le mélange est ensuite versé dans un support en aluminium ce dernier est introduit dans la pastilleuse (figure. 5) pour faire des pastilles (figure 6) sous une pression de 200KN. Ces pastilles seront ensuite analysées par fluorescence X.

KBr est utilisé pour la production de pastilles à partir de poudre. Il facilite le broyage et permet une meilleure stabilité de la pastille compressée.



Figure. 5: Pastilleuse HERZOG

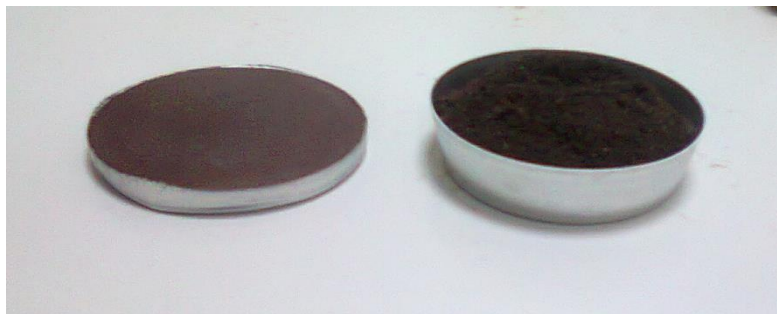


Figure. 6 : Préparation des pastilles de cendre de pyrrhotite dans des moules métalliques : avant compression (à droite) et après compression (à gauche)

II.2.6 Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

C'est une caractérisation minéralogique permettant d'analyser les types de liaisons intermoléculaires. Elle est complémentaire à la diffraction des Rayons X, pour l'étude des minéraux en connaissant les types de liaisons entre molécules. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

C'est la mesure de la diminution de l'intensité du rayonnement qui traverse un échantillon en fonction de la longueur d'onde.

La spectrométrie infrarouge principalement utilisée pour l'analyse qualitative d'une molécule en mettant en évidence la présence de liaisons entre les atomes (fonctions et groupements).

Appareil utilisé :

L'appareil utilisé est le spectromètre à transformée de Fourier JASCO 4000 à l'Institut Galicien de la Céramique, Université de Santiago de Compostela, Espagne, et les mesures sont effectuées dans la plage de nombres d'onde de 4000 à 400 cm^{-1} .

Préparation des échantillons :

Avant analyse de l'échantillon, ce dernier est broyé à une granulométrie fine (80 μm) et traité à 105°C pendant quelques heures pour éliminer l'humidité.

II.2.7 Analyse Thermique Différentielle et Thermogravimétrie

L'analyse thermique différentielle (ATD) est l'un des moyens les plus utilisés pour étudier les transformations thermiques d'un matériau, tout en mettant en évidence les phénomènes qui adviennent avec une variation d'énergie. Quant à l'analyse thermogravimétrique, elle permet de quantifier les pertes de masse occasionnées par le traitement thermique.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a pour principe de mesurer les variations de masse de l'échantillon lors du traitement thermique. Des changements de masse peuvent être détectés à cause de plusieurs phénomènes : de déshydratation (perte d'eau), de décomposition (carbonates), d'oxydation et de volatilisation de certains éléments.

L'ATG permet la quantification des proportions massiques perdues lors de la cuisson. Ces pertes sont indiquées par des pics à des températures bien définies dans le thermogramme de la dérivée de variation de masse (dTG). Les pics sont identifiés pour déterminer les phases minérales après interprétation des changements de masses enregistrés à des températures caractéristiques.

Appareil utilisé dans le cas de l'argile et de la cendre de pyrrhotite:

L'analyse thermique différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique (ATD/ATG) a été réalisée, à l'Institut Galicien de la Céramique de l'Université de Santiago de Compostelle en Espagne, à l'aide de la balance TA modèle STA-1640. Les diagrammes ATD et ATG sont obtenus simultanément dans des conditions expérimentales similaires. Les expériences ont été effectuées sous un débit de N_2 allant de 298 K à 1073 K avec une vitesse de chauffage de 5°C/min.

Appareil utilisé dans le cas du mélange (argile+ cendre de pyrrhotite+ la sciure du bois cèdre):

Le Dérivatograph Q 1500D à la vitesse de chauffe de 10°C/min sous atmosphère d'air a été utilisé pour l'analyse thermogravimétrique à l'Institut de Matériaux de Construction, Université Technique de Vilnius Gediminas, pour trois échantillons A, B et C.

Préparation des échantillons :

Tout d'abord, l'échantillon a subi un traitement thermique à 105°C pendant quelques heures, puis il est bien broyé pour avoir une poudre fine, cette dernière est placée dans un porte échantillon qui va être par la suite placé dans l'appareil.

II.2.8 Analyse morphologique par Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour compléter la caractérisation minéralogique. C'est une technique d'imagerie et d'analyse aussi quand elle est couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS : Energy Dispersive Spectroscopy) ou à dispersion de longueur d'onde (WDS: Wavelength Dispersive Spectroscopy). Elle est aussi utilisée pour évaluer la microstructure des pores ainsi que le degré de vitrification et de frittage dans les briques cuites.

La technique a pour principe le bombardement d'un échantillon solide avec un faisceau primaire d'électrons tout en balayant la surface de l'objet à analyser. L'interaction du faisceau d'électrons primaires avec la surface de ce dernier résulte en l'émission de plusieurs types de signaux qui sont par la suite détectés et analysés. Les principaux signaux émis sont sous forme de :

Électrons rétrodiffusés : ce sont des électrons primaires réfléchis par la matière (interaction quasi-élastique). Ils génèrent essentiellement un contraste basé sur la composition chimique (numéro atomique moyen de la zone analysée).

Électrons secondaires : ce sont les électrons des atomes de l'échantillon excités par le faisceau primaire et arrachés par ionisation, et qui vont générer un contraste surtout basé sur la topographie de la zone analysée (microstructure).

Photons X : ils sont émis suite à l'excitation des couches électroniques profondes des atomes de l'échantillon, suivis par une des excitations radiative ; ces photons sont exploités par la micro-analyse, le plus souvent en spectroscopie à dispersion d'énergie.

Appareil utilisé :

L'analyse par microscopie électronique à balayage a été réalisée dans le cas de la cendre de pyrrhotite et de l'argile à l'aide de l'équipement du Centre d'Innovation de l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah à Fès, Maroc. Il s'agit du microscope SEM Hitch S-2500 - fonctionnant avec une tension d'accélération de 16kv.

Préparation des échantillons :

A l'aide d'une pastilleuse à pompe hydraulique, on réalise des pastilles sous une pression de 8 tonnes, ces pastilles font l'objet d'une calcination à 900°C pendant 2h avant d'être analysées par le MEB.

III. Technique de fabrication des briques à base d'argile et de déchet au laboratoire

L'élaboration des briques en terre cuite se fait généralement selon le processus illustré sur la figure 7.

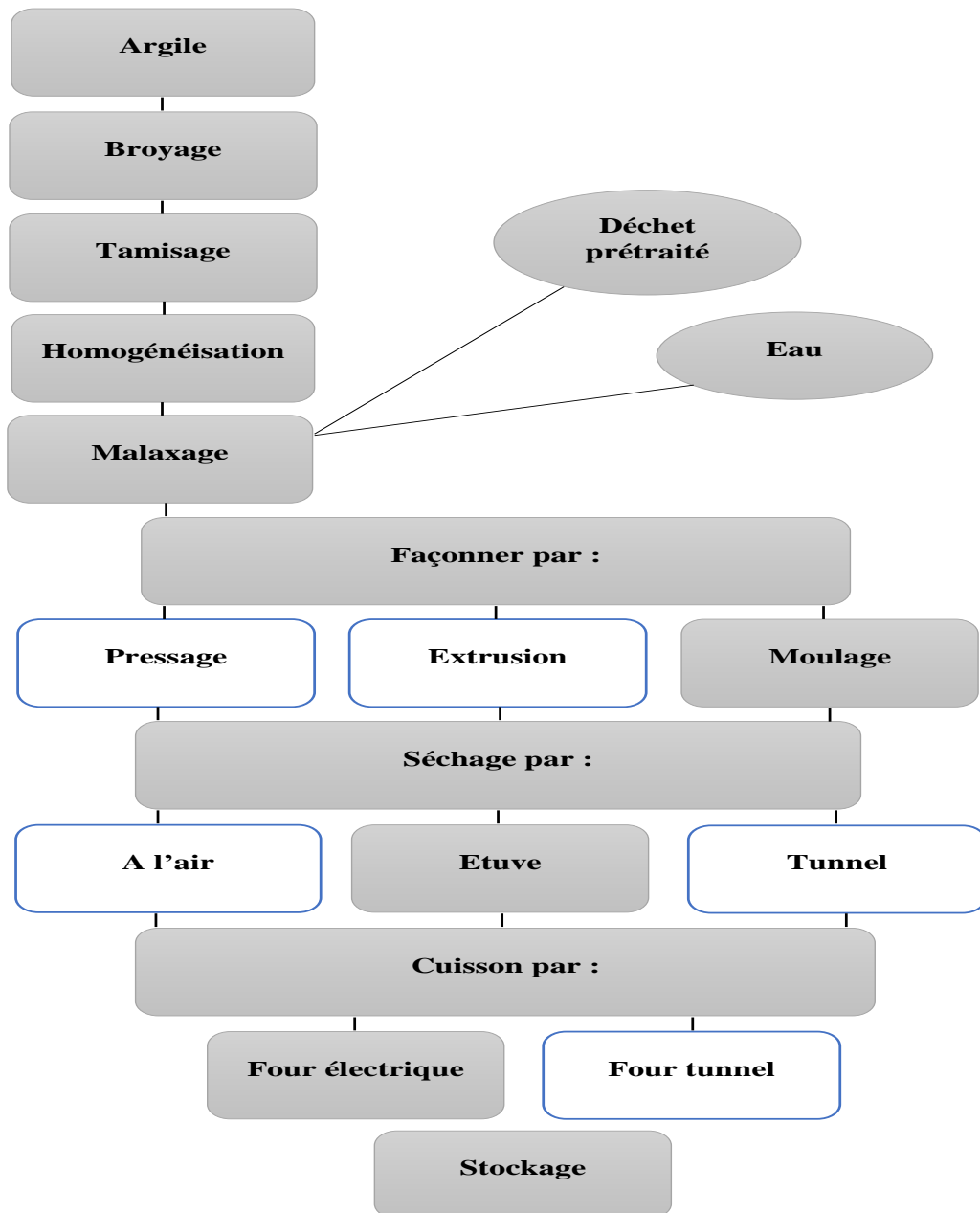


Figure. 7: Processus de fabrication des briques en général, les étapes en gris sont celles adoptées pour élaborer les briques dans le présent travail.

Après broyage et tamisage de toutes les matières premières, les briques ont été fabriquées à l'échelle du laboratoire selon les étapes suivantes :

→ **la préparation de la pâte :**

Les matières premières sont mélangées selon les proportions désirées avec de l'eau distillée (eau de gâchage) jusqu'à obtention d'une pâte à peine malléable. À l'aide de l'huile de paraffine, la pâte est rassemblée. Elle est ensuite laissée reposer dans le dessiccateur pendant 24h.

→ **le façonnage :**

La confection des briques est réalisée à l'aide d'un moule métallique et en utilisant le compactage manuel. Les briques à base d'argile et de cendre de pyrrhotite fabriquées au laboratoire Procédés, Matériaux et Environnement (LPME), ont les dimensions suivantes : 35mm x 70 mm x 15 mm ;

Tandis que les briques à base d'argile, cendre et sciure de bois qui sont réalisées et étudiées au Laboratoire des Matériaux Composites à Vilnius, ont les dimensions suivantes : 30 mm x 30mm x 20 mm.

→ **le séchage :**

Les briques ainsi fabriquées sont laissées sécher, d'abord à température ambiante, jusqu'à stabilisation du retrait et du poids, ensuite à 105°C [5] à l'étuve pendant 24h.

→ **la cuisson :**

Le traitement thermique est réalisé au four électrique selon deux programmes de cuisson :

Le programme de cuisson adopté pour les briques à base d'argile et de cendre de pyrrhotite confectionnées au sein de laboratoire Procédés, Matériaux et Environnement (LPME) à la FST, est basé sur l'étude de la Dilatation et de l'Analyse ATD/ATG selon [6]. Ce programme est bien détaillé dans le chapitre IV.

Pour les briques à base d'argile, de la cendre de pyrrhotite et de la sciure de bois élaborées au sein de l'Institut des matériaux de construction à Vilnius, on a opté le programme standard professionnel propre à cet institut avec une durée totale du traitement de l'ordre de 30 heures.

Enfin après avoir séché et traité thermiquement les briques confectionnées, ces dernières ont fait l'objet d'une succession de caractérisation : minéralogique, morphologique, physique, mécanique et thermique.

IV. Méthodes de caractérisation des briques à base d'argile et de déchets

Une fois élaborées et traitées thermiquement, les briques ont subi une succession d'analyses physiques, thermiques et minéralogiques. Afin de gagner du temps et d'éviter tout gaspillage des échantillons, ces analyses ont été réalisées selon l'enchaînement suivant :

Dans un premier temps, les mesures de la perte du poids et du retrait ont été réalisées pour toutes les briques. Certaines de ces briques ont ensuite fait l'objet des mesures de la porosité, de la densité et de la capacité d'absorption d'eau. Et d'autres, ont subi les tests de la résistance mécanique (compression/ flexion). Après ces derniers tests, une partie des morceaux des briques cassées a fait l'objet de l'analyse minéralogique par microscope électronique à balayage MEB, et l'autre partie a été broyée pour pouvoir réaliser l'analyse par Diffraction des Rayons X.

Quant à la mesure de la dilatation, elle a surtout concerné des briques n'ayant subi aucun prétraitement thermiques ou autres mesures à part la stabilisation du poids et du retrait à 105°C.

IV.1 Méthodes de caractérisation physique et mécanique des briques

IV.1.1 Mesure de la perte de poids

Cette mesure a été effectuée à l'aide d'une balance électrique après chaque traitement thermique des briques confectionnées. Le calcul de cette mesure est comme suit :

$$\frac{dm}{m_0} = \frac{m_0 - m}{m_0} * 100$$

dm/m_0 : perte en poids (%) ;

m_0 : masse avant traitement thermique (g) ;

m : masse après traitement thermique (g).

IV.1.2 Mesure du retrait / expansion

Le retrait / l'expansion a été mesuré après chaque traitement thermique, à l'aide d'un pied à coulisse marque Mahr avec afficheur digital (Figure. 8). Le retrait/ L'expansion est calculé (e) selon la relation suivante :

$$\frac{dL}{L_0} = \frac{L_0 - L}{L_0} * 100$$

dL/L_0 : le retrait / expansion (%) ;

L_0 : longueur avant traitement thermique (mm) ;

L : longueur après traitement thermique (mm).

Une valeur négative de dL/L_0 signifie un retrait, tandis qu'une valeur positive signifie une expansion. Pour chaque lot, les changements de volume minimum, maximum et moyen de trois spécimens ont été pris en considération. Pour tous les échantillons mesurés, seul le retrait a été observé.



Figure. 8 : Exemple de mesure du retrait/expansion des briques après traitement thermique.

IV.1.3 Dilatation

Presque sans exception, le volume d'une substance change de façon réversible pendant le chauffage et le refroidissement. La dilatation permet de suivre au cours d'un cycle thermique la variation de la longueur d'un corps céramique en fonction de la température et / ou du temps (variation conjointe de la température et du temps ou à température stable pendant un certain temps). Les dilatomètres permettent de fonctionner dans différentes gammes de températures et d'effectuer différentes rampes de chauffage afin d'ajuster l'expérience à une situation réelle.

C'est un critère qui témoigne le pouvoir réfractaire des briques, sachant qu'une brique réfractaire est celle qui conserve ses propriétés mécaniques à très haute température.

Cette mesure a été étudiée par le dilatomètre DIL 402 Expeditis, dans la plage de température allant de 25°C à 1000°C, avec une vitesse de 3.0 (C°/min), à l'institut Galicien de la Céramique, Université de Santiago de Compostelle, Espagne.

IV.1.4 Porosité et densité apparente

La porosité est un facteur important qui influe sur les propriétés et la qualité des matériaux en terre cuite. C'est le rapport du volume vide au volume total. On peut aussi la définir comme étant le volume de vide par unité de volume apparent, c'est une caractéristique qui influence les propriétés mécaniques des briques.

La densité apparente est le rapport de la quantité de matière (m) exprimée en grammes, par le volume occupé (V) exprimé en cm^3 . Elle diffère de la « densité réelle » d'un corps car on considère non pas une quantité de matière compacte, mais un mélange de produit et de «vide».

Ces deux paramètres, porosité et densité, ont été déterminés à l'aide des appareils cités ci-dessous.

Appareil utilisé dans le cas des briques d'argile contenant la cendre de pyrrhotite:

La mesure a été réalisée pour les briques à base d'argile et cendre de pyrrhotite au département de la Chimie Inorganique, Cristallographie et minéralogie, Faculté de la science, Université de Malaga ; par le porosimètre à mercure à l'aide de la série Micromeritics Auto Pore IV 9500.

Appareil utilisé dans le cas des briques d'argile contenant la cendre de pyrrhotite et la sciure de bois :

L'évaluation de la porosité ouverte totale des briques à base d'argile et différents pourcentages de cendre et de sciure du bois, a été réalisée à l'aide de la méthode de saturation sous vide [7] au sein de l'institut de matériaux de construction, université technique de Vilnius Gediminas. Cette méthode (figure. 9) permet aussi le calcul de la densité selon les formules suivantes;

$$d = \frac{M_0}{M_2 - M_1}$$

$$W_r = \frac{M_2 - M_0}{M_2 - M_1}$$

d: densité; W_r : porosité totale (%); M_0 : masse initiale de l'échantillon (g); M_1 : la masse émergée (dans l'eau) (g); M_2 : la masse imbibée (dans l'air) (g).



Figure. 9 : Montage de la méthode de saturation sous vide

Préparation des échantillons :

Trois échantillons pour chaque composition des briques sont placés dans un dessiccateur relié à une pompe qui crée le vide et évacue l'eau; cette analyse a duré 140 min. En effet, les échantillons ont été placés dans le dessiccateur pendant 60 min sous vide à l'aide d'une pompe

sous une pression de 0,9 kgf / cm², puis le dessiccateur est rempli d'eau et d'air et les échantillons sont laissés dans ces conditions pendant 20 min. Ensuite, de l'eau a été injectée tout en créant du vide, ces conditions ont été maintenues pour 20 min. Ce cycle eau-air / eau-vide est répété deux fois. Enfin, le vide est éliminé et les échantillons sont laissés 24 heures dans le dessiccateur, puis pesés dans l'eau et dans l'air.

IV.1.5 Absorption d'eau

La capacité d'absorption d'eau des briques a été mesurée selon un protocole dérivant d'un protocole expérimental développé par le RILEM (Réunion Internationale des Laboratoires D'Essais et de Recherches sur les Matériaux et les Constructions) [8] et aussi selon la méthode de saturation sous vide selon les normes BS EN 772-21:2011 [9] NF P 13-305 [10]. Le protocole utilisé est le suivant :

Après séchage jusqu'à stabilisation du poids, les briques ont été laissées immerger pendant 24 h ± 0,5 h. Puis, elles ont été enlevées du réservoir tout en retirant l'eau de leurs surfaces à l'aide d'un chiffon humide ou d'une éponge. Ensuite, les échantillons ont été pesés.

Ms est la masse de l'échantillon après séchage (g);

Mt est la masse de l'échantillon après trempage (g);

Ws est le taux d'absorption d'eau de l'échantillon (%).

$$W_s = \frac{M_t - M_s}{M_s} * 100$$

IV.1.6 Résistance à la flexion sur trois points

L'essai de la résistance à la flexion sur trois points (figure. 10) est un essai très répandu pour caractériser les matériaux céramiques. Le principe de l'essai est de poser l'éprouvette sur deux appuis ponctuels séparés par une distance connue (l en mm) et d'appliquer une pression par le troisième appui qui est posé au-dessus de l'éprouvette.

La formule utilisée pour calculer la résistance à la flexion est la suivante :

$$R_f = \frac{1,5 * F_f * l}{b^3} (MPa)$$

Rf = La résistance en flexion en MPa ;

b = Le côté de la section carrée du prisme en mm ;

Ff = la charge à la rupture appliquée au centre du prisme en N ;

l = La distance entre les appuis en mm.

Appareil utilisé :

L'essai de la flexion a été effectué à l'aide de l'appareil DELTALAB-DN machine d'essai série EM550 au laboratoire du Génie Mécanique, FST, Fès, Maroc.



Figure. 10 : Essai de la résistance à la flexion sur trois points

IV.1.7 Résistance à la compression

Comme la résistance à la flexion, la résistance à la compression permet aussi d'évaluer la possibilité d'utiliser un matériau dans le domaine de la construction.

La formule utilisée pour calculer la résistance à la compression est la suivante:

$$R_c = \frac{F}{S} \text{ (MPa)}$$

R_c = La résistance en compression en MPa ; F = La force à la rupture en Newton ; S = La surface de compression en mm^2 .

Appareil utilisé :

L'essai de compression a été réalisé au moyen d'une presse mécanique de type « universelle HOUNSFIELD type H10KS » à l'Institut des Matériaux de Construction, Université Technique de Vilnius Gediminas, comme le montre la figure 11.

Les éprouvettes sont posées et centrées sur le plateau de cette machine. Elles sont de diamètre de 27 mm et de hauteur de 30 mm. Les normes n'ont pas été respectées pour ces essais, qui imposent une hauteur minimale correspondant à deux fois la valeur du diamètre. En effet, le choix de la faible hauteur des échantillons a été fait pour minimiser les défauts internes dus à la fabrication artisanale des éprouvettes. L'utilité des essais mécaniques est de pouvoir comparer les résultats et de voir l'influence des additifs sur les propriétés mécaniques.

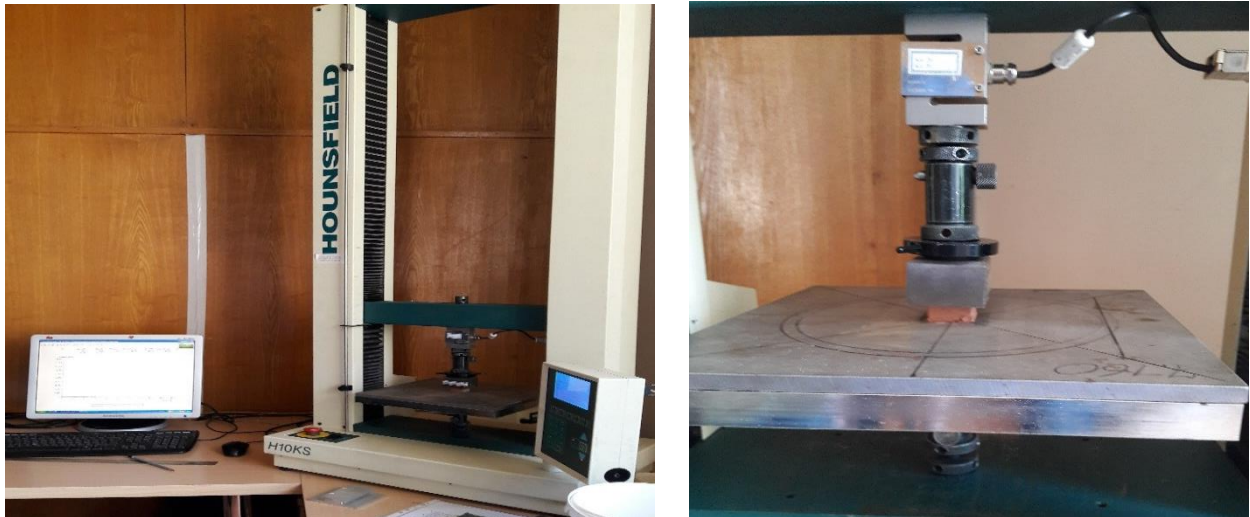


Figure. 11 : Essai de la résistance à la compression

IV.2 Méthodes de caractérisation minéralogique et morphologique des briques

IV.2.1 Analyse des phases par Diffraction des Rayons X (DRX)

L'identification des phases présentes dans les briques confectionnées a été réalisée à l'aide de l'analyse par diffraction des Rayons X déjà évoquée au paragraphe **II.2.4**.

L'équipement utilisé est le même que celui déjà utilisé pour la caractérisation des matières premières : l'argile et la cendre de pyrrhotite.

IV.2.2 Analyse morphologique par Microscopie Electronique à Balayage

Cette analyse est détaillée dans le paragraphe **II.2.8**. Elle a été utilisée aussi bien pour l'argile, la cendre de pyrrhotite que pour les briques à base d'argile et de déchets.

Appareil utilisé dans le cas des briques à base d'argile et contenant la cendre de pyrrhotite:

Il s'agit du même appareil utilisé lors de l'étude de la morphologie de la cendre de pyrrhotite et de l'argile (paragraphe **II.2.8**). L'analyse est réalisée sur des morceaux de briques à base d'argile contenant de la cendre de pyrrhotite à différents pourcentage.

Appareil utilisé dans le cas des briques à base d'argile et contenant à la fois la cendre de pyrrhotite et la sciure de bois:

Le microscope JEOL-SEM 7600F à l'institut de matériaux de construction, université technique de Vilnius Gediminas, a été utilisé pour analyser les briques à base d'argile, de cendre de pyrrhotite et de sciure de bois,

Préparation des échantillons :

Pour ce deuxième appareil, la surface des échantillons a été métallisée - pour les rendre conducteurs - par un flux d'Or vue la facilité de ce métal à émettre des électrons secondaires ce qui engendre des captures d'images très claire et nette.

Références

- [1] Ministère de l'équipement et du Transport, "inventaire des carrières," 2012.
- [2] M. M. Rihani and khadija chedad et rachida Herrar, "Design and Application of an Innovative Composting Unit for the Effective Treatment of Sludge and other Biodegradable Organic Waste in Morocco," *composting MOROCOMP*, no. Juin, p. 11, 2006.
- [3] A. Fidah, "Etude de la durabilité naturelle des bois de CEDRUS ATLANTICA (MANETTI) et de TETRACLINIS ARTICULATA (VAHL) MASTERS et évaluation de la bioactivité de leurs huiles essentielles sur les champignons BASIDIOMYCETES LIGNIVORES," Faculté des Sciences de Rabat, 2016.
- [4] M. Idrissi, "INDUSTRIE DU BOIS. LA FILIÈRE SE RELANCE," *economie*, 2018. [Online]. Available: <https://www.leseco.ma/economie/71063-industrie-du-bois-la-filiere-se-relance.html>.
- [5] I. Standard, "Hygrothermal performance of building materials and products - Determination of moisture content by drying at elevated temperature (ISO 12570 : 2000)," 2018.
- [6] A. Abbad. et M. R. A. Lahsini , J. Bentama, "Caractérisation physico-chimique et étude du frittage d'une argile destinée à l'élaboration de membranes de filtration tangentielle," *J Chim Phys*, vol. 95, no. May, pp. 1001–1019, 1998.
- [7] William D. Hoff, C Hall, *water transport in brick, stone and concrete*. LONDON: Taylor and Francis, 2002.
- [8] P. Bachtold, P. Bachtold, and D. Rapport, "Pour l' élaboration d' un manuel de construction To cite this version : HAL Id : hal-01894376," 2018.
- [9] K. B. of Standards, "Determination of water absorption of clay and calcium silicate masonry units by cold-water absorption," *Masonry units — Methods of test*, vol. Part 11, 2019.
- [10] Y. Millogo, M. Hajjaji, and R. Ouedraogo, "Microstructure and physical properties of lime-clayey adobe bricks," *Construction and Building Materials*, vol. 22, no. 12, pp. 2386–2392, 2008.

Chapitre III : Etude physico-chimique et essai de lixiviation de la cendre de pyrrhotite

Ce chapitre a fait l'objet de deux articles communiqués oralement et publiés :

- 2'JP2E, Taza, Maroc “**Physicochemical characterization of an industrial waste: A case study of the pyrrhotite ash from south west of Morocco.**” JMES, 2017 Volume 8, Issue 8, Page 2704-2721
- IMST , RIGA, Lettonie “**Environmental study and valorization of an ashy waste: case of pyrrhotite ash**” IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 660 (2019) 012075 doi:10.1088/1757-899X/660/1/012075

Liste des figures et tableaux :

Figure. 1: Distribution de la taille des grains de la CP

Figure. 2: Distribution granulométrique cumulée de la cendre de pyrrhotite (fraction inférieure à 60 μm)

Figure. 3: Le taux de solubilité en fonction du pH

Figure. 4: La morphologie de la CP analysée par le MEB

Figure. 5: Diffractogramme X de la cendre de pyrrhotite

Figure. 6: Spectre infrarouge à transformée de Fourier de la cendre de pyrrhotite

Figure. 7: L'analyse ATD/ATG de la CP

Figure. 8: Classification du déchet CP selon ε_i ($\Sigma\text{mg}/\text{m}^2$)

Figure. 9: Concentration en métaux lourds dans le lixiviat de la cendre de pyrrhotite (mg / l)

(a) teneur en Cd; (b) teneur en Cr; (c) teneur en Pb; (d) teneur en Zn ; (e) teneur en Cu.

Figure. 10: pH de lixiviat en fonction du temps de contact cendre de pyrrhotite-eau.

Tableau. 1: Paramètres physique et hydrodynamiques de la cendre de pyrrhotite

Tableau. 2: Distribution granulométriques

Tableau. 3: Taux de solubilité de la CP dans divers acides de concentration 2M

Tableau. 4: Analyse chimique par la FRX de la CP

Tableau. 5: Principales bandes d'absorption de cendres de pyrrhotine

Tableau. 6: NEN 7345:94 résultats de ε_i ($\Sigma \text{mg}/\text{m}^2$)

I. Introduction

La cendre de pyrrhotite est un déchet solide industriel contenant une concentration élevée d'hématite Fe_2O_3 et des traces d'autres oxydes [1, 2]. Selon la classification du Catalogue Européen des Déchets (EWC), évoquée au paragraphe I.2 du chapitre "Etude bibliographique", ce déchet pourrait être considéré comme appartenant au groupe EWC 10. Et comme déjà signalé, il existe un manque d'information concernant ce déchet dans la littérature. Aucune étude scientifique n'est publiée, ni sur la caractérisation de la cendre de pyrrhotite ni sur son impact sur l'environnement. L'objectif du présent travail est donc d'étudier, dans un premier temps, les caractéristiques physico-chimiques, minéralogiques et morphologiques de la cendre de pyrrhotite. Et dans un deuxième temps, d'évaluer l'impact de ce déchet sur l'environnement de manière à pouvoir générer des informations pertinentes, afin de pouvoir suggérer l'utilisation de la cendre de pyrrhotite comme substituants potentiels dans certaines industries.

II. Matériels et méthodes

II.1 Matériels

Des échantillons de cendre de pyrrhotite ont été prélevés dans sa zone d'élimination située au sud-ouest du Maroc. Il s'agit de la seule zone d'élimination des résidus de pyrrhotite grillé entre 1964 et 1982.

Comme mentionné précédemment dans le chapitre II au paragraphe **I.1**, trois échantillons ont été récupérés d'une pente de glissement au nord de ladite zone. Le premier a été collecté à la surface et les deux autres à des profondeurs respectives de 0,5 m et 1 m.

La cendre de pyrrhotite est une poudre de déchets solides composée de grains fins et grossiers sans odeur à la température ambiante. Les échantillons collectés ont été stockés dans des flacons en plastique.

II.2 Analyse physique et hydrodynamique

- La détermination de la teneur moyenne en humidité consiste à peser les échantillons avant et après séchage à 120°C . La perte de poids permet de calculer la moyenne de la teneur en humidité;
- Pour mesurer la moyenne de la perte au feu, les échantillons ont été broyés en fines particules de petite taille, de l'ordre du micromètre, puis calcinés à 1000°C pendant 6 heures.

Pour déterminer la teneur en humidité et la perte au feu, un four de type Wise Therm a été utilisé;

- La moyenne du potentiel en hydrogène de la cendre de pyrrhotite a été mesurée sur une lixiviation à l'eau avec un rapport de 10 L / kg de matière sèche. Les mélanges ont été

chauffés au reflux à 100°C pendant 16 heures. Ensuite, les mélanges ont été filtrés et le pH des filtrats a été mesuré [3, 4].

- La solubilité de la cendre a été testée dans divers acides minéraux de concentration 2M, en utilisant le chauffage à reflux sous agitation magnétique pendant 2 heures à 100°C.

Les analyses susmentionnées ont été effectuées au laboratoire Procédés, Matériaux et Environnement (LPME) de l'Université de Sidi Mohamed Ben Abdellah de Fès;

- La distribution granulométrique a été effectuée par les appareils de criblage DIGITAL FI-FTL0150 et FI-FTL0200. Pour réaliser cette analyse, l'échantillon a été broyé avec un rouleau en bois. Le diamètre médian des particules a été déterminé à l'aide de l'instrument SediGraph 5100. Cette technique a été utilisée pour la fraction de cendres de taille inférieure à 60µm et résultant d'une séparation granulométrique préalable réalisée par colonne de tamis.
- La densité a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre à coiffe capillaire.

Ces deux dernières analyses ont été effectuées à l'Institut galicien de la céramique de l'Université de Saint-Jacques-de-Compostelle (Espagne).

II.3 Caractérisation chimique, minéralogique et morphologique

- L'identification des phases minéralogiques a été réalisée par diffraction des rayons X à l'aide du Diffractomètre Siemens D500. Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été réalisés dans la plage de 20 entre 2° et 60° avec des conditions de fonctionnement de 40 kV et 50 mA;
- La présence de groupes fonctionnels sur la cendre de pyrrhotite a été étudiée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (spectromètre à transformée de Fourier JASCO 4000) dans une plage de nombres d'onde de 4000 à 400 cm⁻¹;
- L'analyse thermogravimétrique (ATD/ATG) a été réalisée avec un modèle de balance ST Instruments STA-1640. Il permet d'obtenir simultanément des diagrammes ATD et ATG dans des conditions expérimentales similaires. Les expériences ont été effectuées sous un débit de N₂ allant de 298 K à 1073 K à une vitesse de chauffage de 5 ° C/min;

Ces trois analyses ont été effectuées à l'Institut galicien de la céramique de l'Université de Saint-Jacques-de-Compostelle, en Espagne.

- Les caractéristiques morphologiques ont été déterminées pour une pastille calcinée de cendre de pyrrhotite à 900°C par microscopie électronique à balayage (MEB). Cela a été réalisé avec le microscope SEM-Hitch S-2500 - fonctionnant avec une tension d'accélération de 16 kV - au Centre d'innovation de l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah de Fès, au Maroc;
- L'analyse des éléments majeurs et mineurs a été réalisée à l'aide de la fluorescence X. L'équipement utilisé était le spectromètre à dispersion de longueur d'onde - Type Axios du Centre National de la Recherche Scientifique et Technique de Rabat, au Maroc.

II.4 Essai de lixiviation de la cendre de pyrrhotite [5]

Les méthodes adoptées pour aborder l'étude de l'essai de lixiviation de la cendre de pyrrhotite a consisté en la succession des quatre étapes suivantes :

- Réalisation de l'essai de lixiviation de la cendre selon la norme NEN-7345 [6–9]. Le protocole suivi est déjà décrit au paragraphe II.1.1 du chapitre "Matériaux et techniques expérimentales" ;
- Analyse quantitative des éluats prélevés par ICP ;
- Détermination de la valeur de lixiviation cumulée ;
- Classification du déchet analysé : Essai en cuve pour identifier les catégories de déchets selon 7345: 94 [10, 11].

L'essai selon la norme NEN-7345:94 (tank test) permet d'identifier la catégorie des déchets. Pour cela certains paramètres doivent être déterminés après analyse par ICP des lixiviats. Il s'agit de :

- ✓ La mesure de lessivage par fraction selon les formules suivantes :

$$Ei = \frac{Ci \cdot V}{f \cdot A} \left(\frac{mg}{m^2} \right) \quad (\text{équation 1})$$

Où C_i est la concentration du composant dans la fraction i ($\mu\text{m} / \text{l}$),

V est le volume de l'éluat en l;

A est la surface de l'éprouvette en m^2 ;

f est un facteur de conversion: 1000 ($\mu\text{g} / \text{mg}$).

- ✓ La valeur de lixiviation cumulée (εi) calculée par l'équation 2 pour chaque composant :

$$\varepsilon i = \sum_{i=1}^n Ei \text{ for } n = 1 \text{ to } N \quad (\text{équation 2})$$

Où N est le nombre de périodes ($N = 13$ pour ce test).

Les matériaux sont ensuite classés en fonction de la valeur de lixiviation cumulée (εi). Cette valeur est comparée avec les constantes U_1 et U_2 données par la norme NEN 7345:94. La figure 1 illustre la classification des déchets tout en considérant le positionnement de la valeur de lixiviation cumulée (εi) par rapport à ces constantes.

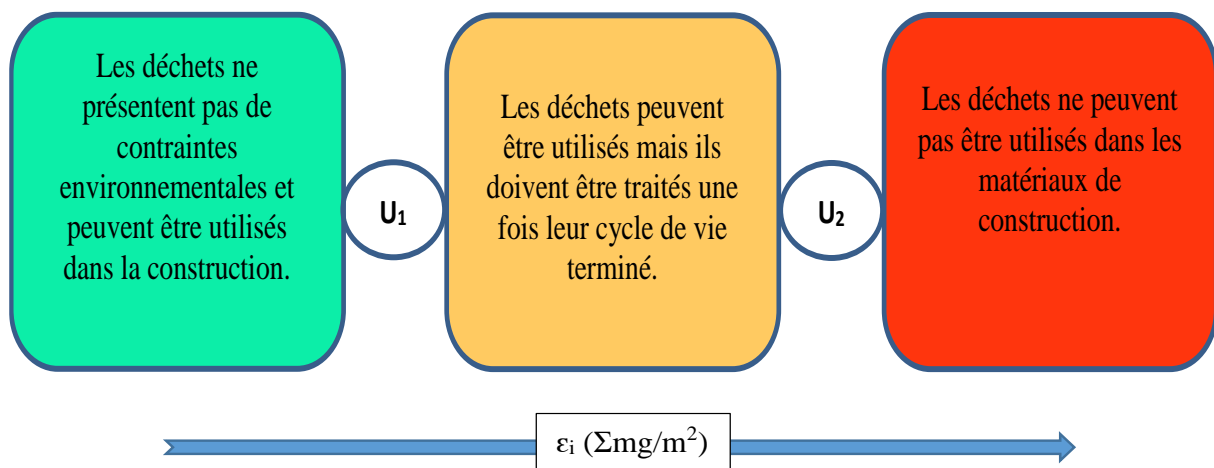


Figure. 1 : Classification des déchets selon $\epsilon_i (\Sigma\text{mg/m}^2)$

III. Résultats et discussion

III.1 Analyse physique et hydrodynamique

Le tableau 1 récapitule les valeurs moyennes des paramètres physiques et hydrodynamiques

Tableau. 1: paramètres physique et hydrodynamiques de la cendre de pyrrhotite

paramètre	H%	L.O.I %	pH	D
valeur	3,4	3,7 %	2,92	4,33

Avec: H: teneur en humidité; L.O.I: perte au feu à 1000 ° C; D: densité.

Les résultats montrent que la densité de la cendre de pyrrhotite est d'environ 4,33. Elle est aussi faiblement hygroscopique et présente une faible perte au feu. Cette perte peut être principalement causée par la présence d'éléments tels que le carbone et le soufre qui ne sont pas brûlés au cours du processus conduisant à ce déchet [12].

Par ailleurs, ces paramètres physiques et hydrodynamiques présentent une très faible variation avec la profondeur de collecte des échantillons. Les résultats présentés dans la suite de ce travail sont relatifs à l'échantillon extrait à la profondeur 0,5m.

III.1.1 Répartition granulométrique

La distribution granulométrique a été déterminée pour la cendre sèche en utilisant une colonne à tamis vibrants. Les résultats sont présentés sur la figure 2. La granulométrie de la cendre est continue et contient des fractions de grains ayant un diamètre compris entre 1 μm et 125 μm . Et il est bien connu que le mélange de différentes fractions donne généralement un matériau compact car les particules relativement petites peuvent se loger dans les interstices entre les plus grandes. Ainsi, le matériau remplit le volume de manière plus compacte [13].

Tableau. 2 : distribution granulométriques

diamètre des particules (μm)	>125	125-60	60-20	20-10	10-5	5-2	2-1	<1
poids %	5	0,4	4,3	50,3	16,8	12,5	2,3	8,4

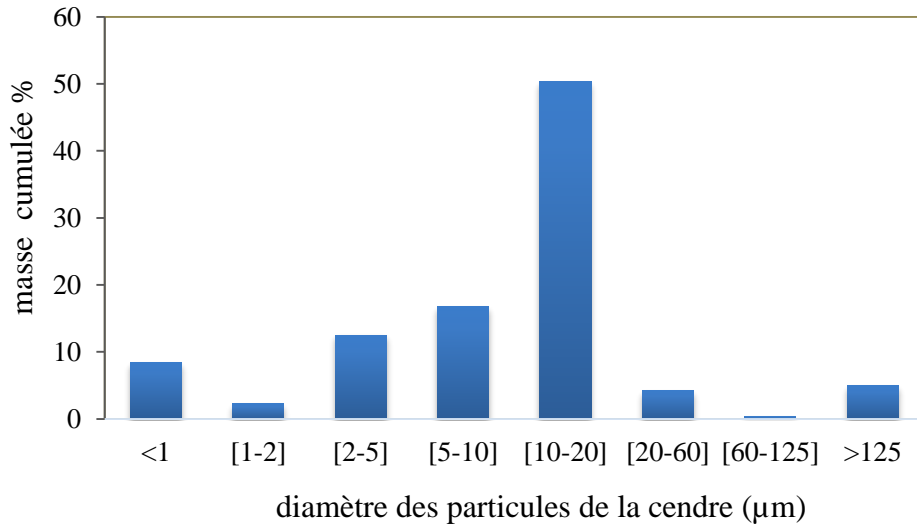


Figure. 2 : Distribution de la taille des grains de la cendre de pyrrhotite

La fraction de cendre dont le diamètre est inférieur à 60 μm a été analysée par l'instrument SediGraph 5100 et les résultats montrent que le diamètre médian ($D_{0,5}$) est de 11 μm (figure.3).

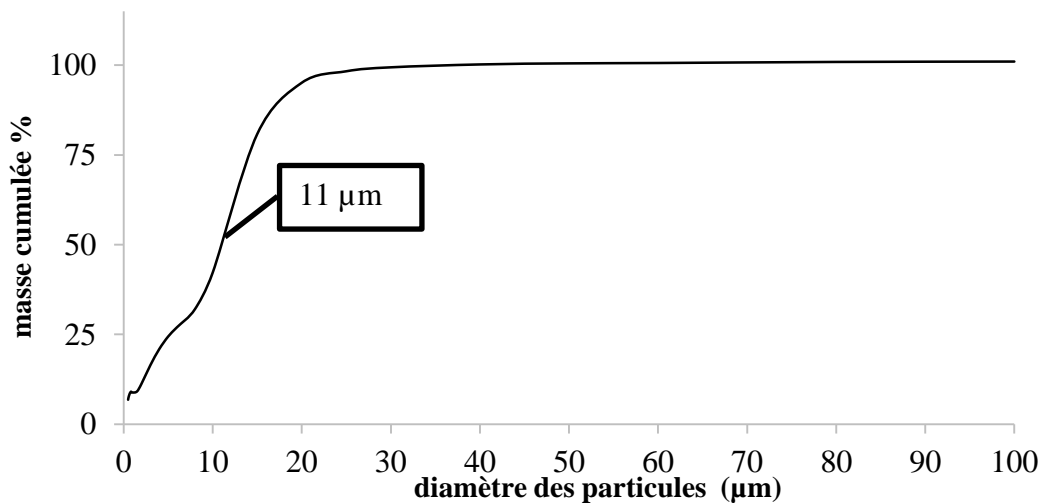


Figure. 3 : Distribution granulométrique cumulée de la cendre de pyrrhotite (fraction inférieure à 60 μm)

III.1.2 La solubilité de la cendre de pyrrhotite

Le taux de solubilité de la cendre de pyrrhotite dans divers acides a été déterminé au moyen de la relation suivante :

$$\frac{W_i - W_f}{W_i} * 100$$

w_i: est le poids initial de la cendre ;

w_f: est le poids final de la cendre ;

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3. La cendre est plus soluble dans l'acide chlorhydrique que les autres acides.

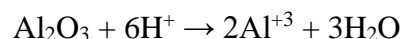
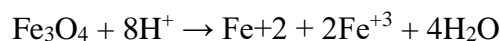
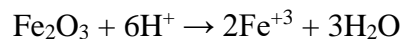
Tableau. 3: Taux de solubilité de la cendre de pyrrhotite dans divers acides de concentration 2M

Acide	HNO ₃	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	HCl
Taux de solubilité	40%	54%	60%	64%

Le taux de solubilité à 100% a été obtenu pour l'acide chlorhydrique (HCl) à une concentration de 8 M selon le protocole suivant :

Une masse de 0,5 g de cendre de pyrrhotite a été mélangée avec 100 ml de HCl (8 M). Le mélange est maintenu pendant 24 heures à ébullition dans un montage à reflux à 120°C avec agitation magnétique.

Ce résultat est conforme aux travaux antérieurs [14] relatifs à l'étude de la lixivabilité des cendres volantes dans des conditions acides pour l'extraction d'éléments métalliques. Il a été signalé que lorsque les cendres volantes, riches en oxydes d'aluminium et de fer, entrent en contact avec de l'acide chlorhydrique la plupart des métaux tels que Fe et Al sont relargués dans la solution selon les réactions suivantes :



III.1.3 Taux de solubilité de la cendre de pyrrhotite en fonction du pH

Ce taux a été déterminé selon le protocole suivant :

Une masse de 0,5 g de cendre a été mélangée avec 100 ml de solvant (HCl pour pH acide, NaOH pour pH basique) à différentes concentrations.

Pour le pH neutre, de l'eau distillée a été utilisée comme solvant. L'acide chlorhydrique a été choisi car la cendre de pyrrhotite présentait un taux de solubilisation élevé (64%), comme indiqué dans le tableau 3. les mélanges ont été chauffés à reflux pendant 3 heures puis filtrés.

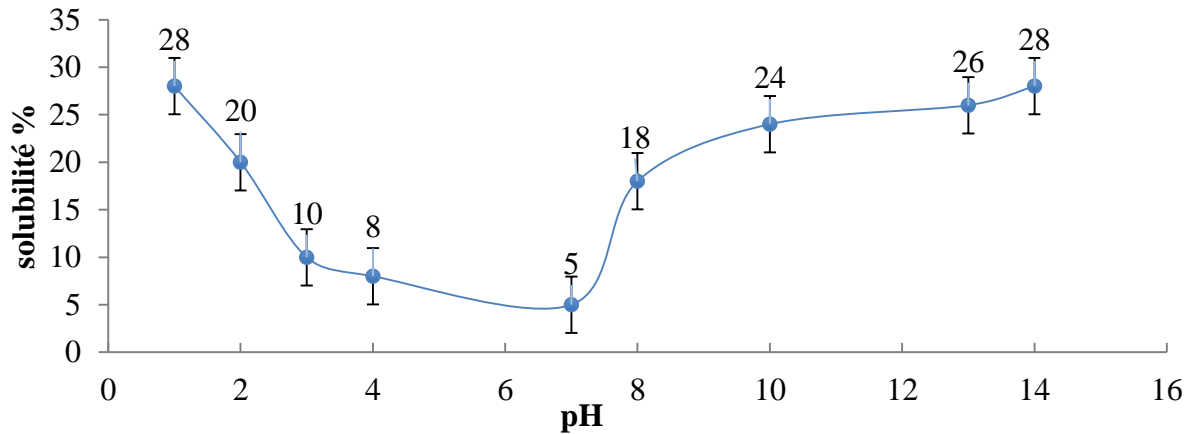


Figure. 4 : Le taux de solubilité en fonction du pH

Il est à noter sur la figure 4 que le taux de solubilité de la cendre de pyrrhotite augmente avec l'augmentation de l'acidité ou de la basicité de la solution. Le taux de solubilité le plus faible est obtenu à pH neutre.

III.2 Analyse chimique, minéralogique et morphologique

III.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure 5 montre la morphologie de la cendre observée par microscope électronique à balayage MEB. La forme des particules est sphérique et certaines particules apparaissant étroitement liées les unes aux autres et forment des agglomérats. Cette analyse morphologique met en évidence l'effet du frittage entre les grains et confirme la variation de la taille des particules, comme constaté lors de la détermination de la granulométrie de la cendre.

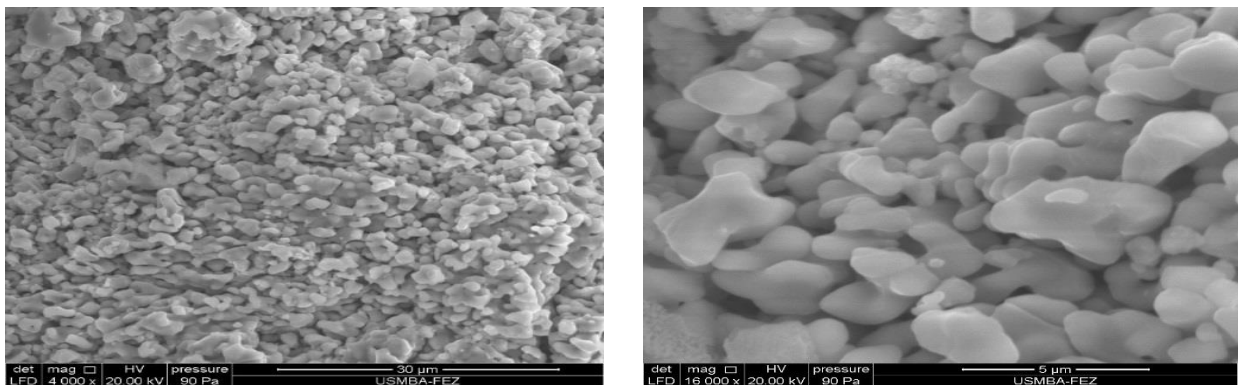


Figure. 5 : La morphologie de la cendre de pyrrhotite analysée par le MEB

Cette analyse morphologique montre également que les sphères ont une surface relativement lisse. Et de toute évidence, les particules ayant une forme sphérique et une surface lisse ne retiendraient pas l'eau, ce qui pourrait conférer à la cendre de pyrrhotite le caractère de matériau faiblement hygroscopique, comme indiqué ci-dessus à la section 3.1.

Une morphologie similaire a été observée dans le cas des cendres volantes, pour lesquelles il a été indiqué dans la littérature que la forme sphérique de ses particules avait un effet positif sur l'ouvrabilité et la cohésion lorsqu'elles sont utilisées comme matériau de remplacement du ciment dans les bétons et les mortiers [15,16].

III.2.2 Spectrométrie de fluorescence X (XRF)

La composition chimique de la cendre de pyrrhotite déterminée par la fluorescence X est donnée dans le tableau 4. L'oxyde de fer (hématite Fe_2O_3) et le dioxyde de silicium (quartz SiO_2) sont les principaux constituants de la cendre avec des concentrations respectives de 64,9% et 13%. De faibles teneurs en oxydes Al_2O_3 , SO_3 , MgO , P_2O_5 et Cr_2O_3 sont également présentes avec une concentration totale de 15,63%. Des traces de CaO , K_2O , Na_2O , MnO_2 , NiO , TiO_2 , CoO , ZnO sont aussi détectées.

Tableau. 4: analyse chimique par la FRX de la CP

Oxydes	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	SO_3	MgO	P_2O_5	Cr_2O_3	Na_2O
Wt %	64.9	13	4.01	3.96	2.73	2.7	2.23	0.662
Oxydes	NiO	CaO	MnO_2	K_2O	TiO_2	CoO	ZnO	MoO_3
Wt %	0.626	0.526	0.336	0.139	0.111	0.0764	0,0402	0,0274
Eléments	Fe	O	Si	Al	Mg	S	Cr	P
Wt %	45.4	37.2	6.1	2.12	1.65	1.59	1.52	1.18
Eléments	C	Ni	Na	Ca	Mn	K	Cl	Ti
Wt %	0.917	0.492	0.491	0.376	0.212	0.115	0.111	0.0668

Les résultats obtenus confirment l'acidité de la cendre étant donné que le rapport $\text{Ca/S} = 0,376/1,59 = 0,24$ est inférieur à 2,5 [17].

En général, la réutilisation des cendres et de tout déchet dépend plus particulièrement de leur composition chimique. Et sachant que dans la littérature [15, 18] les cendres volantes contenant une faible teneur en calcium et plus de 70% des oxydes d'aluminium, de fer et de silicium ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) présentent des propriétés pouzzolaniques et peuvent posséder ou non de propriétés auto-durcissantes. Ceci laisse prétendre que, la cendre de pyrrhotite, qui contient 81,91% des oxydes susmentionnés ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) et une faible teneur en calcium, puissent présenter des propriétés pouzzolaniques. Ce qui explique son utilisation dans certaines industries cimentières [19]. On remarque également que la cendre contient un pourcentage très élevé d'oxyde de fer Fe_2O_3 (64,9%) par rapport aux cendres volantes [20], ce qui pourrait améliorer les propriétés mécaniques des matériaux de construction faisant intervenir de la cendre de pyrrhotite [21].

Par ailleurs, l'analyse par XRF révèle la présence de SO_3 à une teneur de 3,96% (équivalent à 1,59% de S). Ceci laisse prédire que malgré sa composition riche en fer, la cendre de pyrrhotite ne peut pas être réutilisée dans l'industrie métallurgique [22]. En effet, le soufre est un élément affaiblissant dès que sa teneur dépasse 0,08% [23].

III.2.3 Diffraction des rayons X (XRD)

La figure 6 illustre le diagramme de diffraction des rayons X de la cendre de pyrrhotite.

Le diagramme de diffraction des rayons X montre la présence des pics suivants:

$2\theta = 24,3^\circ; 33,2^\circ; 35,6^\circ; 41^\circ; 49,5^\circ; 54^\circ$; Pics caractéristiques de la phase hématite à $57,5^\circ$ (Fe_2O_3) [24];

$2\theta = 21^\circ; 26,5^\circ; 31,9^\circ$ pics caractéristiques de la phase quartz (SiO_2) [25].

Les principaux pics de diffraction sont attribués aux phases hématite (Fe_2O_3) et quartz (SiO_2).

La phase minéralogique de l'aluminium n'est pas observée dans le diffractogramme car la teneur en Al_2O_3 est d'environ 4%, comme le montre la fluorescence X (tableau 3). Ainsi, l'hématite est désignée comme phase cristalline principale confirmant les résultats obtenus par la fluorescence des Rayons X.

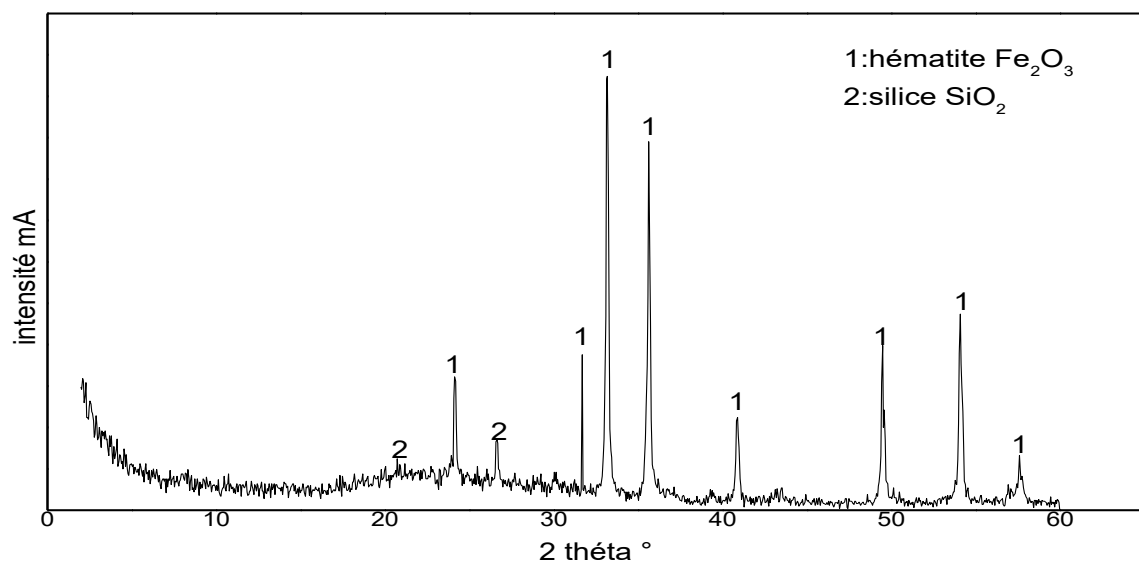


Figure. 6 : Diffractogramme X de la cendre de pyrrhotite.

III.2.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le spectre d'absorption infrarouge obtenu pour la cendre de pyrrhotite est illustré par la figure 7.

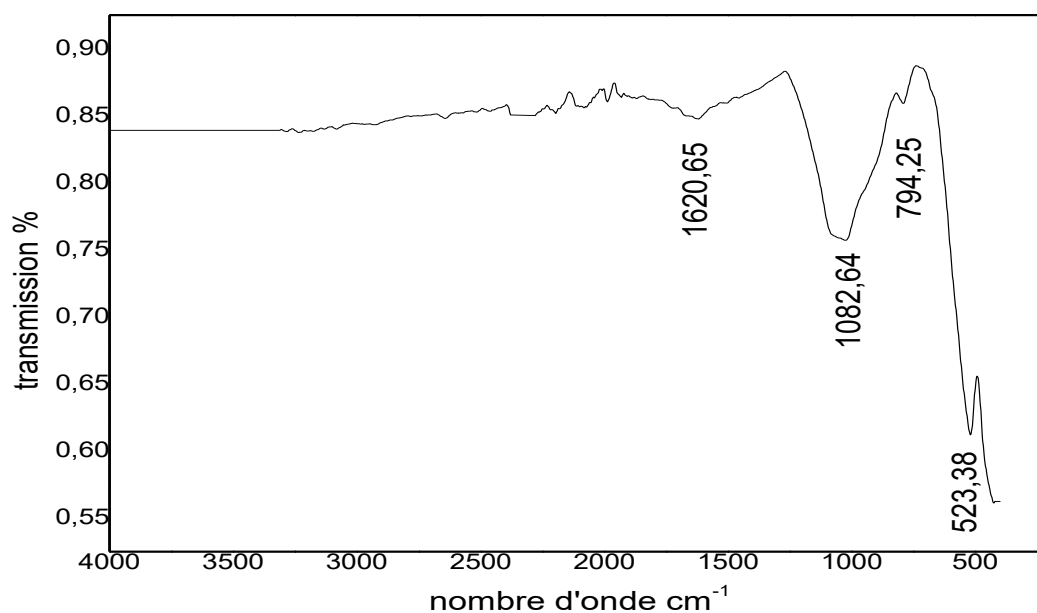


Figure. 7 : Spectre infrarouge à transformée de Fourier de la cendre de pyrrhotite

Les principales bandes d'absorption obtenues dans le spectre sont présentées dans le tableau 5. Les bandes caractérisant les oxydes de métaux sont comprises entre 400 et 1500 cm^{-1} [26]. On note une très petite bande située à 1620,65 cm^{-1} liée aux traces de molécules d'eau qui confirme le faible caractère hygroscopique de la cendre comme indiqué ci-dessus.

Tableau. 5: Principales bandes d'absorption de cendres de pyrrhotite

Fréquence en cm^{-1}	Attribution
1620,65	Déformation de la disparition de la molécule d'eau OH-H
1082,64	Bande d'élongation ν (Si-O)
794,25	fine élongation de vibration ν (Si-O)
523,38	Bande d'élongation ν (Fe-O)

Ces résultats obtenus par spectroscopie infrarouge sont conformes à ceux obtenus par diffraction des rayons X et fluorescence des rayons X.

III.2.5 Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (ATD / ATG)

Les courbes ATD / ATG de la cendre de pyrrhotite sont illustrées par la figure 8.

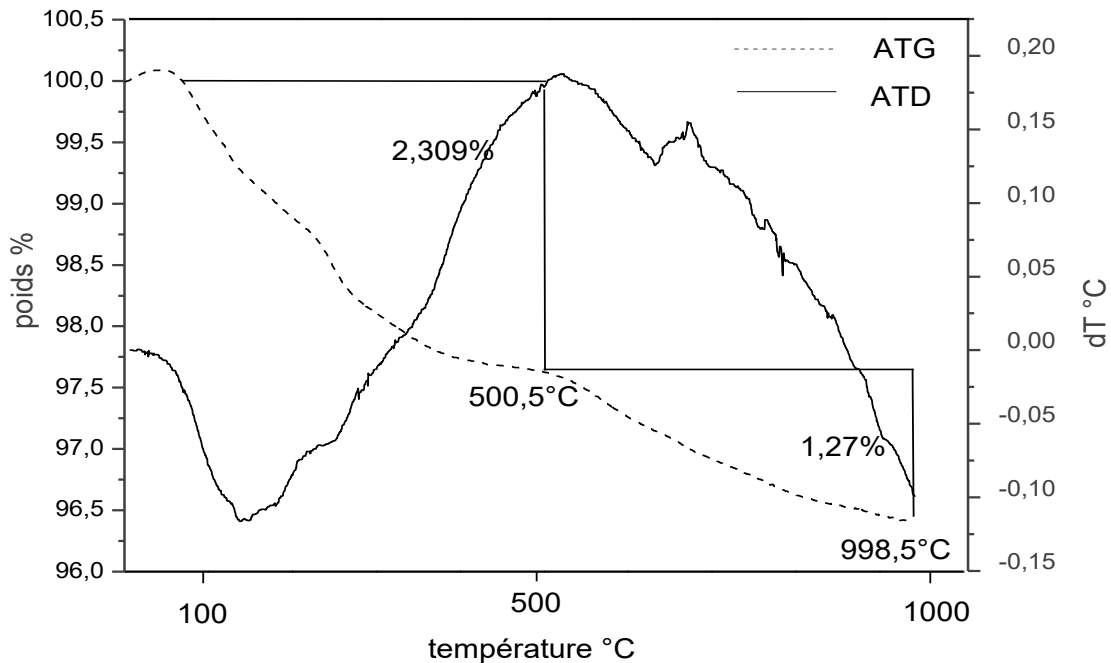


Figure. 8 : L'analyse ATD/ATG de la CP

Le spectre ATG montre une perte de poids de 3% qui peut être associée à la perte d'eau. La bande large comprise entre 300 et 1000 ° C est liée à l'élimination de SO_3 / SO_2 . L'analyse ne manifeste aucun effet thermique.

La cendre de pyrrhotite est principalement composée d'hématite Fe_2O_3 , de petites quantités de quartz SiO_2 et de traces d'oxydes. L'hématite Fe_2O_3 est inerte vis-à-vis de l'analyse thermique et aucun effet thermique n'est observé dans la plage de températures inférieure à 1000 ° C.

III.2.6 Essai de lixiviation de la cendre de pyrrhotite

La cendre de pyrrhotite est un déchet acide, et selon la littérature la quantité maximale de métaux lourds est libérée dans un environnement acide [27]. Par conséquent, l'étude de la lixiviation de ce déchet s'avère être cruciale pour prévoir ses risques sur l'environnement. Et c'est dans cet esprit que l'essai de lixiviation de la cendre de pyrrhotite a été effectué selon le protocole et les normes indiquées ci-dessus.

La représentation des résultats de l'analyse quantitative par ICP des lixiviats en fonction du nombre de jours de contact du bloc de cendre de pyrrhotite - eau distillée est reportée sur la figure 9. La concentration des métaux lourds largués par la cendre de pyrrhotite en contact avec l'eau est très faible et reste dans les limites exigées par la norme néerlandaise NEN 7345: 94 adaptées au contexte hydrologique marocain. (MBMD : Modified Building Materials Decree) [7].

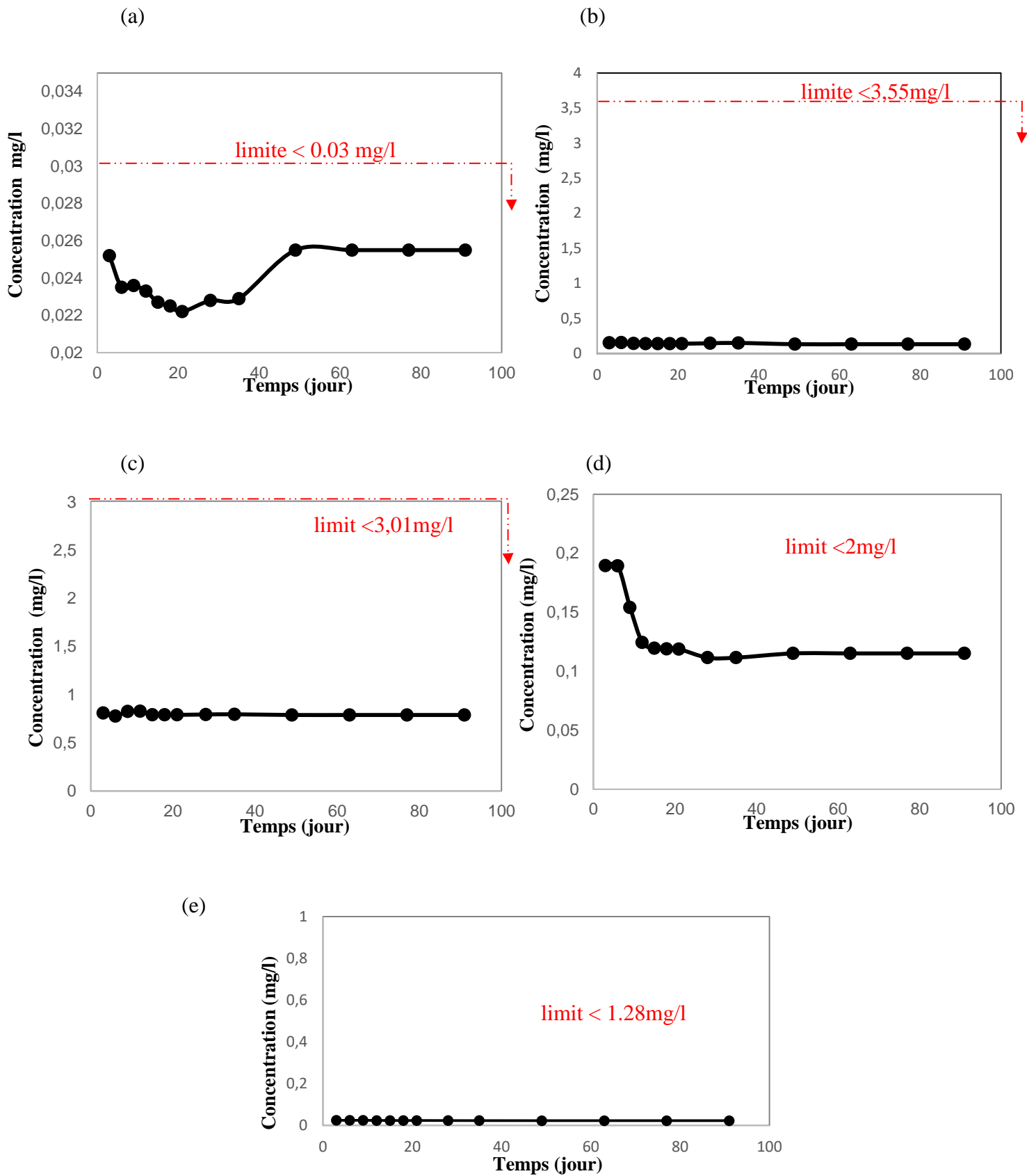


Figure. 9 : Concentration en métaux lourds dans le lixiviat de la cendre de pyrrhotite (mg / l)

(a) teneur en Cd; (b) teneur en Cr; (c) teneur en Pb; (d) teneur en Zn ; (e) teneur en Cu.

Ces résultats sont cohérents avec la variation du pH du milieu, qui va du neutre à basique (figure. 10) : entre 6.76 et 7.98. Ce milieu qui tend vers la basicité ne favorise pas la libération de certains éléments comme le chrome par exemple qui est libéré dans un milieu à pH acide [27].

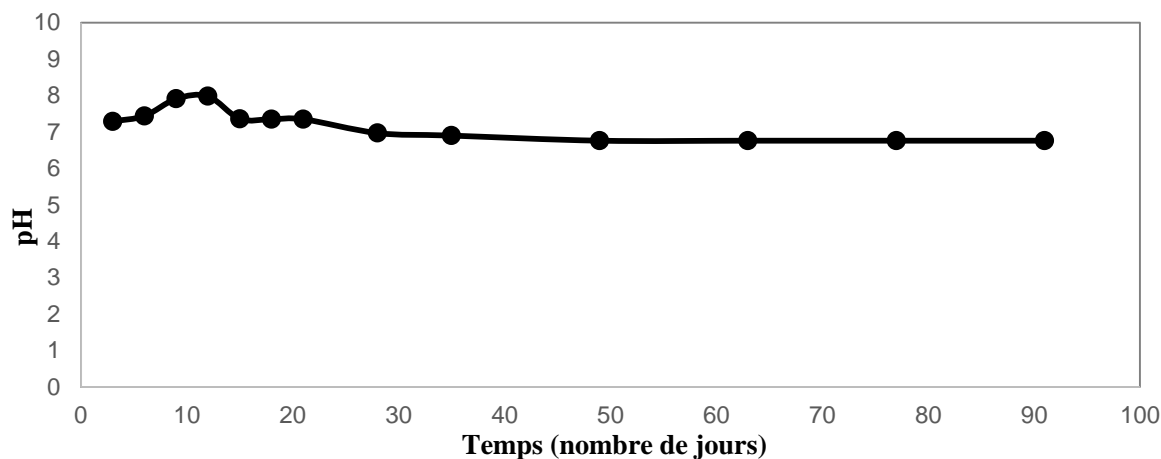


Figure. 10: pH du lixiviat en fonction du temps de contact cendre de pyrrhotite-eau.

Après avoir déterminé la concentration des métaux lourds (Pb, Cd, Cr, Zn et Cu), la valeur ϵ_i a été calculée comme indiqué au paragraphe II.4. (Voir tableau 6). Les résultats cumulés des métaux lourds étudiés sont tous inférieurs à la limite U1[10, 11, 28]. La cendre de pyrrhotite peut être alors classée dans la catégorie des déchets pouvant être réutilisés dans des matériaux destinés à la construction.

Tableau. 6 : NEN 7345:94 résultats de ϵ_i (Σ mg/m²)

	U ₁ (mg/m ²)	U ₂ (mg/m ²)	Cendre de pyrrhotite (mg/m ²)
Pb	100	800	96,105
Cd	1	7.5	0,929
Cr	150	950	46,480
Zn	200	1500	45,044
Cu	50	350	30,5

IV. Discussion

La cendre de pyrrhotite est un déchet solide contenant un pourcentage très élevé d'hématite (64,9% de Fe₂O₃), une faible quantité de quartz (16% de SiO₂) et des traces d'autres oxydes. Il contient 81,91% de Fe₂O₃ + SiO₂ + Al₂O₃ et 0,526% de CaO. Cette composition chimique pourrait conférer à la cendre de pyrrhotite des propriétés pouzzolaniques intéressantes, appréciées dans le domaine des matériaux de construction. En outre, les propriétés physiques de la cendre de pyrrhotite, en particulier la taille et la forme sphérique des particules, pourraient jouer un rôle important dans la réutilisation de ces déchets. Comme indiqué dans le cas des

endres volantes, la forme sphérique augmente l'ouvrabilité et la consistance des mortiers et des bétons [29].

De plus, la petite taille des particules de cendre de pyrrhotite - près des trois quarts des particules ont une taille inférieure à 20 μm - permettra la réutilisation de ce déchet sans fournir beaucoup d'efforts de broyage. Ceci pourrait permettre aussi la réutilisation de ce déchet pour produire des matériaux à haute densité destinés au bâtiment, à la construction de routes et à l'accumulation de chaleur, comme c'est le cas des cendres de pyrite et la boue rouge qui sont aussi des déchets riches en hématite [30–32].

Par ailleurs, la stabilité de la cendre de pyrrhotite à pH neutre incite à étudier la possibilité de l'utiliser dans le traitement des eaux usées. En plus, sa stabilité thermique permet d'élargir le champ d'application des cendres de pyrrhotite aux températures élevées.

Comme indiqué ci-dessus, la présence de soufre (3,96% de SO_3) ne permet pas la réutilisation de la cendre de pyrrhotite dans l'industrie métallurgique.

La cendre de pyrrhotite est un déchet riche en hématite qui pourrait présenter des propriétés magnétiques intéressantes. Aussi, il pourrait être récupéré dans des champs à base de composés du fer (oxyde de fer, sels de fer, complexes de fer, etc.), car ces composés ont un large spectre d'utilisation dans les domaines des colorants, du traitement des eaux usées, de l'industrie agro-alimentaire, etc.

Enfin, l'essai de lixiviation a montré que la cendre de pyrrhotite n'a pas d'effet négatif sur l'environnement. Elle relargue des métaux lourds à des concentrations faibles et qui restent dans les limites U1 et U2 requises par la norme NEN 7345: 94.

V. Conclusion

Ce chapitre de ce travail consiste en la caractérisation de la cendre de pyrrhotite qui est un déchet industriel du sud-ouest du Maroc. Les résultats obtenus montrent que ce déchet riche en fer est acide, non hygroscopique et complètement soluble dans l'acide chlorhydrique (8M). De plus, ce déchet est stable à pH neutre et à haute température. Sa composition chimique et ses propriétés morphologiques et physiques sont prometteuses en termes de sa réutilisation dans les matériaux de construction, construction d'autoroutes, production de matériaux denses pour l'accumulation de chaleur, traitement des eaux usées... Cette hypothèse est consolidée par l'essai de lixiviation à travers lequel la cendre de pyrrhotite est classifiée en tant que déchet ne présentant pas de contraintes environnementale et peut être utilisée dans le domaine de la construction en toute sécurité.

Ces résultats s'avèrent être pertinents et nous ont incité dans la suite de ce travail à chercher à valoriser la cendre de pyrrhotite dans le domaine de la construction et plus spécialement dans la fabrication des briques en terre cuite, ce qui peut être perçu comme un point positif sur les plans économique et environnemental.

Références

- [1] G. Kwilcz and R. C. Róza, "OCP rapport annuel 2011, créer de la valeur, s'engager socialement.," vol. 000, p. 328, 2010.
- [2] F. Oualalou, "La Politique Phosphatière Marocaine Et Les Tentatives D'Adaptation Aux Variations de la demande internationale," *Faculté des sciences juridiques économiques et sociales de Rabat*, p. 70, 2012.
- [3] P. Olivier, "Apports méthodologiques pour la modélisation du comportement à la lixiviation de résidus minéraux . Application aux solidifiats de boues d'hydroxydes métalliques," Institut national des sciences appliquées (INSA) de Lyon, 2008.
- [4] M. Chen, "Faisabilité technique et environnementale de l'utilisation dans des matériaux de construction cimentaires de cendres d'incinération de boues de station d'épuration," École doctorale de Chimie de Lyon, 2012.
- [5] M Achik, A Oulmekki, M Ijjaali, H Benmoussa, "Environmental study and valorization of an ashy waste : case of pyrrhotite ash Environmental study and valorization of an ashy waste : case of pyrrhotite ash," *IOP Conf Series*, vol. 606, no. 012075, 2019.
- [6] H. van der Sloot, "Comparison of the characteristic leaching behavior of cements using standard (EN 196-1) cement mortar and an assessment of their long-term environmental behavior in construction products during service life and recycling," *Cement and Concrete Research*, vol. 30, no. 7, pp. 1079–1096, Jul. 2000.
- [7] S. El Moudni El Alami and M. Monkade, "Valorisation des cendres volantes de la centrale thermique de jorf lasfar dans les ciments: Etude mecanique et environnementale," *Physical and Chemical News*, vol. 51, no. January, pp. 38–45, 2010.
- [8] N. Quijorna, A. Coz, A. Andres, and C. Cheeseman, "Recycling of Waelz slag and waste foundry sand in red clay bricks," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 65, pp. 1–10, Aug. 2012.
- [9] A. M. Fällman and B. Aurell, "Leaching tests for environmental assessment of inorganic substances in wastes, Sweden," *Science of the Total Environment*, vol. 178, pp. 71–84, 1996.
- [10] S. E. E. Profile and S. E. E. Profile, "Stabilization/solidification of MSW incineration residues from facilities with different air pollution control systems. Durability of matrices versus carbonation," *Waste Management*, vol. 21, pp. 312–323, 2001.
- [11] J. Beleña-Pozo, I , Ordoñez-Belloc, L.M., Aliques-Granero, "Leaching study of alkali activated materials for their used in road building," *Materials Research Technical Unit, AIDICO, Paterna (Spain)*, no. July, p. 8, 2014.
- [12] I. V. Frolova, V. V. Tikhonov, A. P. Poltoranina, K. Y. Cherkashina, and F. Shuangcheng, "Analysis of Chemical Composition and Physical and Mechanical Properties of Power Plant Ash for its Further Processing," *Procedia Chemistry*, vol. 15, pp. 272–276, 2015.
- [13] a. a. Malakhova, V. M. Mosina, D. a. Gorlushko, O. I. Nalesnik, and N. V. Usoltseva, "Vibration

- Briquetting of Ash of Combined Heat and Power Plant,” *Procedia Chemistry*, vol. 15, pp. 27–32, 2015.
- [14] L. Mathur, S. K. S. Hossain, M. R. Majhi, and P. K. Roy, “Synthesis of nano-crystalline forsterite (Mg₂SiO₄) powder from biomass rice husk silica by solid-state route Síntesis de polvo de forsterita nanocristalina (Mg₂SiO₄) a partir de sílice de cáscara de arroz de biomasa por vía de estado sólido,” *Ceramica y Vidrio*, vol. 57, no. 3, pp. 112–118, 2017.
- [15] M. Sow, J. Hot, C. Tribout, and M. Cyr, “Characterization of Spreader Stoker Coal Fly Ashes (SSCFA) for their use in cement-based applications,” *Fuel*, vol. 162, pp. 224–233, 2015.
- [16] G. Sua-iam and N. Makul, “Rheological and mechanical properties of cement-fly ash self-consolidating concrete incorporating high volumes of alumina-based material as fine aggregate,” *Construction and Building Materials*, vol. 95, pp. 736–747, 2015.
- [17] D. Sio, “Cendres volantes,” *observation Français des Ressources des les InFrastructures*, vol. 1996, pp. 1–23, 2013.
- [18] R. Hamzaoui, O. Bouchenafa, S. Guessasma, N. Leklou, “The sequel of modified fly ashes using high energy ball milling on mechanical performance of substituted past cement,” *Materials & Design*, vol. 90, no. 15, pp. 29–37, 2016.
- [19] Quénée B. Souchu P., “Les cendres volantes,” *LERM INFOS*, 2014. [Online]. Available: <http://doc.lerm.fr/wp-content/uploads/2014/01/LERM-INFOS-26-formatPDF.pdf>.
- [20] T. Hemalatha and A. Ramaswamy, “A review on fly ash characteristics – Towards promoting high volume utilization in developing sustainable concrete,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 147, pp. 546–559, Mar. 2017.
- [21] E. Gerasimova, “The Effect of Fe₂O₃ on the Mechanical Properties of the Polymer Modified Cement Containing Fly Ash,” *Procedia Engineering*, vol. 150, pp. 1553–1557, 2016.
- [22] M. L. S. Oliveira *et al.*, “Chemical composition and minerals in pyrite ash of an abandoned sulphuric acid production plant,” *Science of the Total Environment*, vol. 430, pp. 34–47, 2012.
- [23] Chezeau N., “De Réaumur à la Première Guerre Mondiale: les étapes de la maîtrise de l’acier, l’essor des aciers spéciaux,” *Comptes Rendus Chimie*, vol. 15, no. 7, pp. 585–594, 2012.
- [24] Rihab L., “Nouveau procédé d’élaboration de micro et nanoparticules d’oxyde de fer en voie sèche: caractérisation, étude du procédé et proposition d’un mécanisme réactionnel,” Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), 2016.
- [25] M. L. Varela, R. M. Do Nascimento, A. E. Martinelli, D. Hotza, D. M. A. Melo, and M. A. F. Melo, “Otimização de uma metodologia para análise mineralógica racional de argilominerais (Optimization of rational mineralogical analysis of ceramics),” *Cerâmica*, vol. 51, pp. 387–391, 2005.
- [26] S. Jeddi, A. Ouassini, M. El Ouahhaby, and H. Mghafri, “Valorisation of natural mineral substances (NMS) at adsorption techniques: Case of olive oil mill waste waters,” *Journal of Materials and Environmental Science*, vol. 7, no. 2, pp. 488–496, 2016.

- [27] M. K. Tiwari, S. Bajpai, U. K. Dewangan, and R. K. Tamrakar, "Suitability of leaching test methods for fly ash and slag: A review," *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, vol. 8, no. 4, pp. 523–537, 2015.
- [28] H. Van Der Sloot, G. J. L. Van Der Wegen, D. Hoede, and G. J. De Groot, "Intercomparison of leaching tests for stabilized waste," *Studies in Environmental Science*, vol. 60, no. C, pp. 63–76, 1994.
- [29] F. Baeza, J. Payá, O. Galao, J. M. Saval, and P. Garcés, "Blending of industrial waste from different sources as partial substitution of Portland cement in pastes and mortars," *Construction and Building Materials*, vol. 66, pp. 645–653, Sep. 2014.
- [30] G. A. P. Rodriguez, "Obtencion de Ladrillos Acumuladores de Calor a partir de Lodos Rojos," Universidade de SANTIAGO, Instituto de CERAMICA de GALICIA, 1999.
- [31] G. Rivera, "Procediminiento para la obtencion de bloques ceramicos acumuladores de calor a partir de barros rojos del Proceso Bayer," University of SANTIAGO COMPOSTELA, 1997.
- [32] T. C. P. Rivera G., Mesa F. G., "Procedimiento de obtencion de materiales ceramicos de alta densidad a partir de cenizas de piritas," no. ES 2, p. 126 478, 1999.

Chapitre IV: Propriétés technologiques des briques à base d'argile et de cendre de pyrrhotite

Ce chapitre a fait l'objet :

- *d'un projet d'article soumis au "Construction and building materials journal" et dont l'intitulé est :*
 - **“Evaluation of technological properties of fired clay bricks containing pyrrhotite ash”**

- *d'une communication par affiche au IVèmes Journées Internationales "Matériaux et Environnement " de Settat, et dont l'intitulé est :*
 - **“Étude de l'effet de l'ajout de la cendre de pyrrhotite sur les propriétés physiques et mécaniques de briquettes à base d'argile”**

Liste des figures et tableaux :

Figure. 1 : Variation de la quantité d'eau de gâchage en fonction de la composition des masses de formation (% en poids)

Figure. 2 : Analyse diffractométrique par rayons X de l'argile

Figure. 3 : Spectre infrarouge pour la matrice : Argile

Figure. 4 : ATG –ATD de l'argile

Figure. 5 : Diffractogramme des Rayons X des briques à 20, 30 et 40% en masse de la cendre de pyrrhotite

Figure. 6 : Courbes de dilatation des briques à base d'argile et à différentes teneur en cendre de pyrrhotite : a) 0% ; b) 30% et c) 60%

Figure. 7 : Profils de dilatation des briques à 0, 30 et 60 % en cendre

Figure. 8 : Programme du traitement thermique des briques

Figure. 9 : Couleur des briques élaborées, après traitement à 1000°C.

Figure. 10 : Evolution du retrait des briques traitées à 1000°C.

Figure. 11 : Evolution de la perte au poids des briques traitées à 1000°C.

Figure. 12 : Evolution de la densité apparente et de la résistance à la flexion avec la teneur en cendre de pyrrhotite

Figure. 13 : Absorption d'eau et porosité des briques

Figure. 14 : Variation de la porosité, du diamètre moyen des pores (DMP) et de la surface totale des pores (STP) en fonction de la teneur en cendre.

Figure. 15 : Micrographies MEB de briques contenant 30% (a) et 40% (b) en cendre de pyrrhotite

Figure. 16 : Imagerie MEB des briques d'argile à différentes teneurs en cendre de pyrrhotite.

Figure. 17 : Evolution du retrait des briques en fonction de la température

Figure. 18 : Evolution de la perte du poids des briques en fonction de la température

Figure. 19 : Variation de la porosité en fonction de la température et de la teneur en cendre de pyrrhotite

Figure. 20 : Variation de la résistance à la flexion en fonction de la température et de la teneur en cendre de pyrrhotite.

Tableau. 1 : La composition chimique des matières premières

Tableau. 2 : Principales bandes caractéristiques IR et leurs attributions. ν : vibration d'élongation ; δ : déformation

Tableau. 3 : Justification du programme de frittage choisi

Tableau. 4 : Les principaux résultats de caractérisation de la brique à 20% et à 30% de la cendre de pyrrhotite.

I. Introduction

Le défi universel de notre époque est de minimiser les déchets générés par les activités industrielles et / ou la réutilisation de ces déchets dans des applications bénéfiques. Le Maroc à travers ses stratégies dans différents secteurs vise fortement à devenir plus écologique et encourage les industries à utiliser les matériaux et l'énergie de manière durable et à réduire la production de déchets [1]. Il vise à remplacer les systèmes à boucle ouverte (économie linéaire) par des cycles à boucle fermée (économie circulaire, recyclage et réutilisation) afin de minimiser les impacts potentiels des activités urbaines et industrielles sur l'environnement. L'industrie verte considère les déchets industriels comme des sous-produits ou des matériaux alternatifs pouvant nourrir une autre industrie [2]. C'est dans cet esprit que le présent travail consiste en l'étude de la valorisation d'un déchet industriel qui est la cendre de pyrrhotite en l'utilisant comme matière première secondaire pour l'élaboration de briques en terre cuite.

II. Méthodes et matériels

Les matières premières sélectionnées pour cette étude sont l'argile jaune de la ville de Fès et la cendre de pyrrhotite, déchet minéral sous forme de poudre. Des briques d'argile avec des teneurs en cendre de pyrrhotite de 0, 10, 20, 30, 40 et 50% en poids de la masse de formation ont été préparées (Figure. 1). Pour permettre des résultats comparatifs, trois échantillons par série ont été préparés pour les tests.

Ces matières premières ont été séchées à la température 105 ± 5 °C et ensuite broyées. Dans un premier temps, le mélange sec des composants a été préparé, puis de l'eau a été ajoutée à ce mélange jusqu'à ce que l'humidité atteigne le niveau approprié pour la formation des briques. Il a été constaté à cette étape que la cendre de pyrrhotite se mélange facilement avec l'argile. Dans un deuxième temps, les masses de formation préparées ont été conservées pendant 24 heures dans un dessiccateur afin que l'humidité puisse être uniformément répartie dans les masses de formation. Après 24h de durcissement, ces masses de formation ont servi à la préparation par moulage de briques de dimensions : $l = 35\text{mm}$; $L = 70\text{ mm}$ et $e = 15\text{mm}$.

Une fois que les briques ont été façonnées, elles ont été séchées à température ambiante du laboratoire jusqu'à stabilisation du poids et du retrait, ensuite, dans une étuve électrique pendant 24 heures à la température 105 ± 5 °C. La cuisson des briques a été réalisée dans un four électrique selon un programme établi après étude de la dilation thermique des briques.

La caractérisation des matières premières et l'étude des propriétés physiques et mécaniques des briques élaborées ont été réalisées à l'aide de l'appareillage et des techniques cités dans le chapitre II.

La caractérisation des matières premières a consisté en la détermination :

- de la distribution granulométrique de la cendre;
- des phases minéralogiques à l'aide de la diffraction des Rayons X ;
- de groupes fonctionnels en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ;
- des éléments majeurs et mineurs moyennant la fluorescence des Rayons X ;
- du comportement thermique à travers l'analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (ATG – ATD).

Les caractéristiques morphologiques des briques d'argile à différents teneurs en cendre de pyrrhotite et calcinées à 1000°C ont été déterminées par microscopie électronique à balayage (MEB). Quant à leurs propriétés technologiques abordées dans cette étude sont les suivantes :

- Porosité et densité apparente mesurées à l'aide du porosimètre à mercure et interprétées selon les normes suisse SIA 266 et les normes ASTM C62 pour la porosité, et la norme NF P 94-093 pour la densité ;
- Les propriétés de flexion ont été réalisées selon la norme EN 771-1 ;
- L'absorption d'eau conformément à la norme ASTM C62 ;
- Le retrait et la perte de poids selon l'ASTM et CNS 382.R2002 (Chinese National Standard) ;

La variation de la quantité d'eau de gâchage en fonction de la composition des masses de formation est illustrée sur la figure 1. Comme on peut le constater sur cette figure, lorsque la teneur en cendre de pyrrhotite augmente dans la masse de formation, la quantité d'eau de gâchage - quantité d'eau nécessaire à la formation des échantillons – diminue. Il a été aussi constaté une amélioration de la malléabilité de la pâte en raison de la forme sphérique et de la surface lisse des particules de la cendre de pyrrhotite [3].

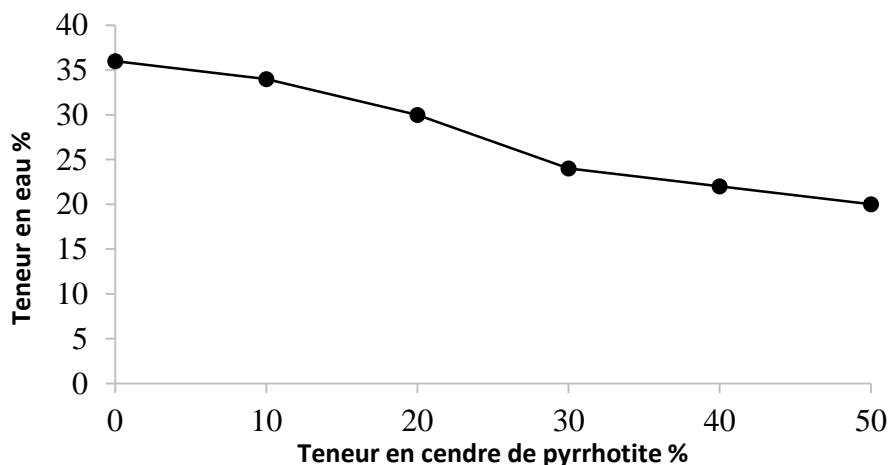


Figure. 1 : Variation de la quantité d'eau de gâchage en fonction de la composition des masses de formation (% en poids)

III. Résultats et discussion

III.1 Propriétés des matières premières

III.1.1 Caractérisation chimique et minéralogique des matières premières

La composition chimique de l'argile et de la cendre de pyrrhotite est présentée dans le tableau 1. Il en ressort que les principaux constituants de l'argile sont SiO_2 , CaO et Al_2O_3 avec des teneurs respectives de 49,72%, 14,61% et 9,46%.

Selon la littérature, l'argile utilisée pour la production des briques devrait contenir entre 50 et 60% de silice et plus de 6% du CaO (argile calcaire). En outre, l'argile est classée comme

matériau faiblement réfractaire si la somme des concentrations en oxydes de fer, de calcium et de magnésium est supérieure à 9% [4–6]. Selon ces caractéristiques, l'argile utilisée dans la présente étude contient des quantités acceptables en silice (49,72%) et en CaO (14,61%), et peut être classée comme argile calcaire à caractère peu réfractaire.

Comme signalé dans le précédent chapitre, les principaux constituants de la cendre de pyrrhotite sont : Fe₂O₃ et SiO₂ avec des concentrations respectives de 64,9% et 13,0%. Les oxydes Al₂O₃, SO₃, MgO, P₂O₅ et Cr₂O₃ sont présents avec une concentration totale de 15,63%, et des traces d'oxydes CaO, K₂O, Na₂O, MnO₂, NiO, TiO₂, CoO, ZnO sont également présentes (tableau 1). De plus des éléments fluxants, à savoir les oxydes K₂O, Na₂O, CaO et MgO, sont présents dans la cendre avec un pourcentage de 4,057%, ce qui permet l'utilisation de ce déchet dans la fabrication de briques cuites [7].

À 1000°C, la perte au feu (LOI) de l'argile est de l'ordre de 15,87%, elle est supérieure à celle de la cendre de pyrrhotite (3,36%). Cela est principalement dû à la présence de carbonates et de matière organique dans l'argile. Comme indiqué dans la littérature, la présence d'une certaine quantité de matière organique est souhaitable pour améliorer la plasticité du mélange [8]. La cendre est faiblement hygroscopique et sa faible LOI peut être principalement causée par la présence d'éléments, tels que le carbone et le soufre, qui ne sont pas brûlés au cours du processus conduisant à ce déchet.

Tableau. 1 : La composition chimique des matières premières

Oxydes	Cendre de pyrrhotite	Argile
Fe ₂ O ₃	64,9	4,84
SiO ₂	13,0	49,72
Al ₂ O ₃	4,01	9,46
SO ₃	3,96	0,0959
MgO	2,73	2,62
P ₂ O ₅	2,7	0,163
Cr ₂ O ₃	2,23	0,0188
Na ₂ O	0,66	0,374
NiO	0,62	0,0236
CaO	0,53	14,61
MnO ₂	0,33	-
K ₂ O	0,14	1,46
TiO ₂	0,11	0,514
CoO	0,07	-
ZnO	0,04	0,0084
MoO ₃	0,02	0,0042
SrO	-	0,0733
MnO	-	0,0505

ZrO₂	-	0,0366
V₂O₅	-	0,0272
Cl	-	0,0147
PtO₂	-	0,0122
LOI	3,36	15,87

L'analyse par diffraction des rayons X de l'argile indique la présence de CaCO₃ et de SiO₂ et de certains minéraux argileux tels que la dolomite, la kaolinite et l'albite à faible teneur en calcium (figure. 2). Les données DRX sont en accord avec l'analyse FRX, qui a montré que le quartz et la calcite sont les phases cristallines principales de l'argile; tandis que l'hématite Fe₂O₃ et la silice SiO₂ ont été observées dans la cendre de pyrrhotite en tant que principales phases cristallines (voir le paragraphe III.2.3 chapitre III).

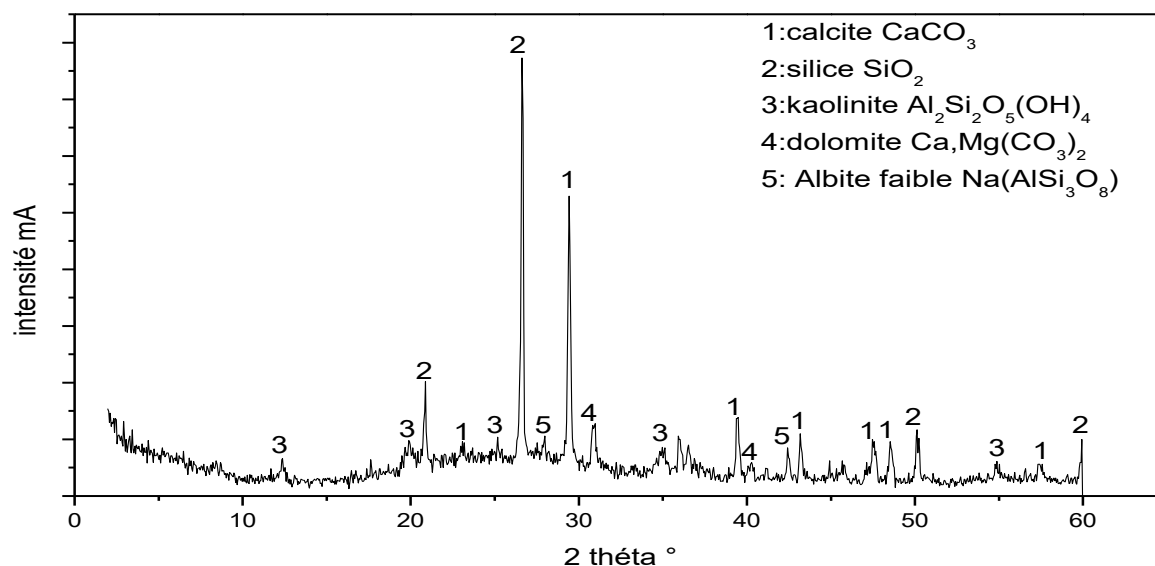


Figure. 2 : Analyse diffractométrique par rayons X de l'argile

L'analyse par spectroscopie infrarouge de l'argile révèle les résultats suivants: Un triplet à 1421 cm⁻¹, 850 cm⁻¹ et 750 cm⁻¹ qui caractérise les vibrations d'élongation de la liaison C-O présente dans le carbonate de calcium CaCO₃, et une bande harmonique vers 1765cm⁻¹ qui confirme la présence de la liaison C-O de la calcite [9] . Une large bande vers 993 cm⁻¹ caractéristique à la vibration d'élongation de la liaison Si-O de la Kaolinite [10] ; et une bande à 540cm⁻¹ qui caractérise les vibrations de la déformation de la liaison Si-O de la silice ; une bande faible vers 3650cm⁻¹ caractéristiques au vibration d'élongation de la liaison Al-OH de la kaolinite [11]. Les bandes caractéristiques d'eau constitutive se présentant sous la forme d'un doublet ou triplet large et intense à 3448cm⁻¹ et d'un doublet à 1680 cm⁻¹ correspondant aux modes de vibration en extension de la liaison O-H (Figure .3).

Selon [12], les bandes caractérisant les oxydes métalliques sont comprises entre 400 et 1500 cm^{-1} , et ce sont les bandes les plus caractéristiques de la cendre de pyrrhotite, comme indiqué au paragraphe III.2.4 chapitre III.

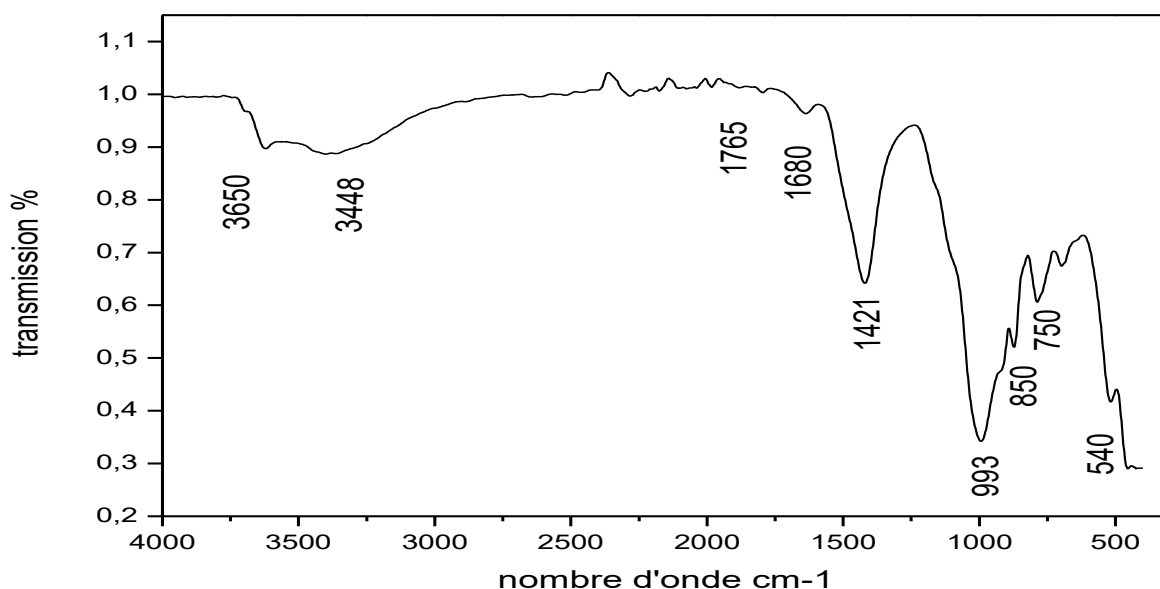


Figure. 3 : Spectre infrarouge pour la matrice : Argile

Tableau. 2 : Principales bandes caractéristiques IR et leurs attributions. ν : vibration d'élongation ; δ : déformation

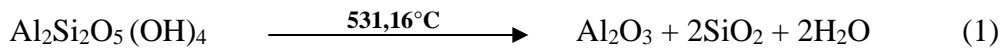
Echantillons	Bandes IRTF caractéristiques (cm^{-1})	Liaisons interatomiques	Forme des bandes	Constituant
Argile	3448	ν OH	doublet	Eau constitutive (H_2O)
	1680	δ OH	doublet	
	1421	ν C-O	intense	carbonate de calcium (CaCO_3)
	850	ν C-O	fine et moyenne	
	750	ν C-O	faible	
	765	ν harmonique de C-O	faible	
	540	δ Si-O	faible	silice (SiO_2)
	(900-1200) 993	ν Si-O	intense	Si-O de la Kaolinite
	3650	ν Al-OH	faible	Al-OH de la Kaolinite
	1620.65	ν OH	faible	H_2O

Cendre de pyrrhotite	1082.64	v Si-O	large et intense	silice (SiO ₂)
	794.25	v Si-O	faible	
	523.38	v Fe-O	faible	hématite (Fe ₂ O ₃)

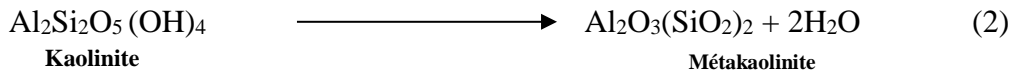
III.1.2 Analyse thermiques de la matrice : argile jaune de la ville de Fès.

Les réactions survenant au cours du processus de frittage ont été étudiées par analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (ATD / ATG) pour les deux matières premières: l'argile et la cendre de pyrrhotite. Pour la première (Figure. 4), la perte de poids démontrée par ATG est principalement due à la perte de la matière organique lors du frittage, à l'élimination de l'eau de surface par les processus de déshydroxylation et à la décomposition des carbonates. La courbe ATD montre un pic endothermique à 100 °C correspondant à une perte d'humidité rapide et à une déshydratation superficielle de l'argile; pics exothermiques centrés à 357°C et 255°C indiquant la combustion des matières organiques;

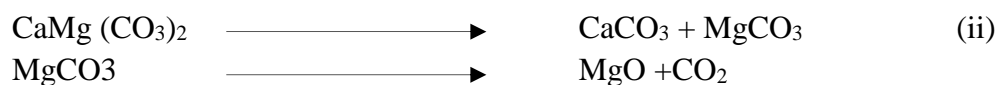
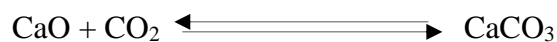
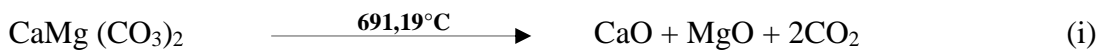
Un pic endothermique à 531,16°C qui correspond à la perte structurelle en eau de la kaolinite [13, 14].



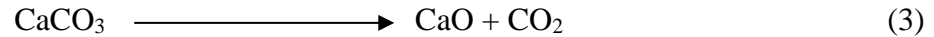
Au-delà de 600°C la kaolinite disparaît en formant la métakaolinite (500-900°C) par déshydroxylation (2) [11, 15] :



Un pic endothermique vers 691.19°C qui signifie la décomposition de la dolomite qui selon H. Hashimoto et R. M. McIntosh [16, 17] se déroule en deux étapes distinctes soit (i) d'une dissociation primaire en oxydes suivie d'une recarbonatation par le CO₂ qui existe dans l'air, soit (ii) d'une formation directe de carbonate de calcium. Le premier mécanisme peut impliquer une réaction d'échange avec de la dolomie n'ayant pas réagi

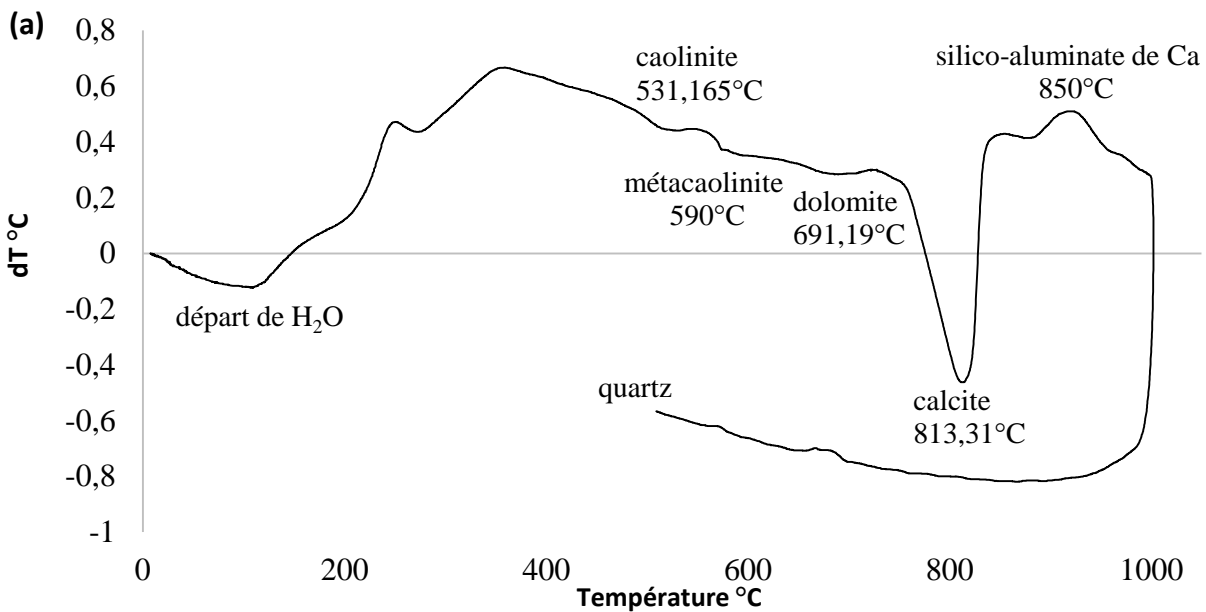


Le pic endothermique centré à 813,31°C est attribué à la décomposition de la calcite (3) avec élimination du CO₂ [18].



La décomposition des carbonates de calcium enrichisse le matériau en CaO ce qui favorise la formation d'un silico-aluminate de calcium comme résultat de la réaction entre la métakaolinite le feldspath et la CaO [11]. Ce composé est mis en évidence par un pic exothermique à 850°C. Selon la littérature [15] les composés silico-aluminates jouent un rôle primordial quant à la consistance du matériau et ses propriétés mécaniques, ils attribuent au matériau un caractère pouzzolanique. Il en ressort que pour obtenir un matériau solide et consistant mécaniquement à partir de cette argile, il faut le traiter à des températures supérieures à 850°C.

Cette analyse (ATD/ATG) confirme, d'une part, la présence des phases minérales argileuses mises en évidence par l'analyse DRX; et d'autre part, la LOI (15,7%) de l'argile trouvée par l'analyse de la fluorescence X.



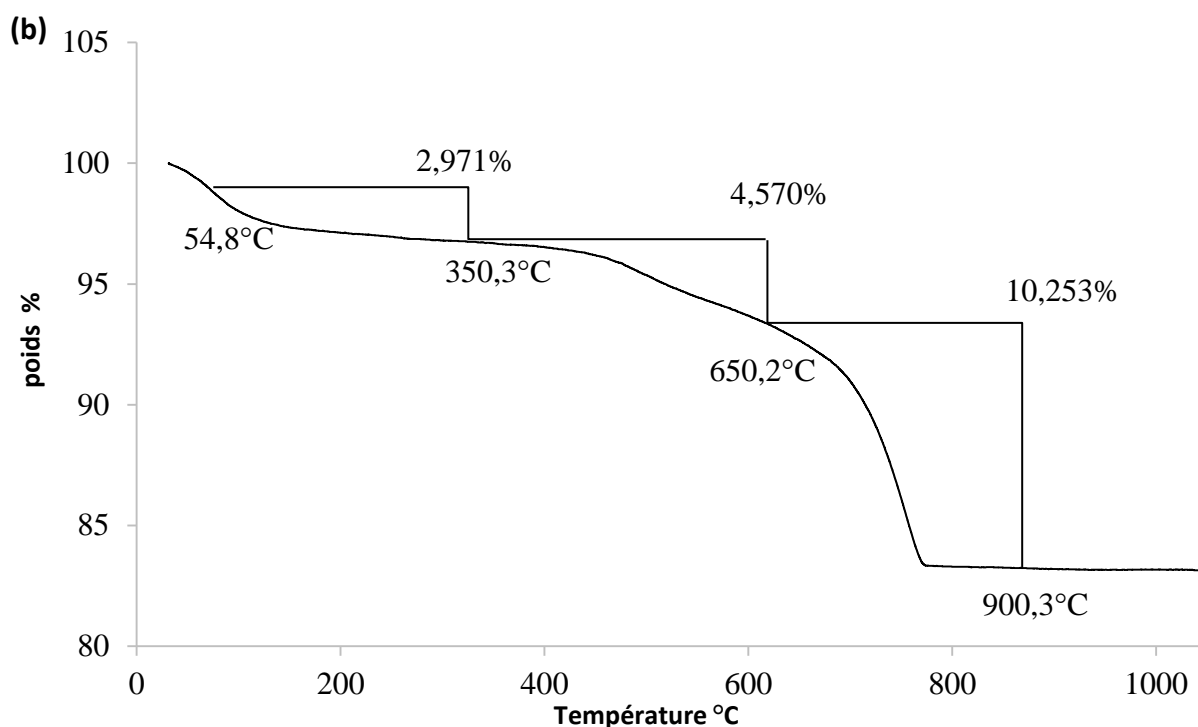


Figure. 4 : courbes (a) ATG et (b) ATD de l'argile

III.2 Analyse minéralogique des briques d'argile et de cendre de pyrrhotite

L'analyse par diffraction des rayons X des briques à différentes teneurs en cendre de pyrrhotite (figure. 5) a révélé la présence du quartz et de l'hématite en tant que phases prépondérantes dans toutes les briques, quelle que soit la teneur en cendre de pyrrhotite. En plus de ces deux phases, il existe d'autres phases minérales qui diffèrent d'une teneur à une autre. Ainsi, pour la brique contenant 20% , ces phases consistent en la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ et l'albite à faible teneur en calcium ($\text{Na}_{0.84} \text{Ca}_{0.16}$) $\text{Al}_{1.16} \text{Si}_{2.84} \text{O}_8$; Alors qu'il s'agit de la diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) et de la diopside à faible teneur en aluminium $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ pour la brique à 30% en cendre, et de la Gehlénite $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$ pour la brique à 40% en cendre.

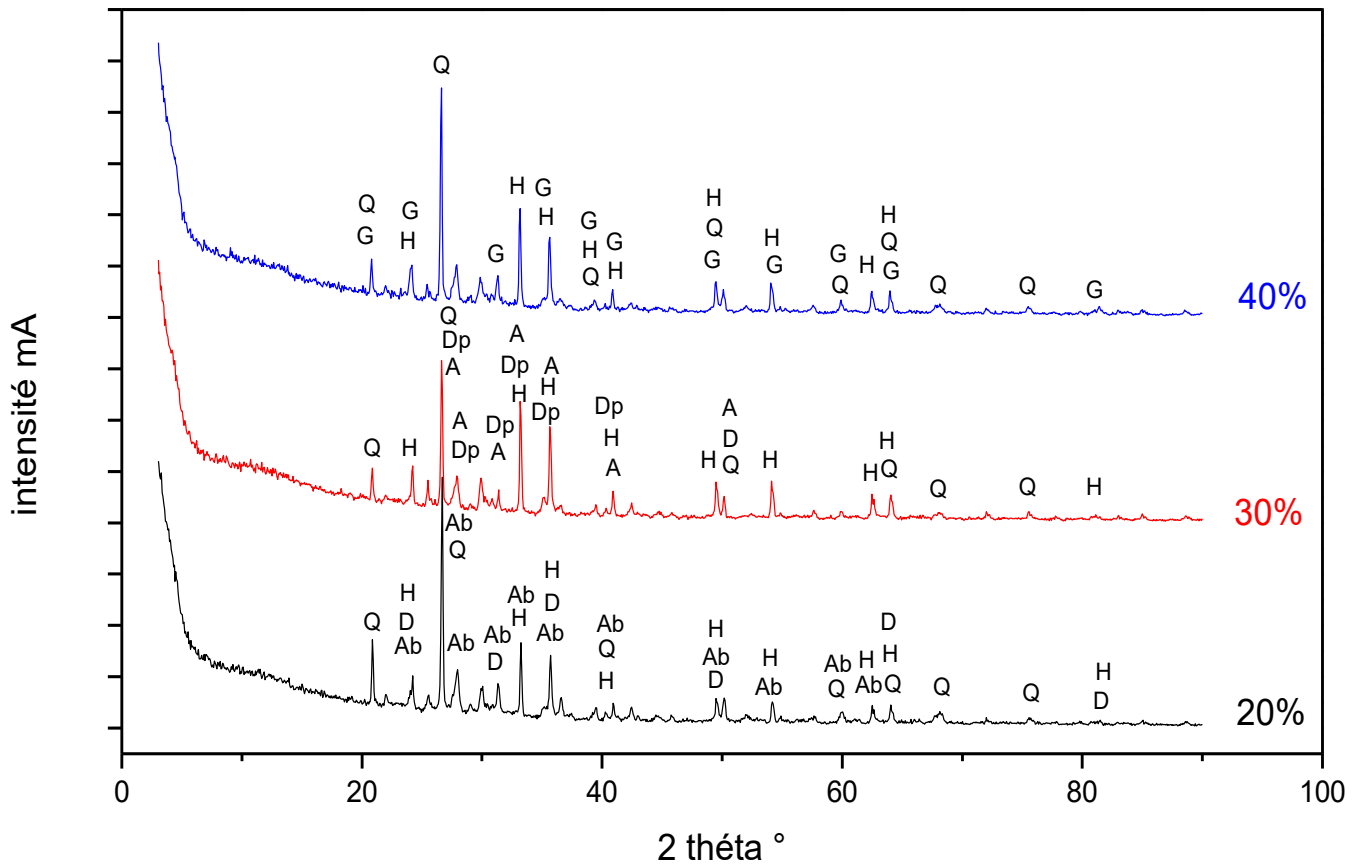


Figure. 5 : Diffractogramme des Rayons X des briques à 20, 30 et 40% en masse de la cendre de pyrrhotite.

Q : Quartz ; H : Hématite ; G : Gehlénite ; D : Dolomite ; Dp : Diopside ; Ab : Albite à faible teneur en calcium ; A : diopside à faible teneur en Aluminium.

III.3 Etude du frittage

III.3.1 Essai de la dilatation thermique

Cette mesure a été étudiée par le dilatomètre DIL 402 Expeditis avec une vitesse de chauffe de 3°C/min. L'essai est effectué sur des briques élaborées en argiles avec des pourcentages en cendre de pyrrhotite : 0, 30 et 60%. Les courbes de dilatation obtenues sont reportées sur la figure 6.

L_0 : Longueur de la brique avant dilatation thermique ; L : longueur de la brique au cours de la dilatation thermique ; dL/L_0 : le facteur de dilatation thermique.

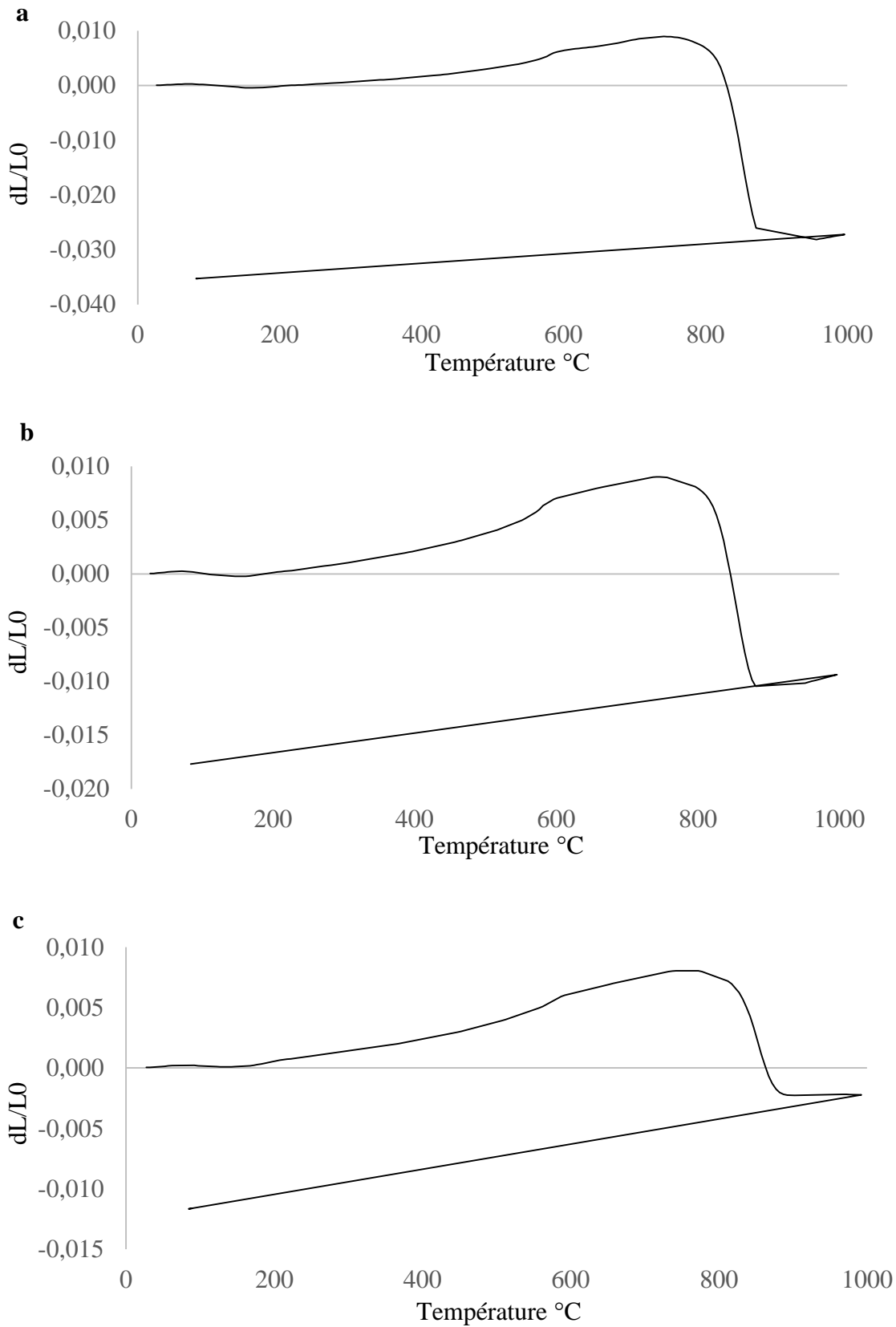


Figure. 6: Courbes de dilatation des briques à base d'argile et à différentes teneur en cendre de pyrrhotite : a) 0% ; b) 30% et c) 60%

A partir des résultats de la dilatation thermique et de l'ATD/ATG, on peut tirer deux principales informations :

- Premièrement, le profil de dilatation donne une idée sur le retrait des briques élaborées en fonction du pourcentage de la cendre ajoutée. La figure 7 montre clairement que l'ajout de la cendre fait diminuer le facteur dL/L_0 , ce qui donne aux briques le pouvoir de garder leurs formes initiales et améliore leurs propriétés physiques. En effet, la diminution des variations dimensionnelles engendre la diminution du risque d'apparition de fentes de séchage, ces dernières peuvent affecter les propriétés physiques et mécaniques du corps céramique à savoir la porosité, la densité, la résistance au force mécanique...

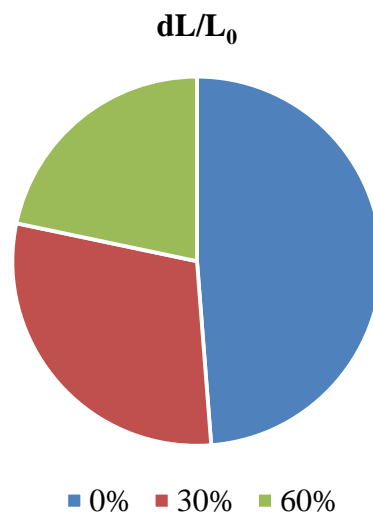


Figure. 7 : Profils de dilatation des briques à 0, 30 et 60 % en cendre

- Deuxièmement, l'analyse dilatométrique permet de définir le programme de frittage, qui est essentiel pour aborder l'élaboration de n'importe quel matériau céramique, en donnant des informations sur les plages des températures où le matériau se dilate continuellement sans subir aucune déformation. Dans ce cas, l'analyse de la dilatation thermique montre que les trois échantillons se dilatent continuellement sans aucune déformation décelée jusqu'à 750°C.

III.3.2 Programme de traitement thermique des briques

Selon l'analyse ATD/ATG et l'essai de dilatométrie, quatre domaines de températures peuvent être identifiés. Ces domaines sont illustrés au tableau 3. L'identification de ces domaines a permis d'établir le programme de traitement thermique le plus adéquat à la cuisson des briques élaborées à partir de l'argile et de la cendre. Ce programme de frittage met en exergue la température du traitement en fonction du temps ainsi que la vitesse de chauffe. La figure 8 présente le programme établi à partir de cette étude du frittage.

Tableau. 3 : Justification du programme de frittage choisi

Intervalle de température °C	Vitesse de chauffe °C/min	Observations
20-200	8	Elimination de l'humidité : l'eau hygroscopique (100°C) ;
200-350	2	Vitesse lente pour que la combustion de la matière organique se fasse sans apparition de microfissures qui peuvent se provoquer par le dégagement des gaz provenant de la combustion ; (260-347°C)
350-750	8	Vitesse rapide où le matériau se dilate continuellement sans particularité ;
750-1000	2	Vitesse lente pour mieux décomposer les carbonates (813.31°C).
1000-20	1	Vitesse lente pour éviter toute déformation de structure.

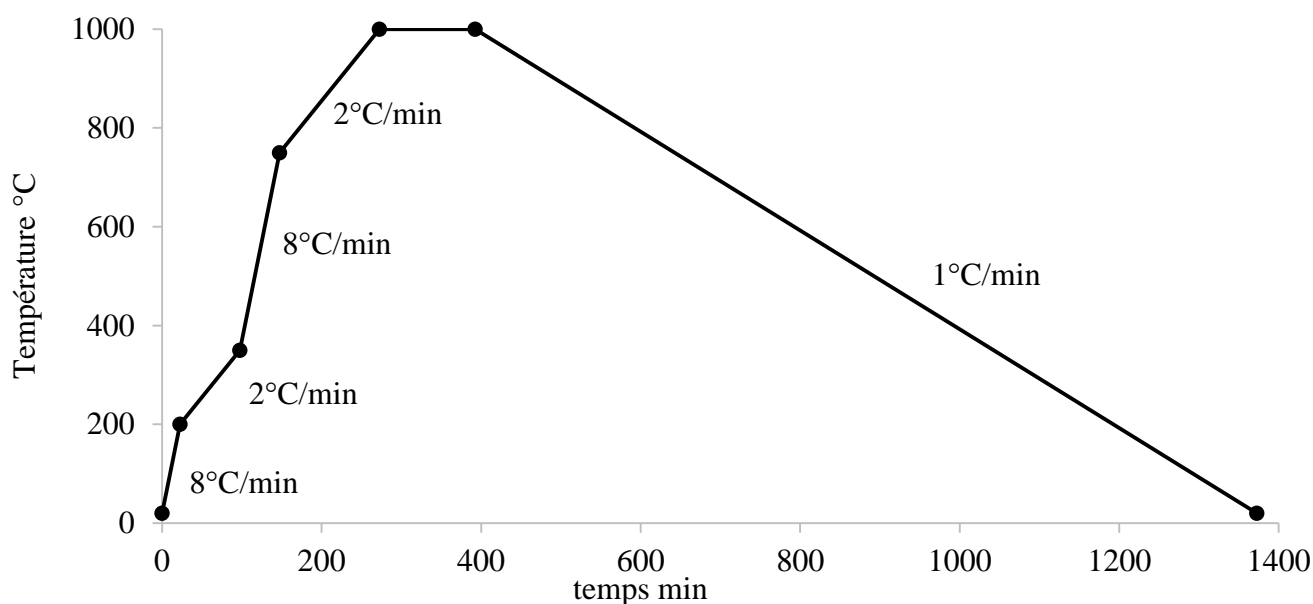


Figure. 8 : Programme du traitement thermique des briques

III.4 Étude des propriétés technologiques des briques élaborées et traitées à 1000°C

La qualité des briques en terre cuite frittées à 1000°C obtenues avec une teneur en cendre de pyrrhotite allant jusqu'à 50% en poids, a été évaluée sur la base de leurs propriétés technologiques : retrait, absorption d'eau, densité, résistance à la flexion et porosité. Les briques d'argile contenant 0% en poids de cendre (c.à.d.: 100% d'argile) ont été considérées comme une référence.

Il est à signaler qu'aucune des briques élaborées avec de l'argile et de la cendre ne présentait de tâches ou de défauts de surface.

III.4.1 Effet de l'ajout de la cendre sur le paramètre couleur des briques

La couleur des briques après cuisson est un paramètre important permettant de qualifier les briques en terre cuite. Dans cette étude, toutes les briques élaborées, quelle que soit leurs teneurs en cendre de pyrrhotite, présentaient une couleur rouge après traitement à 1000°C (Figure. 9). Ce comportement peut être essentiellement attribué à la présence en grande quantité du colorant oxyde de fer Fe_2O_3 dans la cendre, et aussi à la faible quantité de calcium dans l'argile [19].

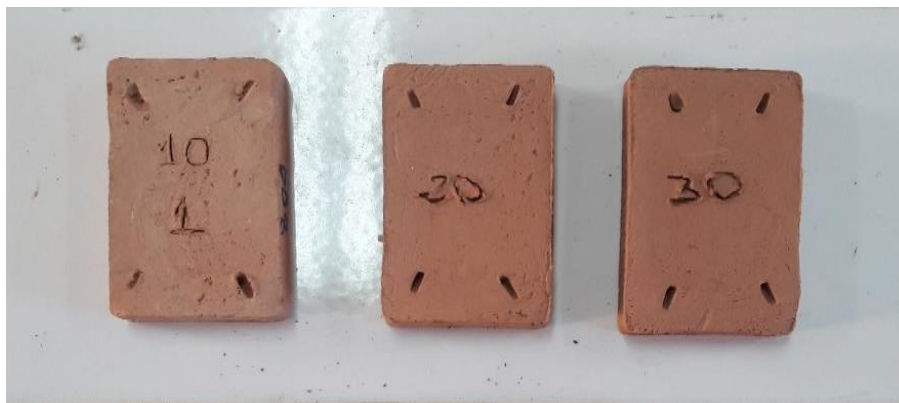


Figure. 9 : Couleur des briques élaborées, après traitement à 1000°C.

III.4.2 Retrait des briques d'argile et de cendre de pyrrhotite

En ce qui concerne le retrait, plus le pourcentage en cendre de pyrrhotite augmente dans le mélange, plus les briques d'argile fabriquées conservent leurs formes initiales. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 10. Ils sont conformes aux résultats obtenus dans la littérature et aux normes ASTM pour les briques en terre cuite, exigeant une valeur du retrait après cuisson inférieure à 8% [19].

Les particules de la cendre sont très denses ($4,33 \text{ g / cm}^3$) et leur LOI est faible. Ayant une densité élevée et une forme sphérique avec une surface lisse, les particules de la cendre absorbent très peu d'eau durant la formation de la pâte. Et de ce fait, la demande en eau de gâchage diminue lors de l'élaboration des masses de formation des briques (Figure. 10). Trois mécanismes peuvent apporter une explication à ce comportement :

- La forme sphérique et la surface lisse des particules de la cendre réduisent le frottement entre les particules ;
- L'adsorption des fines particules de la cendre sur les grains d'argile empêche la formation d'agrégats qui peuvent piéger l'eau ; ainsi que
- L'effet de tassement durant le façonnage des briques fait que les particules de cendre combrent le maximum de vide.

Ainsi, les particules de la cendre de pyrrhotite stabilisent les processus de séchage et de combustion et créent une carcasse dans laquelle les particules d'argile ne peuvent pas

s'approcher les unes des autres, et c'est la raison pour laquelle le rétrécissement diminue après le traitement thermique. Ces résultats sont en parfaite cohérence avec ceux obtenus par étude de la dilatation sus-mentionnés (paragraphe III.3.1).

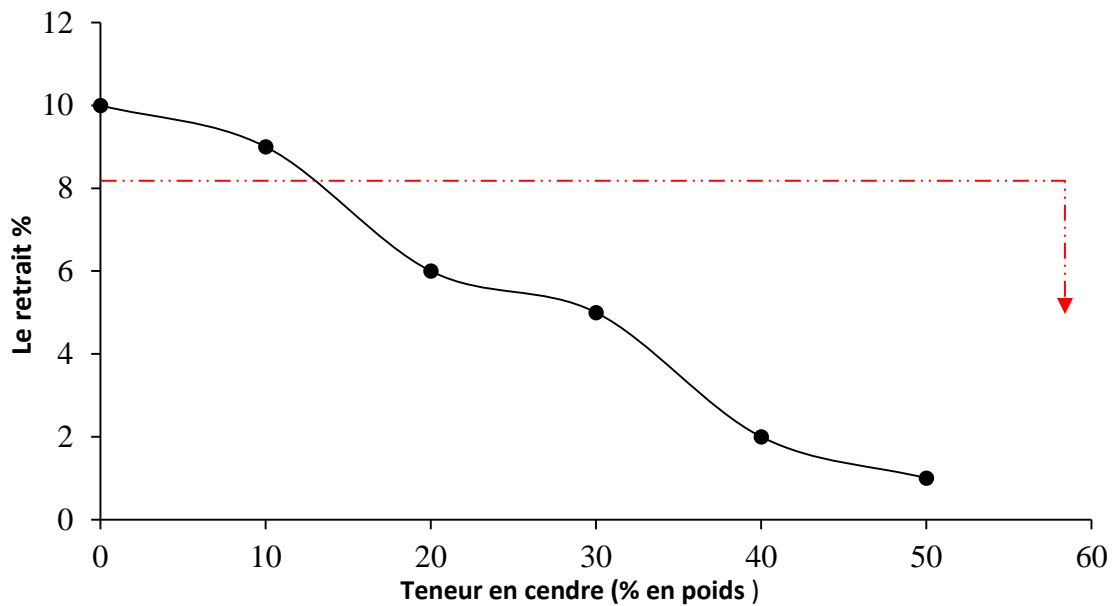


Figure. 10 : Evolution du retrait des briques traitées à 1000°C.

III.4.3 Perte de poids des briques d'argile et de cendre de pyrrhotite

La perte de poids des briques après frittage est maximale pour la brique de référence (0% en cendre) avec une valeur de 20% (Figure. 11). Cette valeur diminue avec l'augmentation du pourcentage en cendre dans la masse de formation des briques en terre cuite. Et selon la littérature [20], afin d'avoir de bonnes performances, la perte de poids des briques après cuisson doit être inférieure à 15% [21].

La cendre de pyrrhotite a une faible LOI et la perte de poids des briques contenant de la cendre pourrait être principalement due à la décomposition lors de réactions de déshydroxylation de minéraux argileux, à la combustion de matières organiques et à la décomposition du carbonate de l'argile.

Ainsi, l'ajout de la cendre provoque un ralentissement de la perte de poids des briques élaborées.

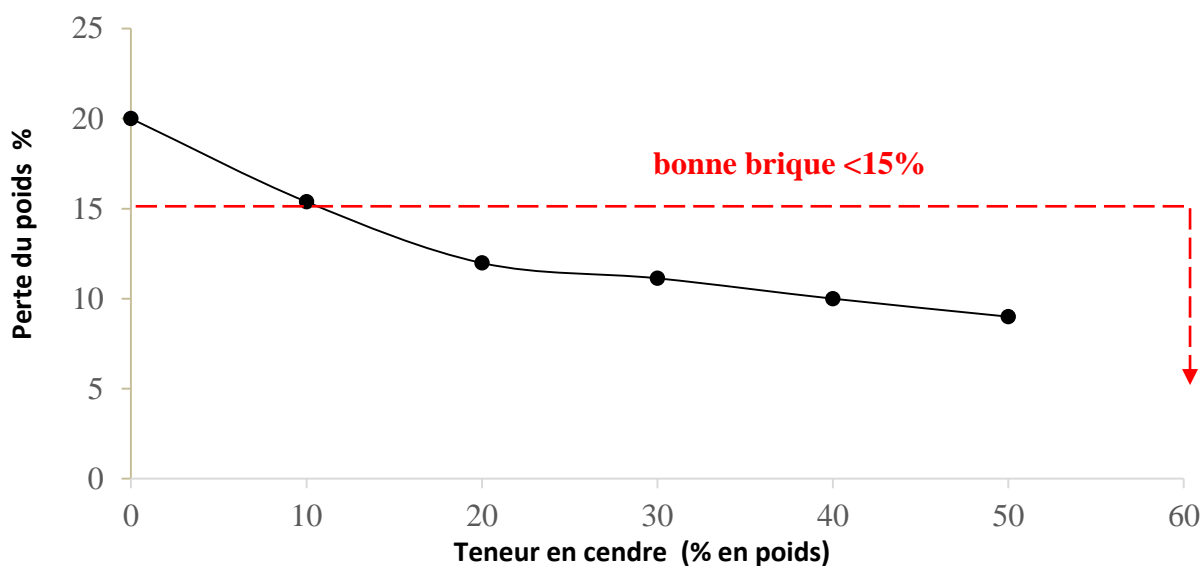


Figure. 11 : Evolution de la perte au poids des briques traitées à 1000°C.

III.4.4 Densité apparente et résistance à la flexion des briques d'argile et de cendre

Les résultats des tests de la densité apparente et de la résistance à la flexion de la brique d'argile témoin (0% en cendre de pyrrhotite) sont respectivement $1,63 \text{ g/cm}^3$ et $7,65 \text{ MPa}$. Les résultats mettent en évidence une augmentation de la densité et la résistance à la flexion avec l'ajout de la cendre. Une nette augmentation est surtout observée quand la cendre est ajoutée à des pourcentages compris entre 20 et 40 %. La densité apparente augmente jusqu'à $2,04 \text{ g/cm}^3$. Et selon la norme française NF P 94-093 citée par AFNOR 1999 [8, 22,23], les bonnes briques légères ont une densité comprise entre $1,5$ et $1,8 \text{ g/cm}^3$. Ainsi, les briques contenant de la cendre jusqu'à 30% présentent une bonne densité apparente avec augmentation de la résistance à la flexion. Un tel comportement peut être principalement lié aux facteurs suivants:

- La faible décomposition de la matière organique dans les briques contenant de la cendre, étant donné son faible LOI, laisse générer peu de pores dans la structure cuite;
- La présence d'une teneur élevée en fer dans les échantillons contenant un pourcentage élevé en cendre, tend à ne pas induire de défauts dans la matrice céramique cuite;
- La haute densité des particules de la cendre (Figure .12).

En plus, le maximum de la résistance à la flexion est observé pour la brique contenant 30% de cendre. Elle diminue pour les briques contenant plus de 30% de cendre. Ce comportement pourrait être attribué à la température de frittage qui devrait être supérieure à 1000 °C , ainsi qu'aux transformations minéralogiques complexes se produisant pendant le processus de cuisson et de refroidissement, qui dépendent de la teneur en Fe_2O_3 et en oxydes fondants.

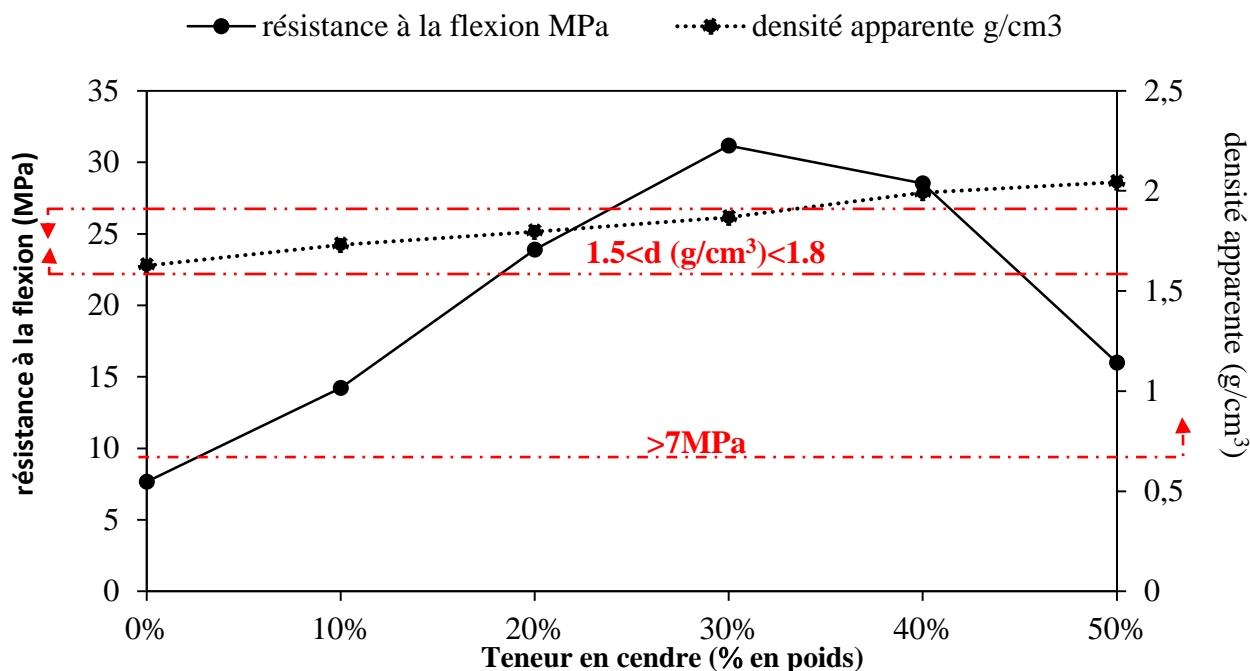


Figure. 12 : Evolution de la densité apparente et de la résistance à la flexion avec la teneur en cendre de pyrrhotite

III.4.5 Porosité et absorption d'eau des briques d'argile et de cendre

L'évolution de la porosité et de l'absorption d'eau en fonction de la teneur des briques en cendre a été aussi étudiée (Figure. 13). Il est bien connu que la porosité est influencée par la perte de poids des briques frittées et qu'elle affecte leurs propriétés technologiques. D'autre part, l'absorption d'eau est liée à la microstructure des briques cuites et détermine la fraction volumique des pores ouverts.

En ajoutant de la cendre, la capacité d'absorption d'eau des briques passe de 13,8% pour les briques de référence (0% en cendre) à 25,6% pour les briques contenant 50% en cendre (Figure.13). Les briques en terre cuite contenant de 10 à 30% en cendre présentent une capacité d'absorption d'eau qui répond aux exigences de la production industrielle de briques en terre cuite conçues pour résister aux conditions météorologiques modérées. Selon la norme ASTM C62, ce type de briques devrait avoir une capacité d'absorption d'eau ne dépassant pas 22%. [19, 24, 25]

La porosité des briques en terre cuite doit être comprise entre 20 et 55% selon la norme SIA 266, [26], et selon la norme ASTM C62 elle doit être inférieure à 40% , la figure 13 montre que seules les briques avec 40% et 50% en cendre de pyrrhotite possèdent une porosité qui dépasse 40%.

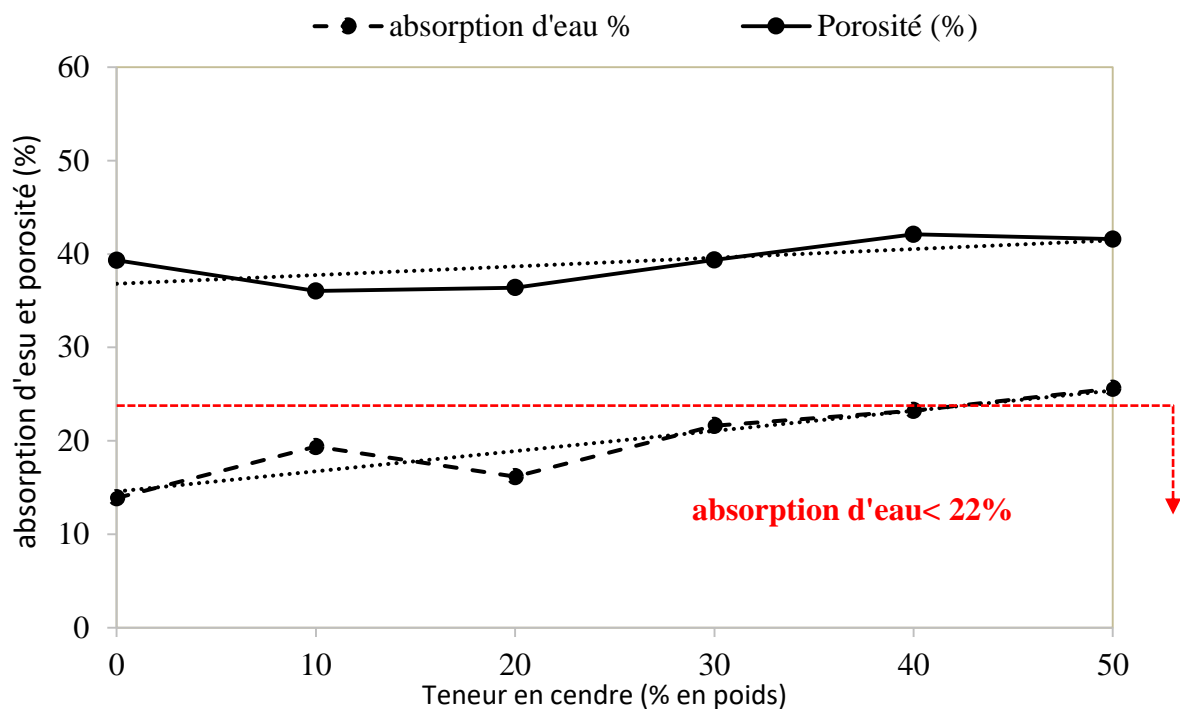


Figure. 13 : Absorption d'eau et porosité des briques

L'évolution de la porosité est conforme aux valeurs d'absorption d'eau (Figure. 13), mais pas aux valeurs de la densité apparente et de la résistance à la flexion (Figure. 12), en particulier pour les pourcentages supérieurs à 30%. Ce résultat laisse penser que les propriétés technologiques des briques élaborées sont influencées également par d'autres facteurs tels que le diamètre moyen des pores (DMP) et la surface totale des pores (STP). La variation de ces paramètres avec la teneur en cendre est représentée sur la figure 14. Dès que la teneur en cendre dépasse 30%, la porosité varie légèrement et la surface totale des pores (STP) diminue considérablement, tandis que le diamètre moyen des pores (DMP) tend vers des valeurs très grandes. Ce comportement laisse supposer que l'augmentation de la teneur en cendre provoque la coalescence des pores [27]. En effet, les micrographies de la figure 15 mettent en exergue cette coalescence. Ce phénomène fait apparaître des pores ayant un MDP très grand réparties dans une petite STP générant ainsi des régions de faiblesse. Ce qui explique la chute des valeurs de la résistance mécanique des briques une fois que la teneur en cendre est supérieure à 30%.

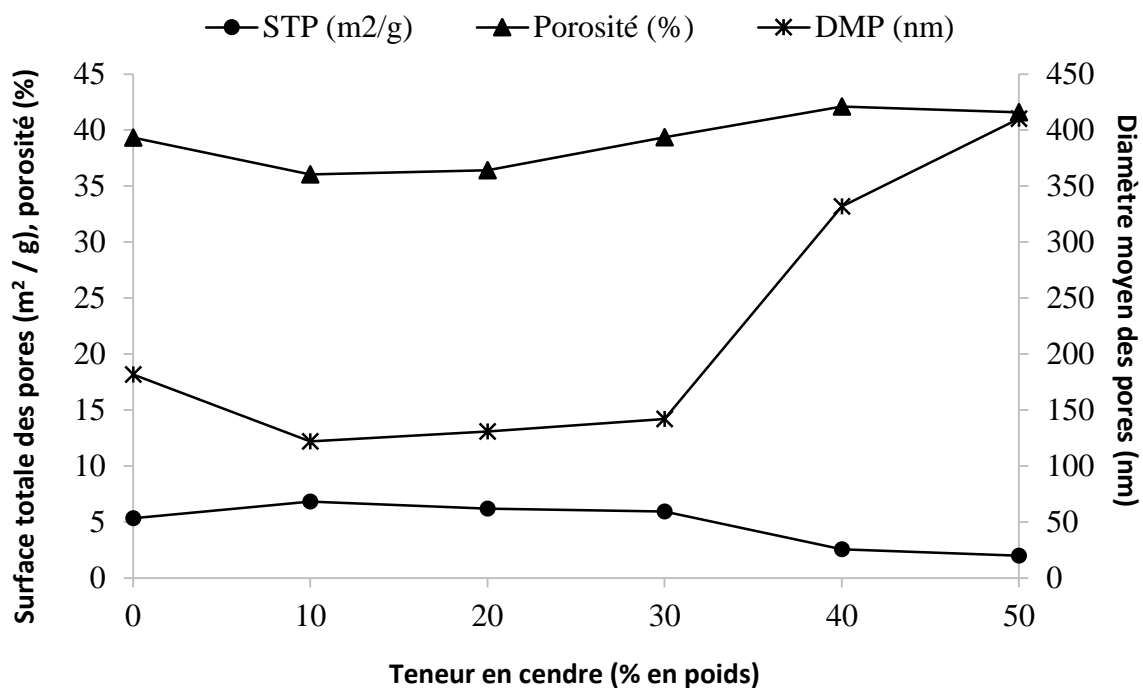
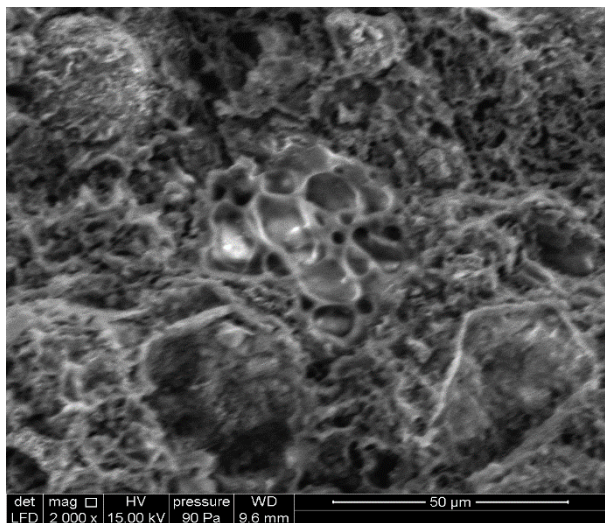


Figure. 14 : Variation de la porosité, du diamètre moyen des pores (DMP) et de la surface totale des pores (STP) en fonction de la teneur en cendre.

(a)



(b)

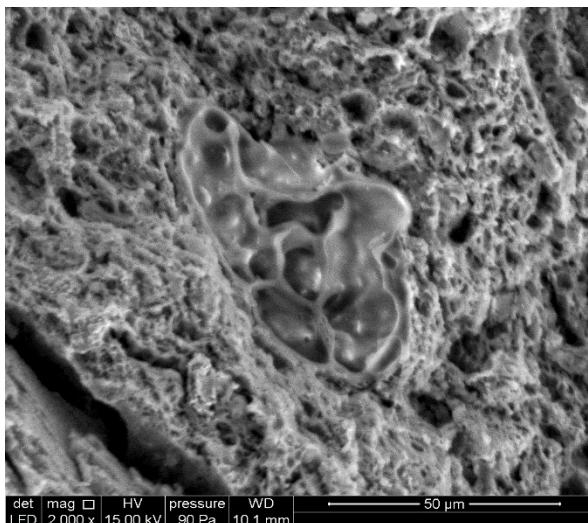


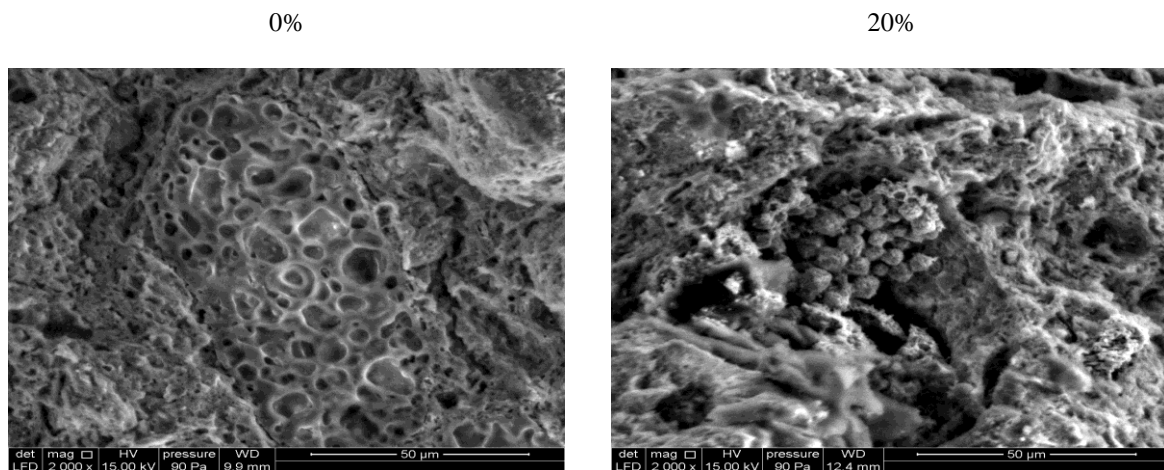
Figure. 15 : Micrographies en surfaces des briques contenant 30% (a) et 40% (b) en cendre de pyrrhotite vu par le MEB.

III.4.6 Influence de la morphologie des briques d'argile et de cendre sur leurs propriétés physiques et mécaniques

La figure 16 montre les microstructures des briques obtenues pour les surfaces de fracture après le test de résistance à la flexion diamétrale. Les briques de références (0% en cendre de pyrrhotite) présentent une microstructure poreuse. Il en est de même pour les briques contenant de la cendre de pyrrhotite. Ces résultats sont bien cohérents avec les valeurs de la porosité qui varie de 36% à 41,6 % pour les teneurs en cendre allant de 10% à 50%. En plus de cela, les micrographies laissent constater aussi que les surfaces des briques contenant 20% et 30% en cendre sont denses et solide, tandis que la surface de la brique en contenant 50% en cendre a une apparence rugueuse et variable. Cette constatation vient confirmer l'hypothèse faite suite à l'étude de la résistance mécanique de ces briques et qui consiste en la nécessité d'augmenter la température de frittage pour les briques ayant des teneurs en cendre de pyrrhotite supérieures à 30%.

L'analyse de la morphologie des briques à différentes teneurs en cendre a révélé, par ailleurs, la présence de grains grossiers parfois sous forme de cristaux. Ces grains ne sont pas identifiés dans les briques à 0% en cendre (Figure. 16).

Selon la littérature ces grains peuvent avoir un caractère peu réfractaire et donc ne réagissent pas avec les phases environnantes pendant le processus de chauffage. Aussi, ces grains sont faiblement liés aux phases environnantes, ce qui entraîne des régions de faiblesse lorsque la matrice céramique est soumise à une force externe [19].



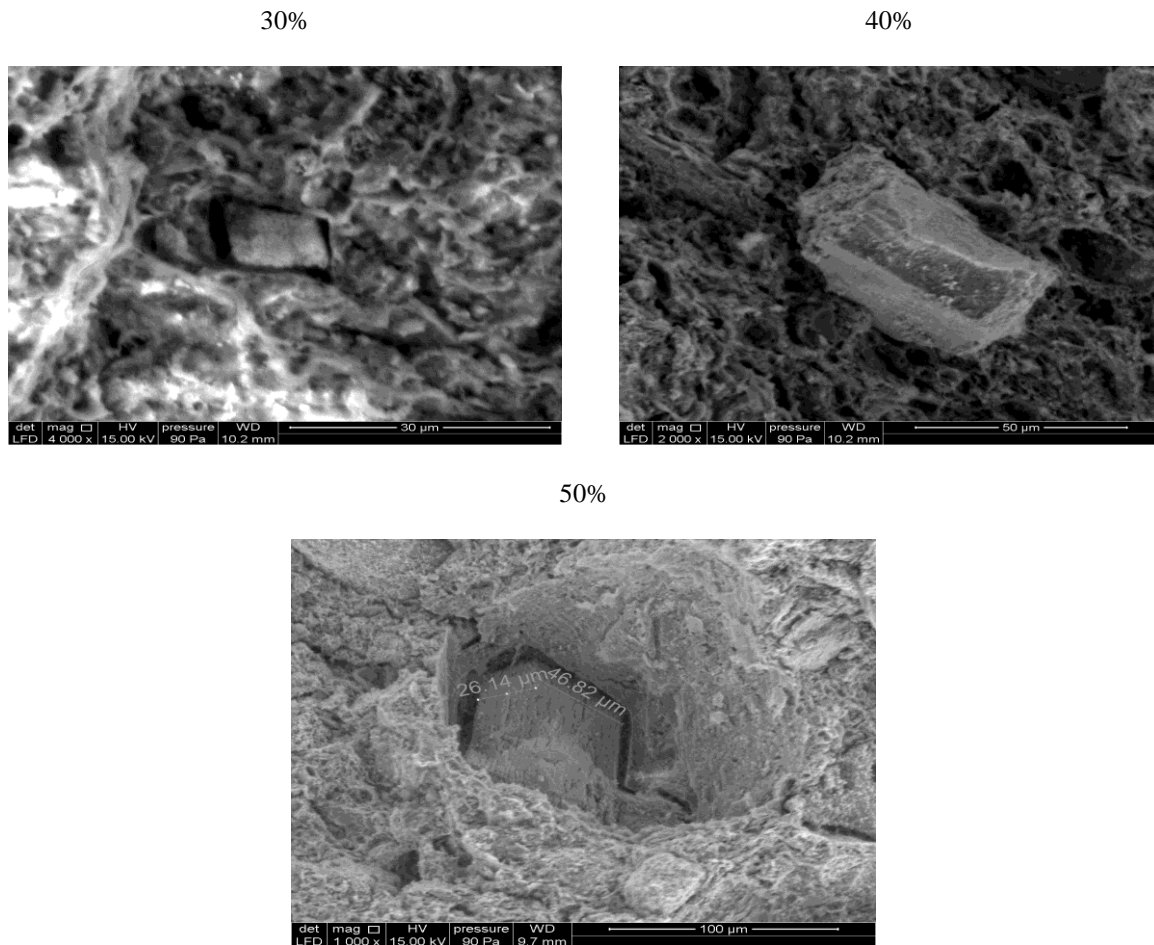


Figure. 16 : Micrographies en surface des briques d'argile à différents teneurs en cendre de pyrrhotite.

III.4.7 Récapitulatif des principaux résultats obtenus pour les briques traitées à 1000°C

L'étude des briques traitées à 1000°C montre que le fait de substituer jusqu'à 30% l'argile naturelle par la cendre de pyrrhotite a un effet positif sur les propriétés technologiques de ces briques. En effet, une variation notable de toutes ces propriétés a été constatée à savoir : la couleur, le retrait, la perte de poids, la porosité, la densité apparente, la capacité d'absorption d'eau et la résistance mécanique. Le tableau 5 récapitule les résultats obtenus pour la brique contenant 20% et 30% en cendre ainsi que les exigences de certaines normes des briques de construction disponibles dans la littérature.

Tableau. 4 : Les principaux résultats de caractérisation de la brique à 20% et à 30% de la cendre de pyrrhotite.

Essai	Norme	Exigence	Cas de la brique à 30% en cendre	Cas de la brique à 20 % en cendre
Retrait après cuisson	ASTM et CNS 382.R2002	< 8%	5%	6%
Perte de poids	CNS 382 (Chinese National Standard)	<15%	11.13%	11.98%
Porosité	SIA 266 ASTM C62	[20% - 55%] <40%	39.4%	36.41%
Absorption d'eau	ASTM C62	< 22%	21.6%	16.16%
Densité apparente	NF P 94-093	[1.5-1.8] g/cm ³	<u>1.87 g/cm³</u>	<u>1.79g/cm³</u>
Résistance à la flexion	EN 771-1	> 7 Mpa	31.16 MPa	23.88MPa

Suite à cette étude et dans le souci de mieux répondre aux impératifs du développement durable cités au début du chapitre I, et qui concernent le respect de l'environnement et l'utilisation rationnelle de ressources et d'énergie, il a été jugé nécessaire de pousser encore l'étude de la fabrication des briques à base d'argile et de cendre tout en cherchant à optimiser les conditions de fabrication en utilisant le minimum d'énergie possible.

C'est dans cet esprit que la suite de cette étude porte sur l'évaluation des propriétés technologiques des briques à base d'argile et de cendre traitées à des températures inférieures à 1000°C.

III.5 Effet de la température sur les propriétés technologiques des briques

L'effet de la température sur les propriétés technologiques des briques d'argile contenant de la cendre de pyrrhotite a été étudié pour des briques élaborées en suivant le même processus que celui utilisé précédemment. Cette étude a été cependant limitée aux briques d'argile contenant respectivement 10%, 20% et 30% en cendre de pyrrhotite, qui ont des

propriétés acceptables une fois traitées à 1000°C. Les briques à 0% en cendre de pyrrhotite ont été considérées dans ce cas comme briques de référence.

Quant au choix des températures de cuisson, il a été fait tout en prenant en considération les résultats de l'analyse thermogravimétrique et de l'analyse thermique différentielle de l'argile (matrice des briques élaborées). En effet, l'analyse thermique a révélé que le frittage de l'argile s'achève à 850°C : température à laquelle la formation des composés silico-aluminates est réalisée. Ceci veut dire qu'on ne peut pas baisser la température de cuisson des briques en dessous de 850°C. De ce fait les températures choisies pour réaliser cette étude sont : 850°C, 900°C, 950°C et 1000°C. Le programme de frittage illustré par la figure 8 a été adopté tout en modifiant la température de cuisson (c.à.d : la température la plus élevée du programme).

Les propriétés des briques traitées à ces différentes températures ont été évaluées, et plus particulièrement : le retrait, la perte de poids, la porosité, la densité apparente et la résistance mécanique.

III.5.1 Retrait des briques après traitement à différentes températures

L'évolution du retrait des briques en fonction de la température de cuisson est représentée sur la figure 17. Pour une température donnée, l'évolution du retrait des briques avec la teneur en cendre est similaire à celle déjà observée dans le cas des briques cuites à 1000°C. En effet, le retrait diminue avec la teneur en cendre. Ce comportement a été déjà attribué au fait que la cendre possède une densité élevée ; à la forme sphérique de ses grains ainsi qu'à son faible pouvoir hygroscopique, ce qui engendre une diminution en demande en eau de gâchage.

Par ailleurs, pour chaque composition de la brique, le retrait évolue légèrement avec la température lorsque celle-ci est comprise entre 850 et 950°C. Une chute du retrait des trois échantillons (10%, 20% et 30%) est observée à partir de la température 950°C,

En se référant à la littérature, les bonnes briques doivent présenter un retrait inférieur à 8%. Ceci s'applique aux briques contenant 30% traitées à 950°C et celles contenant 20% et 30% cuites à 1000°C.

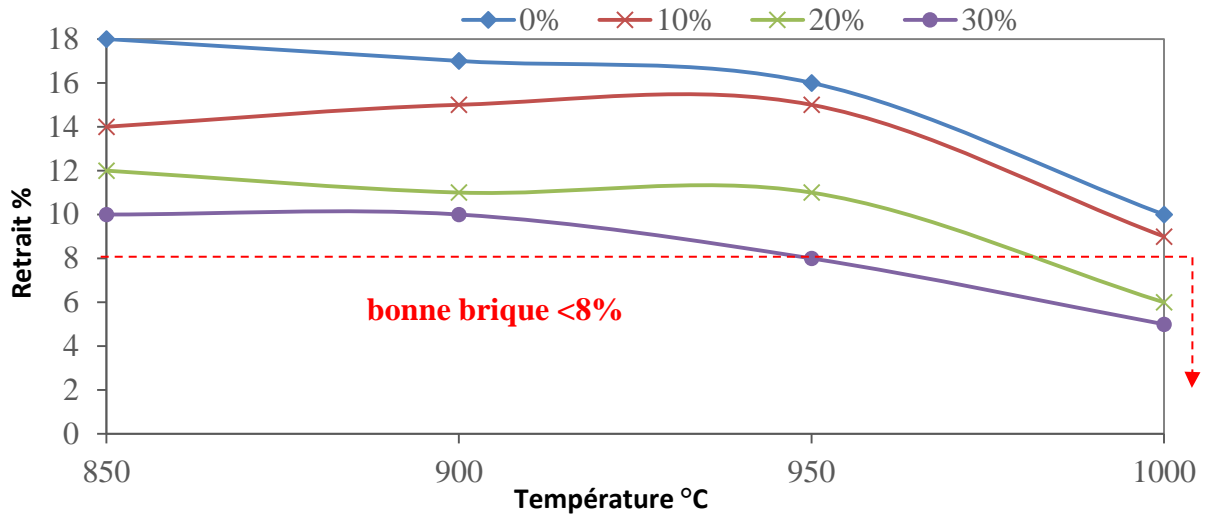


Figure. 17 : Evolution du retrait des briques en fonction de la température

III.5.2 Perte de poids des briques après traitement à différentes températures

S'agissant de l'évolution de la perte de poids en fonction de la température de cuisson (Figure. 18), elle est en parfaite cohérence avec l'évolution du retrait (Figure. 17). En effet, à une température donnée, la perte de poids diminue avec l'augmentation de la teneur en cendre de pyrrhotite. Aussi, pour une teneur en cendre donnée, la perte de poids augmente légèrement jusqu'à atteindre son maximum à 950°C puis tend vers une valeur minimale à 1000°C.

Comme déjà signalé au paragraphe III.4, les briques doivent présenter après traitement thermique une perte de poids inférieure à 15%. Ceci laisse confirmer que les briques contenant 20% et 30% en cendre et traitées aux températures 850, 900 et 1000°C peuvent être considérées comme briques ayant de bonnes performances.

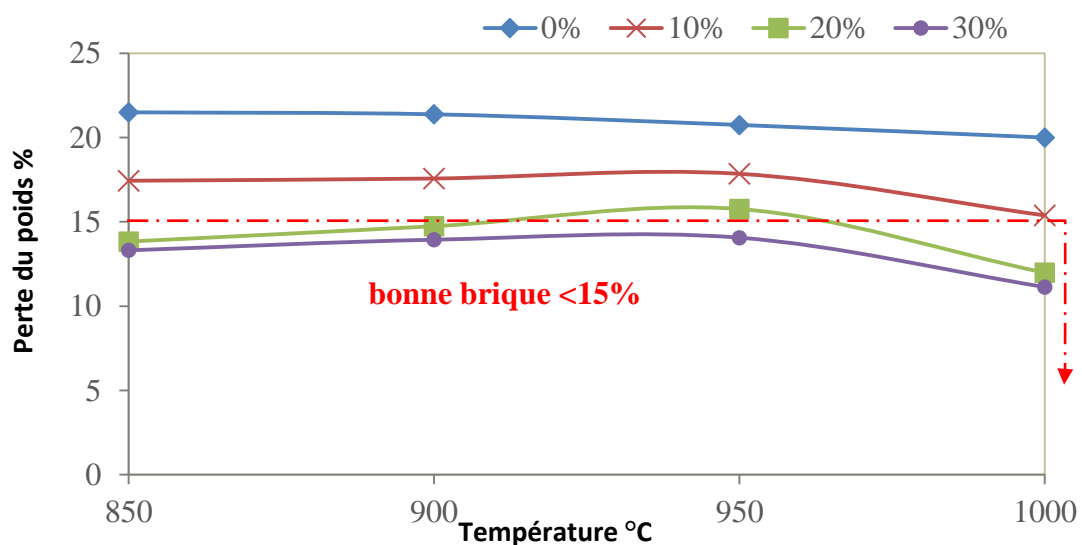


Figure. 18 : Evolution de la perte du poids des briques en fonction de la température

III.5.3 Porosité des briques après traitement à différentes températures

L'évolution de la porosité des briques en fonction de la température et de la teneur en cendre de pyrrhotite est reportée sur la figure 19. Pour toutes les températures de cuisson, la porosité varie très légèrement avec la teneur en cendre de pyrrhotite. Aussi, pour une teneur en cendre donnée, la porosité varie très légèrement avec la température quand celle-ci est comprise entre 850°C et 950°C, et augmente de façon notable quand les briques sont traitées à 1000°C.

En se référant à la littérature [26], toutes les briques traitées à 1000°C présentent le taux de porosité souhaitable pour un matériau de construction c.à.d : porosité comprise entre 20 et 55%. Il en est de même pour les briques traitées à 950°C et contenant 10%, 20% et 30% en cendre.

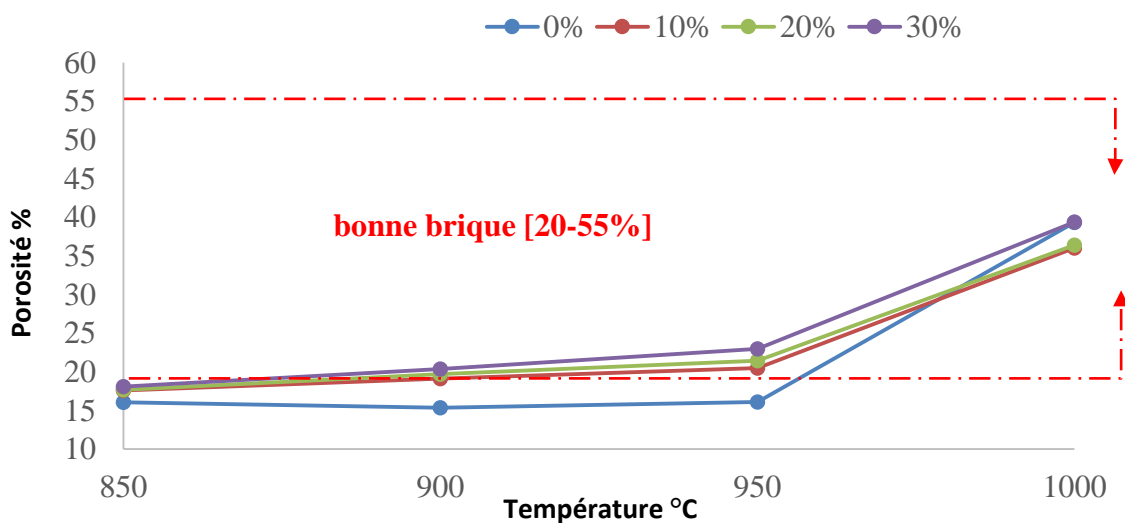


Figure. 19 : Variation de la porosité en fonction de la température et de la teneur en cendre de pyrrhotite

III.5.4 Résistance à la flexion des briques après traitement à différentes températures

L'évolution de la résistance à la flexion avec la température et la teneur en cendre est représentée sur la figure 20. Ces résultats de tests à la flexion, indépendamment de la teneur en cendre et de la température de cuisson, répondent bien aux exigences des normes de la brique de construction (EN 771-1) [28] pour lesquelles la résistance à la flexion doit être supérieure à 7MPa.

Pour toutes les températures de cuisson, la résistance à la flexion s'améliore avec l'ajout de la cendre de pyrrhotite. En effet, les briques à 0% en cendre manifestent des résistances à la flexion les plus basses quelle que soit la température de cuisson des briques.

La résistance à la flexion des briques dont les teneurs en cendre sont 0%, 10% et 20%, évoluent avec la température d'une façon aléatoire : une augmentation de la résistance suivie d'une diminution ou l'inverse. Ainsi, la résistance prend une valeur maximale :

- à 950°C pour la brique à 0% en cendre ;
- à 850°C et à 950°C pour la brique à 10% en cendre ;
- à 900°C pour la brique à 20% en cendre.

Tandis que pour la brique contenant 30% en cendre, la résistance à la flexion s'améliore avec l'augmentation de la température de cuisson. Elle varie de 16.14MPa à 850°C pour prendre la valeur maximale 31.16MPa à 1000°C.

Pour les températures inférieures à 1000°C, la brique à 20% en cendre de pyrrhotite traitée à 900°C, présente la meilleure valeur de la résistance à la flexion, de l'ordre de 28.7MPa.

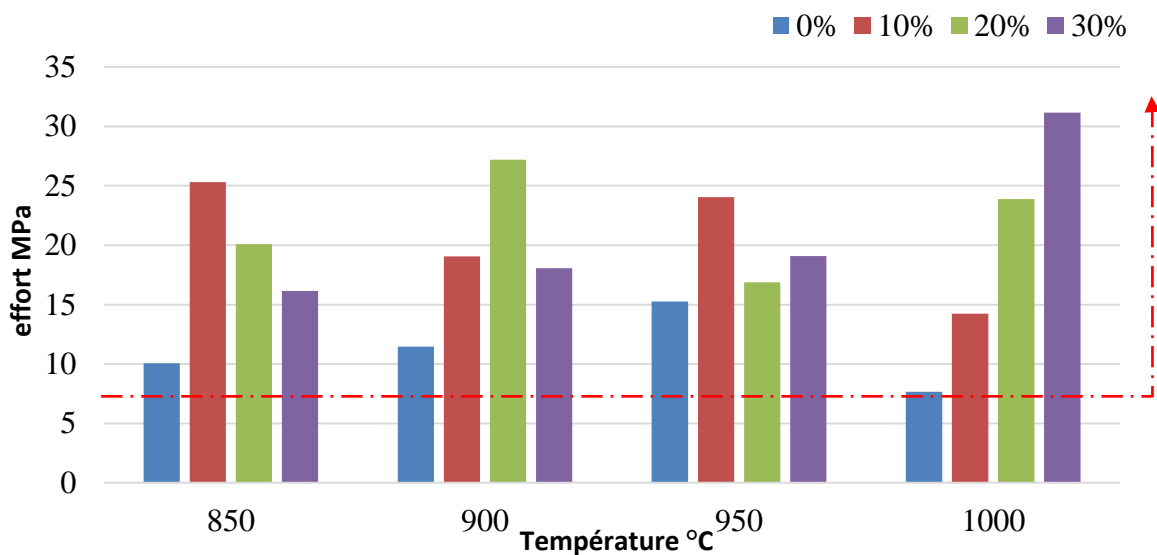


Figure. 20 : Variation de la résistance à la flexion en fonction de la température et de la teneur en cendre de pyrrhotite.

IV. Conclusion

L'étude des propriétés des briques à base d'argile et cendre de pyrrhotite traitées à 1000°C permet de conclure que les propriétés technologiques des briques changent avec le taux de substitution de l'argile par la cendre de pyrrhotite. En effet, il a été constaté une diminution du retrait et du poids des briques après traitement thermique à 1000°C. Aussi, une amélioration de la densité et de la résistance mécanique a été remarquée surtout pour les briques contenant 20% et 30% de cendre de pyrrhotite. Cependant, les briques à 30% en cendre de pyrrhotite ont présentées une densité qui dépasse les normes des briques en terre cuite avec une valeur de 1.87g/cm³. Enfin, pour les briques ayant des teneurs supérieures à 30%, elles doivent être traitées à une température supérieure à 1000°C pour avoir un frittage complet.

Par ailleurs, l'étude de l'effet de la température de cuisson sur les propriétés technologiques de ces briques a aussi révélé une amélioration remarquable des propriétés technologiques des briques contenant de la cendre de pyrrhotite, plus précisément 20% et 30% traitées à 900°C.

A 900°C, la brique à 20% en cendre de pyrrhotite est celle qui présente la meilleure résistance à la flexion (28.69MPa). Et vu qu'elle révèle une faible porosité, il a été décidé d'améliorer cette formule (20% en cendre de pyrrhotite- 80% en argile) dans la suite de ce travail (chapitre V), en ajoutant un élément organique qui une fois traité thermiquement s'évapore en laissant des pores qui vont alléger la brique ainsi élaborée.

Références

- [1] E. P. Reviews, "United Nations Economic Commission for Europe, Morocco Environmental Performance Reviews," 2016.
- [2] D. O'Rourke, L. Connelly, and C. Koshland, "Industrial ecology- a critical review," *International Journal of Environment and Pollution*, vol. 6, no. 2/3, pp. 89–112, 1996.
- [3] G. Sua-iam and N. Makul, "Rheological and mechanical properties of cement-fly ash self-consolidating concrete incorporating high volumes of alumina-based material as fine aggregate," *Construction and Building Materials*, vol. 95, pp. 736–747, 2015.
- [4] P. Muñoz Velasco, M. P. Morales Ortíz, M. A. Mendívil Giró, and L. Muñoz Velasco, "Fired clay bricks manufactured by adding wastes as sustainable construction material - A review," *Construction and Building Materials*, vol. 63, pp. 97–107, 2014.
- [5] S. Abbas, M. A. Saleem, S. M. S. Kazmi, and M. J. Munir, "Production of sustainable clay bricks using waste fly ash: Mechanical and durability properties," *Journal of Building Engineering*, vol. 14, no. June, pp. 7–14, 2017.
- [6] A. M. Musthafa, K. Janaki, and G. Velraj, "Microscopy, porosimetry and chemical analysis to estimate the firing temperature of some archaeological pottery shreds from India," *Microchemical Journal*, vol. 95, no. 2, pp. 311–314, Jul. 2010.
- [7] S. M. S. Kazmi, S. Abbas, M. A. Saleem, M. J. Munir, and A. Khitab, "Manufacturing of sustainable clay bricks: Utilization of waste sugarcane bagasse and rice husk ashes," *Construction and Building Materials*, vol. 120, pp. 29–41, Sep. 2016.
- [8] N. Quijorna, A. Coz, A. Andres, and C. Cheeseman, "Recycling of Waelz slag and waste foundry sand in red clay bricks," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 65, pp. 1–10, Aug. 2012.
- [9] F. Farcas and P. Touzé, "La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)," *BULLETIN DES LABORATOIRES DES PONTS ET CHAUSSÉES*, vol. 230, no. 4350, pp. 77–88, 2001.
- [10] A. Qlihaa, S. Dhimni, F. Melrhaka, N. Hajjaji, and A. Srhiri, "Caractérisation physico-chimique d'une argile Marocaine [Physico-chemical characterization of a morrocan clay]," *Environ Sci*, vol. 7, no. 5, pp. 1741–1750, 2016.
- [11] A. A. et M. R. A. Lahsini, J. Bentama, "Caractérisation physico-chimique et étude du frittage d'une argile destinée à l'élaboration de membranes de filtration tangentielle," *J Chim Phys*, vol. 95, no. May, pp. 1001–1019, 1998.
- [12] S. Jeddi, A. Ouassini, M. El Ouahhaby, and H. Mghafri, "Valorisation of natural mineral substances (NMS) at adsorption techniques: Case of olive oil mill waste waters," *Journal of Materials and Environmental Science*, vol. 7, no. 2, pp. 488–496, 2016.
- [13] N. Yener, Ü. İeï, and Y. İ. Sar, "Thermal behavior of a mineral mixture of sepiolite and dolomite," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 88, no. 3, pp. 813–817, 2007.

- [14] H. Sun, M. Nelson, F. Chen, and J. Husch, "Soil mineral structural water loss during loss on ignition analyses," *CANADIAN JOURNAL OF SOIL SCIENCE*, pp. 603–610, 2009.
- [15] E. Garcia-díaz, "Réactivité pouzzolanique des métakaolinites : Corrélations avec les caractéristiques minéralo-géologiques des kaolinites," l'école nationale supérieure des mines de SAINT-ETIENNE et de l'institut national polytechnique de GRENOBLE, 1995.
- [16] H. Hashimoto, E. Komaki, F. Hayashi, and T. Uematsu, "Partial decomposition of dolomite in CO₂," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 33, no. 2, pp. 181–188, Jul. 1980.
- [17] R. M. McIntosh, J. H. Sharp, and F. W. Wilburn, "The thermal decomposition of dolomite," *Thermochimica Acta*, vol. 165, no. 2, pp. 281–296, Aug. 1990.
- [18] D. Eliche-Quesada, M. A. Felipe-Sesé, J. A. López-Pérez, and A. Infantes-Molina, "Characterization and evaluation of rice husk ash and wood ash in sustainable clay matrix bricks," *Ceramics International*, vol. 43, no. 1, pp. 463–475, Jan. 2017.
- [19] Y. Taha, M. Benzaazoua, R. Hakkou, and M. Mansori, "Natural clay substitution by calamine processing wastes to manufacture fired bricks," *Journal of Cleaner Production*, vol. 135, pp. 847–858, 2016.
- [20] C. Bories, M.-E. Borredon, E. Vedrenne, and G. Vilarem, "Development of eco-friendly porous fired clay bricks using pore-forming agents: A review," *Journal of Environmental Management*, vol. 143, pp. 186–196, Oct. 2014.
- [21] K.-L. Lin, "The effect of heating temperature of thin film transistor-liquid crystal display (TFT-LCD) optical waste glass as a partial substitute partial for clay in eco-brick," *Journal of Cleaner Production*, vol. 15, no. 18, pp. 1755–1759, Dec. 2007.
- [22] A. W. Bruno *et al.*, "Briques de terre crue : procédure de compactage haute pression et influence sur les propriétés mécaniques To cite this version : HAL Id : hal-01167676 Briques de terre crue : procédure de compactage haute pression et influence sur les propriétés mécanique," 2015.
- [23] S. Camp, J. G. Olivier, P. Daniel, R. J. Kaelin, and D. Schweitzer, "Comportement mécanique de l'argile de couverture d'un centre de stockage de déchets très faiblement radioactifs," *AUGC*, no. Juin, pp. 1–8, 2006.
- [24] D. Eliche-Quesada, M. A. Felipe-Sesé, J. A. López-Pérez, and A. Infantes-Molina, "Characterization and evaluation of rice husk ash and wood ash in sustainable clay matrix bricks," *Ceramics International*, vol. 43, no. 1, pp. 463–475, 2017.
- [25] A. Mezencevova, N. N. Yeboah, S. E. Burns, L. F. Kahn, and K. E. Kurtis, "Utilization of Savannah Harbor river sediment as the primary raw material in production of fired brick," *Journal of Environmental Management*, vol. 113, pp. 128–136, 2012.
- [26] Anonyme, "Terres cuites et Maçonneries Breve historique Quelques repères." [Online]. Available: http://www.paysdecernes.org/IMAGES/2007/La_brique.pdf.
- [27] F. Zenikheri *et al.*, "Elaboration of porous gehlenite and anorthite based ceramics using low

price raw materials," *Cerâmica*, vol. 62, no. 363, pp. 242–248, 2016.

- [28] M. Sutcu and S. Akkurt, "The use of recycled paper processing residues in making porous brick with reduced thermal conductivity," *Ceramics International*, vol. 35, no. 7, pp. 2625–2631, Sep. 2009.

Chapitre V : Effet de l'ajout d'un déchet organique sur les propriétés technologiques des briques à base d'argile et de cendre de pyrrhotite

Ce chapitre a fait l'objet :

- *d'une mobilité de trois mois, dans le cadre du programme Erasmus+, au sein de « Institute of Building Materials ». à Vilnius, du 02-04-2017 au 02-07-2017 ;*
- *d'un article communiqué oralement et publié: 13th International Conference MODERN BUILDING MATERIALS, STRUCTURES AND TECHNIQUES, les 16 et 17 Mai 2019.*

➤ **The influence of the addition of both organic and mineral waste on the physico-mechanical properties of clay-based brick for construction (pottery clay)**
<https://doi.org/10.3846/mbmst.2019.004>

Liste des figures :

Figure. 1 : Composition des masses de formation (% en masse)

Figure. 2: Evolution du retrait des briques avec la température du traitement thermique et la teneur des briques en CP et en S

Figure. 3: Variation de la perte de poids des échantillons en fonction de la température et de la composition de la masse de formation

Figure. 4: Variation de l'absorption d'eau avec le pourcentage d'additifs et la température

Figure. 5: Variation de la porosité des briques cuites à 1000°C et à 900°C.

Figure. 6 : Variation de la densité des corps céramiques brûlés à 1000°C et à 900°C.

Figure. 7: La résistance à la compression des briques en fonction de la température de cuisson et de la composition de la masse de formation.

Figure. 8 : (a) ATG / (b) ATD diagramme de briques en sciure de bois et cendre de pyrrhotite

Figure. 9: Diagramme de R-X (nm) de : (A: 1000°C), (B: 1000°C), (C: 1000°C), (C: 900°C);

Q quartz SiO_2 , An Anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, Ab Albite (Ab) $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, M magnetite Fe_3O_4 , H hematite Fe_2O_3 .

Figure. 10: Micrographies des briques de type A, B, C et D cuites à 1000°C

Figure. 11: Microstructure des briques à différents teneurs en sciure de bois traitées à 900°C.

Tableau. 1 : Composition des mélanges ayant servis à l'élaboration des masses de formation

I. Introduction

Dans le précédent chapitre, l'étude de l'effet de l'ajout de la cendre de pyrrhotite aux briques d'argile a donné des résultats satisfaisants. En effet, l'addition jusqu'à 30% de cendre de pyrrhotite à la brique d'argile permet d'améliorer ses propriétés technologiques après traitement thermique à 1000°C. Ainsi, la résistance à la flexion varie de 7,66 MPa (pour la brique à 0% en cendre de pyrrhotite) à 31,16. MPa (pour la brique à 30% en cendre de pyrrhotite). Aussi, la brique contenant 20% en cendre de pyrrhotite et 80% d'argile présente, après traitement à 900°C, une résistance à la flexion qui est de l'ordre de 28.69MPa. Cependant, cette brique s'avère être lourde et dense. Et dans la perspective d'obtenir une brique d'argile et de cendre de pyrrhotite, présentant des propriétés technologiques acceptables, avec le minimum d'énergie possible, il a été jugé judicieux d'étudier ces dernières briques tout en cherchant à réduire leur poids. Il a été donc opté d'introduire un autre élément dans la matrice de ces briques permettant à la fois de réduire le poids et de maintenir leurs propriétés physico-mécaniques dans les limites exigées par les normes internationales.

Ce chapitre vise à évaluer, après traitement à 900°C et 1000°C, les propriétés mécaniques et physiques (résistance à la compression, densité, porosité, absorption d'eau, etc.) de briques cuites incorporant un déchet organique qui est la sciure de bois (déchet du secteur artisanal de la ville de Fès) à un mélange d'argile et de déchet minéral qui est la cendre de pyrrhotite.

II. Elaboration des briques à base d'argile et de déchets

Dans cette étude, les matières premières utilisées sont : l'argile jaune de la ville de Fès, la cendre de pyrrhotite et la sciure du bois de cèdre.

L'argile et la cendre de pyrrhotite sont les mêmes que celles déjà étudiées dans les chapitres 3 et 4. Et comme déjà signalé, l'argile utilisée est principalement exploitée dans la fabrication de produits céramiques. Elle se compose essentiellement de : calcite CaCO_3 , quartz SiO_2 , kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5 (\text{OH})_4$ et dolomite $\text{Ca, Mg} (\text{CO}_3)_2$. Quant à la cendre de pyrrhotite utilisée, il a été montré au chapitre III qu'il s'agit d'un déchet se composant principalement d'hématite Fe_2O_3 (64,9%), de quartz SiO_2 (13%) et d'alumine Al_2O_3 (4,01%) [1].

Quatre séries de briques ont été élaborées avec des masses de formation sous forme de mélanges d'argile incorporant différents teneurs en cendre de pyrrhotite (CP) et en sciure du bois de cèdre (S). La composition de ces masses de formation est présentée dans le Tableau 1.

Tableau. 1 : Composition des mélanges ayant servis à l'élaboration des masses de formation

Séries	Argile (Ar)	CP	S
A	75%	20%	5%
B	70%	20%	10%
C	80%	20%	5% de la masse totale de la cendre et de l'argile
D	80%	20%	10% de la masse totale de la cendre et de l'argile

La figure 1 montre la variation de la quantité d'eau avec la masse de formation. Il est à noter que la quantité d'eau augmente avec l'augmentation du pourcentage de la sciure de bois dans la masse de formation.

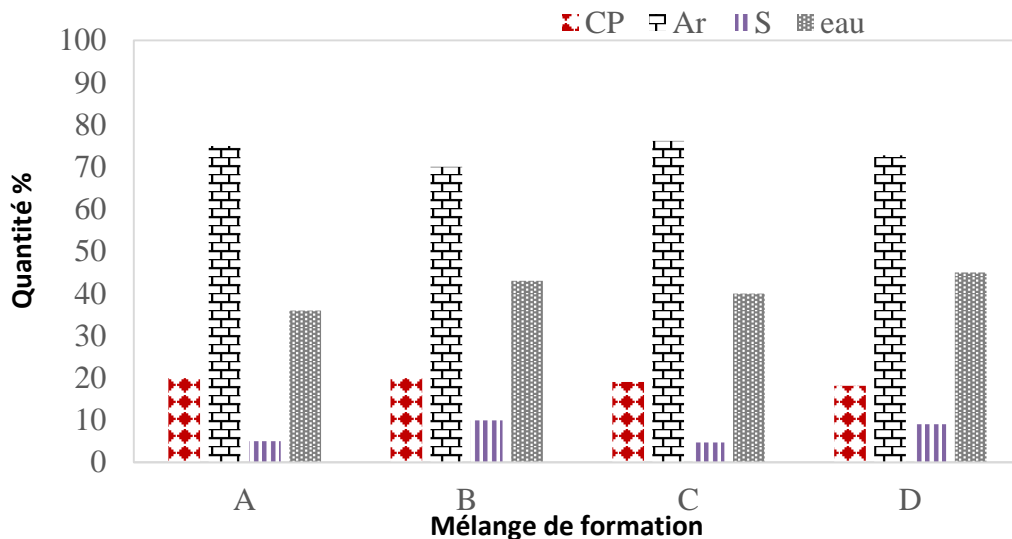


Figure. 1 : Composition des masses de formation (% en masse)

L'élaboration des briques a été réalisée selon le programme adopté par l'Institut des Matériaux de Construction. Ainsi, l'argile et les additifs ont été séchés à une température entre 100 et 105°C, puis broyés. Le mélange sec des composants a été préparé, ensuite arrosé jusqu'à ce que l'humidité atteigne le niveau approprié pour la formation des briques. Il a été constaté que les deux déchets, la cendre et la sciure, s'inséraient facilement dans la masse de formation. La conservation pendant 24 heures de la masse de formation dans le dessiccateur est une étape essentielle pour avoir une répartition uniforme de l'humidité. Enfin, des briques ont été confectionnées par moulage, les dimensions du moule métallique sont : l = 30mm; L = 30 mm; e = 20mm.

Comme indiqué précédemment, les briques élaborées ont été séchées à la température ambiante du laboratoire jusqu'à stabilisation du poids et du retrait, puis séchées dans une étuve pendant 24 heures à la température 105 ± 5°C.

Enfin, le traitement thermique des briques a été effectué aux températures 900°C et 1000°C. La durée de traitement thermique (chauffage-combustion-refroidissement) était de 30 heures tout en maintenant la combustion à la température la plus élevée pendant 2 heures.

III. Caractérisation des briques à base d'argile et de déchets

Afin d'évaluer la performance des briques élaborées, leurs propriétés physiques et mécaniques ont été étudiées. Cette étude a été complétée par une analyse minéralogique, thermique et morphologique des briques.

Les propriétés physiques et mécaniques des briques cuites ont été déterminées, selon les méthodes décrites au chapitre II. Il s'agit du :

- suivi de la perte de poids et du retrait des briques par les équations simples suivantes:

$$perte\ du\ poids = \frac{poids\ original - poids\ après\ cuisson}{poids\ original} * 100$$

$$retrait = \frac{longueur\ originale - longueur\ après\ cuisson}{longueur\ originale} * 100$$

- La détermination de la porosité ouverte totale, de l'absorption d'eau et de la densité en suivant la méthode de saturation sous vide selon le montage illustré au paragraphe (IV.1.4 chapitre II) [2]. Pour rappel, les formules utilisées sont:

$$d = \frac{M0}{M2 - M1}$$

$$Wr = \frac{M2 - M0}{M2 - M1}$$

$$Ws = \frac{Mt - Ms}{Ms} * 100$$

d: densité g/cm³; Wr: porosité totale (%); Ws: absorption d'eau (%). M0: masse initiale de l'échantillon (g); M₁: la masse émergée (dans l'eau) (g); M₂: la masse imbibée (dans l'air) (g). Ms est la masse de l'échantillon après séchage (g); Mt est la masse de l'échantillon après trempage (g);

Les techniques d'analyses et les appareillages ayant été utilisés pour la caractérisation minéralogique, thermique et morphologique des briques sont aussi détaillés aux paragraphes (IV.1.3, IV.2.1 et IV.2.2) dans le chapitre II. Ces techniques ont consisté en l'étude par diffraction des rayons X, l'analyse thermogravimétrique et thermique différentielle ainsi que la microscopie électronique à balayage.

IV. Résultats et discussion

IV.1 Étude des propriétés technologiques des briques élaborées

IV.1.1 Retrait

La variation du retrait des briques élaborées en fonction de la température et de la teneur en additifs (CP et S) est présentée sur la figure 3. Ces résultats montrent que le retrait est très important pour les briques traitées à la température 105°C, et cela pour la simple raison que les briques contiennent encore de l'eau de gâchage ce qui rend le rétrécissement considérable. Aussi, le rétrécissement à cette température diminue avec l'augmentation de la teneur en sciure

de bois, ce qui peut s'expliquer par le fait que 105°C n'est pas une température à laquelle la sciure de bois brûle.

Quant aux briques cuites aux températures 900°C et 1000°C, le rétrécissement augmente avec la teneur en sciure de bois (Figure. 2) tout en restant dans la limite de la norme requise dans la littérature, et qui doit être une valeur inférieure à 8% [3]. Ce comportement est normal étant donné qu'aux températures 900°C et 1000°C la sciure de bois est totalement brûlée, ce qui peut générer des pores pouvant conférer aux briques traitées à ces températures une capacité d'absorption d'eau très intéressante.

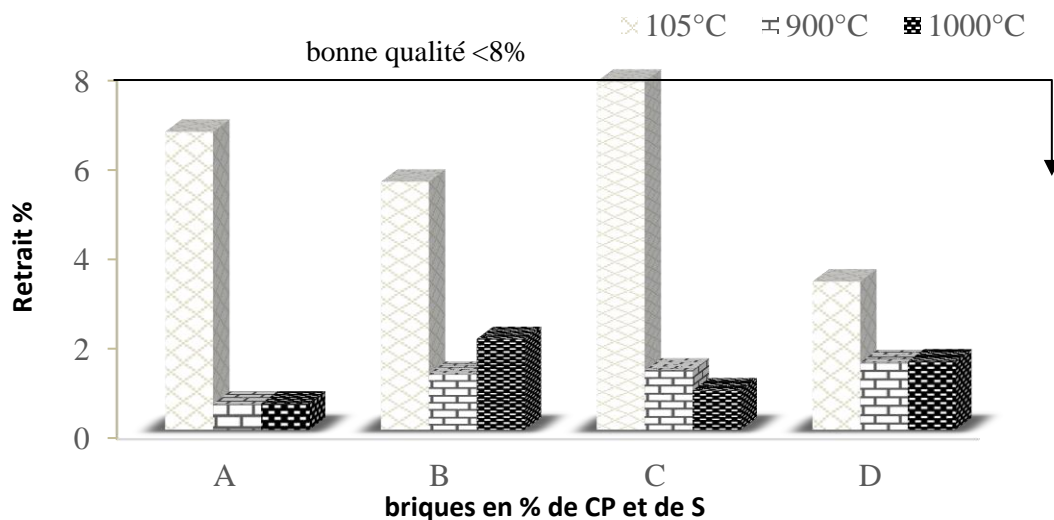


Figure. 2: Evolution du retrait des briques avec la température du traitement thermique et la teneur des briques en CP et en S.

IV.1.2 Perte de poids

La figure 3 représente la variation de la perte de poids des briques élaborées en fonction de la température de cuisson et de la teneur en déchets. Elle montre que la perte de poids des briques augmente avec la teneur en sciure de bois pour les deux températures de cuisson. Aussi, les briques relatives aux masses de formation de type A et C et traitées à 1000°C présentent les plus faibles valeurs de perte de poids et qui se rapprochent de la valeur de la norme requise dans la littérature à savoir 15% [4].

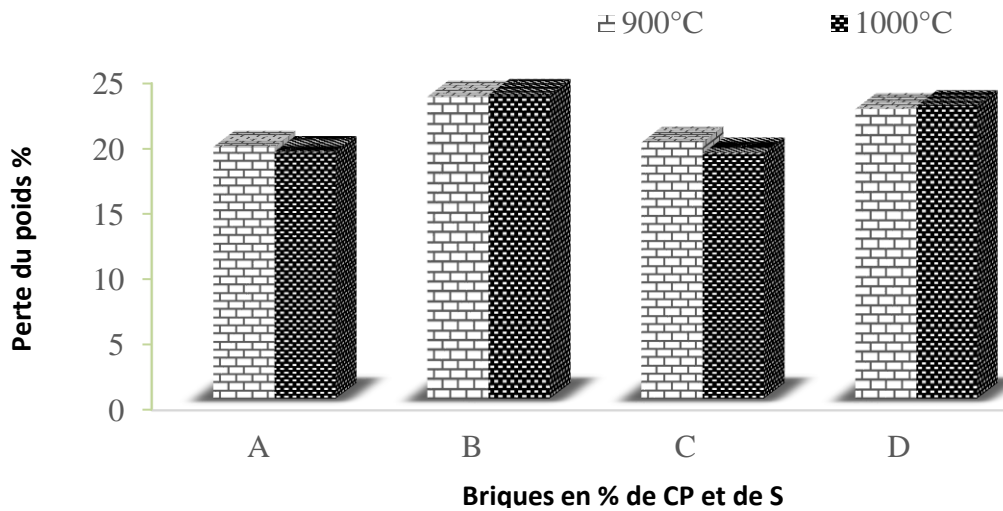


Figure. 3: Variation de la perte de poids des échantillons en fonction de la température et de la composition de la masse de formation

IV.1.3 Capacité d'absorption d'eau

Cette propriété a été déterminée conformément à la norme NF P 13-305 [5, 6]. Sur la figure 4 est reportée la variation de cette propriété avec la teneur en déchets et avec la température de cuisson. La capacité d'absorption d'eau évolue dans le même sens que la perte de poids, ce qui est tout à fait logique pour la simple raison que la sciure de bois brûle à des températures élevées tout en laissant des pores. Et ces derniers engendrent, d'une part, une augmentation de la perte de poids, et d'autre part, une augmentation de la capacité d'absorption d'eau. Et selon [3, 7, 8], l'absorption d'eau d'une brique d'argile de bonne qualité ne devrait pas être supérieure à 22%, c'est le cas des échantillons issus des masses de formation de type A et C.

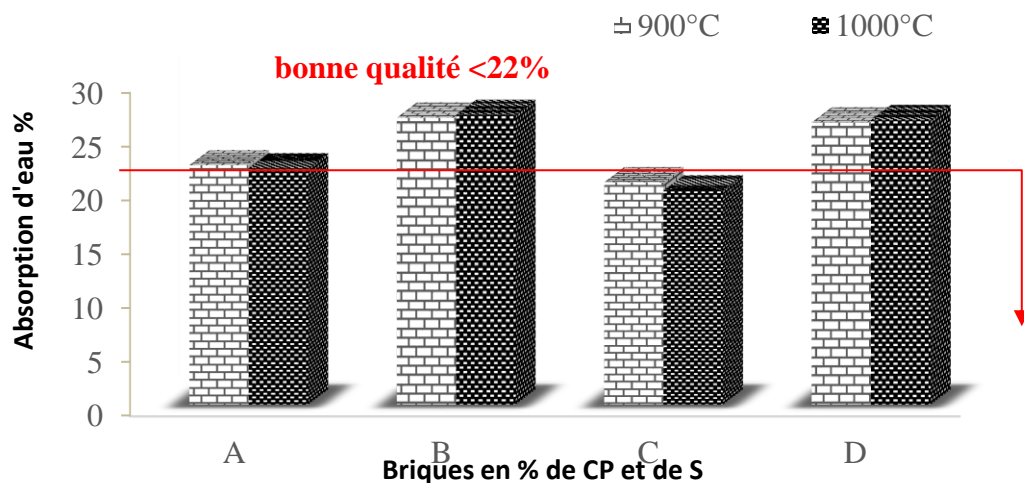


Figure. 4: Variation de l'absorption d'eau avec le pourcentage d'additifs et la température

IV.1.4 Porosité apparente

La porosité apparente a été testée par la méthode de saturation sous vide selon le protocole décrit au paragraphe IV.1.4 dans le chapitre II [2].

Les résultats sont présentés sur la figure 5 et ils sont en parfait accord avec ceux de la capacité d'absorption d'eau. La porosité augmente avec la température et la teneur en sciure de bois. Selon la littérature [3, 8], les briques de bonne qualité doivent avoir une porosité comprise entre 20% et 55%. Dans ce cas, les valeurs de la porosité des briques issues des masses de formation A et C sont bien comprises entre ces valeurs limites, alors que celles élaborées à partir des masses de formation B et D ont des taux de porosité supérieures à 55%. Certes, les briques selon leurs teneurs en sciure de bois auront une densité influencée par ces taux de porosité.

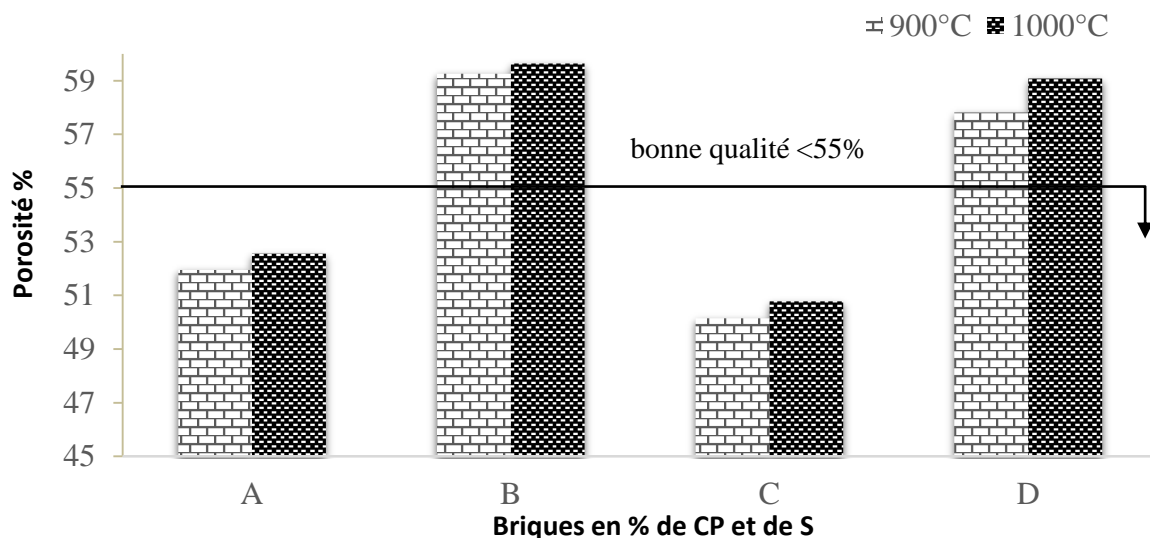


Figure. 5: Variation de la porosité des briques cuites à 1000°C et à 900°C.

IV.1.5 Densité

La norme française NF P 94-093 citée par AFNOR 1999 [9, 10] précise que les briques légères de bonne qualité doivent avoir des densités comprises entre $[1,5-1,8] \text{ g/cm}^3$ et $[1,8-2] \text{ g/cm}^3$ pour les briques plus lourdes [11].

La figure 6 montre que la densité des briques diminue en augmentant la température de cuisson et la teneur en sciure de bois. Néanmoins, elle reste dans les normes susmentionnées et prend, pour les quatre échantillons, des valeurs comprises entre $1,5 \text{ g/cm}^3$ et 2 g/cm^3 .

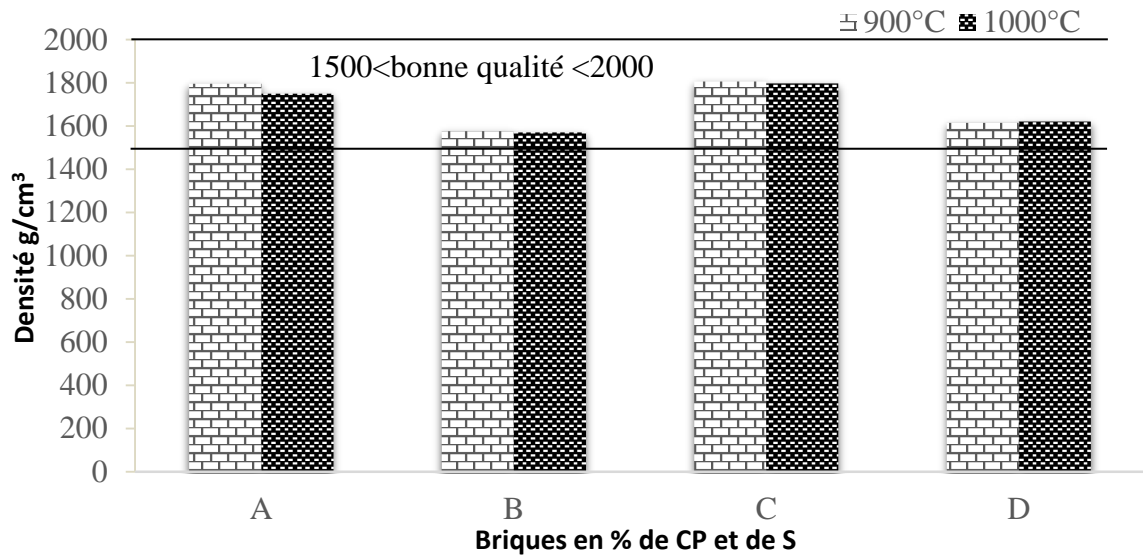


Figure. 6 : Variation de la densité des corps céramiques brûlés à 1000°C et à 900°C.

IV.1.6 Résistance à la compression

Selon la norme ASTM C270 [9], la résistance à la compression pour une brique en terre cuite devrait avoir une valeur comprise entre [6,9-27,6] MPa, c'est le cas des échantillons A et C cuites aux températures 900°C et 1000°C (Figure. 7).

Comme l'échantillon C présente les meilleures propriétés physiques par rapport aux autres échantillons, il apparaît très bien sur la figure 7 qu'il possède également les meilleures propriétés mécaniques avec une résistance à la compression de 11,82 MPa à 900°C et de 10,77 MPa à 1000°C.

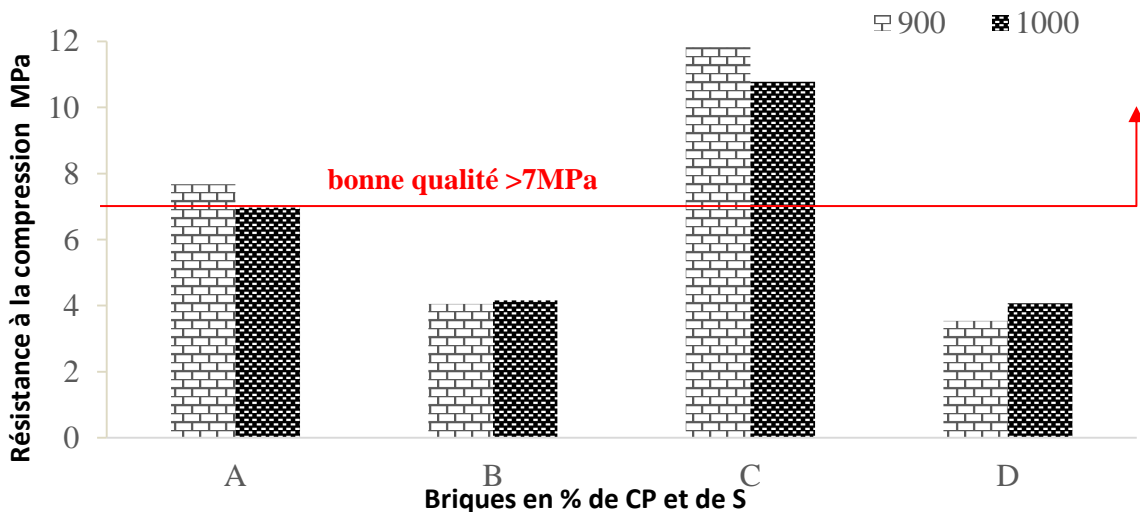


Figure. 7: La résistance à la compression des briques en fonction de la température de cuisson et de la composition de la masse de formation.

IV.2 Analyses thermique, minéralogique et morphologique des briques élaborées

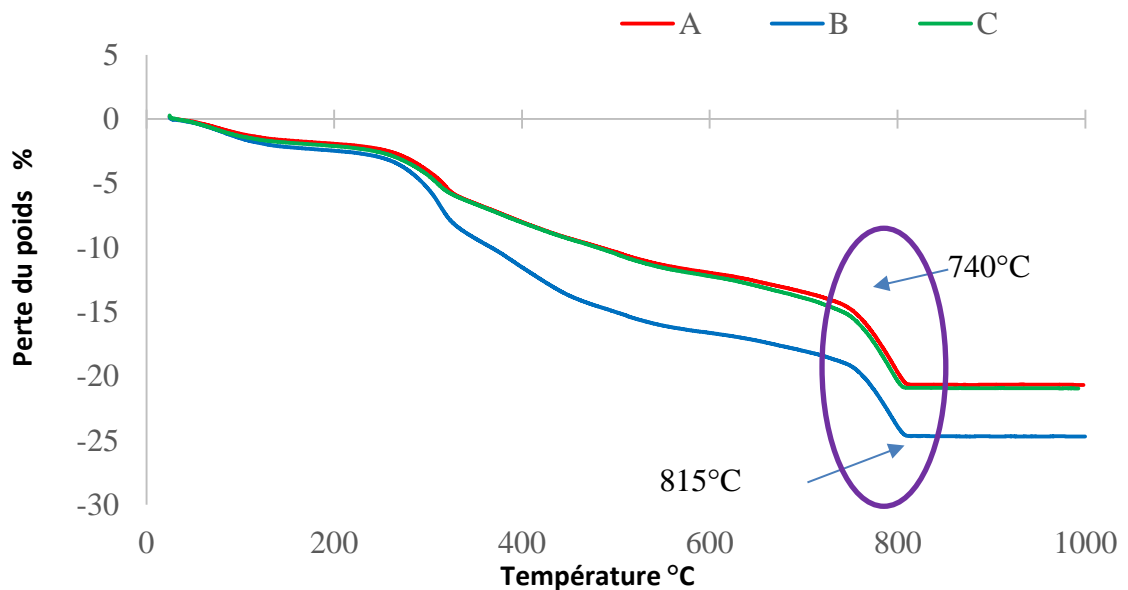
IV.2.1 Analyse thermique ATG/ATD

L'analyse thermique ATD / ATG (Figure. 8) montrent que toutes les briques ont les mêmes résultats thermogravimétriques. Cela indique qu'il n'y a pas une grande différence dans la composition de ces briques.

L'analyse thermique différentielle (voir Figure. 8-b) montre que le premier effet endothermique se produit à une température comprise entre 30 à 250°C. La valeur maximale de cet effet est aux alentours de 103°C, elle peut être liée à l'extraction de l'eau hygroscopique libre de la masse en formation. Les pertes de masse au cours de ce processus de déshydratation atteignent 1,2%. Un effet exothermique se produit aux températures comprises entre 250 et 600°C, le maximum de cet effet est observé autour de 320°C pour les trois échantillons. La masse des échantillons diminue de manière uniforme. Cet effet exothermique peut être lié, d'une part, à la combustion des matières organiques issues de la sciure de bois, et d'autre part, au processus de cristallisation qui s'y produit : c'est-à-dire que la phase amorphe ferrihydrite est transformée en phase cristalline – hématite [12]. La perte de masse à la température 320°C avoisine les 6,7% pour les trois échantillons.

Des effets endothermiques supplémentaires sont observés à la température 800°C. Au cours de ces effets, la fragmentation des carbonates (CaCO_3 , MgCO_3) se produit avec une dissipation de CO_2 [12]. La perte de masse lors de la fragmentation des carbonates est d'environ 20,7% pour les briques A et C, alors qu'elle est de 24,7% pour la brique de type B et cela peut s'expliquer par la quantité importante de sciure de bois dans cet échantillon.

(a)



(b)

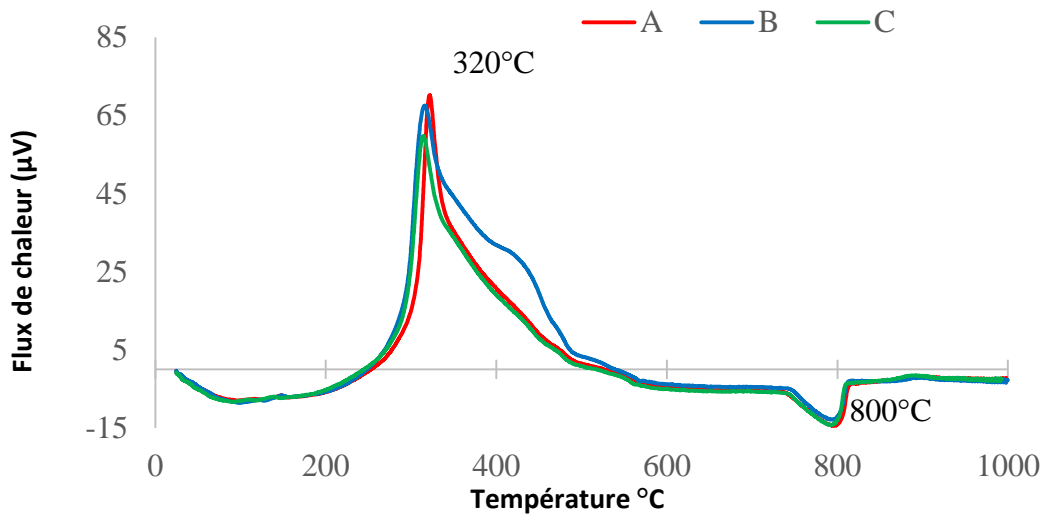


Figure. 8 : (a) ATG / (b) ATD diagramme de briques en sciure de bois et cendre de pyrrhotite

IV.2.2 Analyse par diffraction des rayons X

Les quatre briques présentent les mêmes phases cristallines aux températures de cuisson 900°C et 1000°C (Figure. 9). Ces phases sont : le quartz, l'hématite, la magnétite, l'albite et l'anorthite [3].

La seule différence qui ressort de ces diffractogrammes RX est l'intensité de la phase cristalline quartz dans l'échantillon C traité à 900°C. Cette constatation explique bien le fait que cet échantillon présente la résistance à la compression la plus élevée.

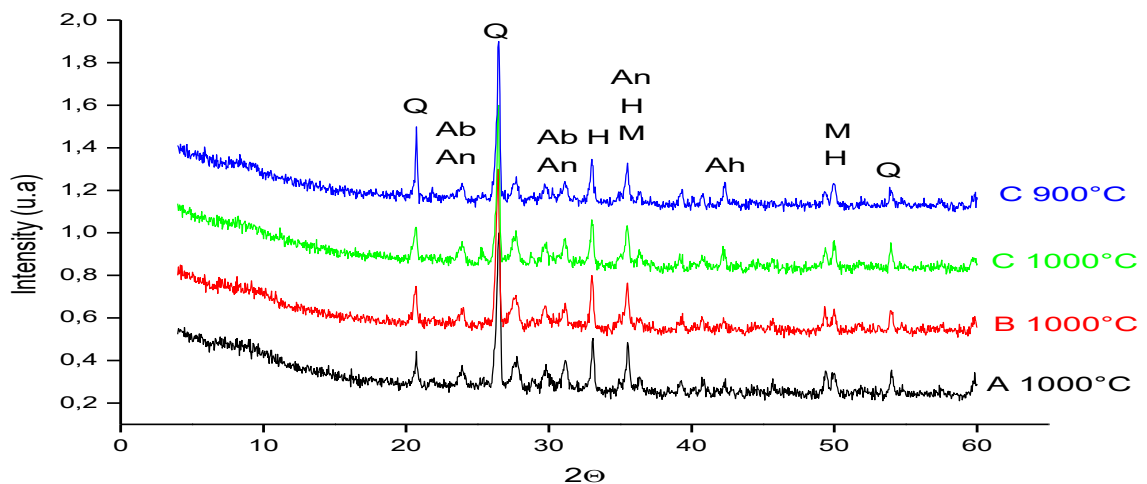


Figure. 9: Diagramme de R-X (nm) de : (A: 1000°C), (B: 1000°C), (C: 1000°C), (C: 900°C);

Q quartz SiO_2 , An Anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, Ab Albite (Ab) $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, M magnetite Fe_3O_4 , H hematite Fe_2O_3 .

IV.2.3 Analyse par microscopie à balayage électronique MEB

Pour réaliser l'analyse MEB, les échantillons ont été préparés par métallisation avec de l'or pour augmenter leur conductivité.

Pour les échantillons traités à 1000°C (Figure. 10), les remarques suivantes sont notées:

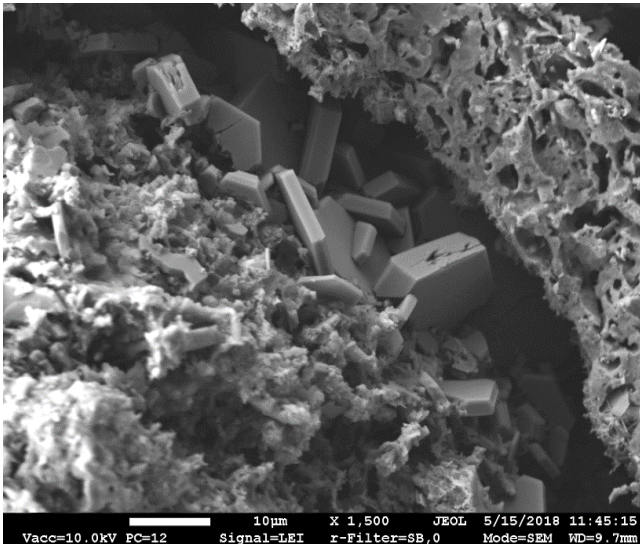
A : la présence d'hydroxyde, de carbonate et de silice ;

B : mauvais contact entre la matrice d'argile et les additifs. Ainsi, la matrice est plus poreuse en raison de la forte teneur en sciure de bois qui est de 10%. En outre, le MgO est présent en abondance ;

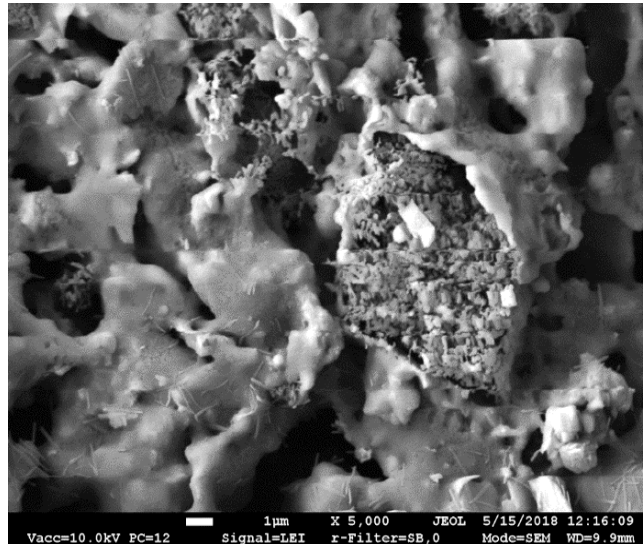
C : La matrice moins poreuse et le contact entre ses composants est très bon ;

D : présence d'une structure en aiguille correspondant à la silice.

A



B



C

D

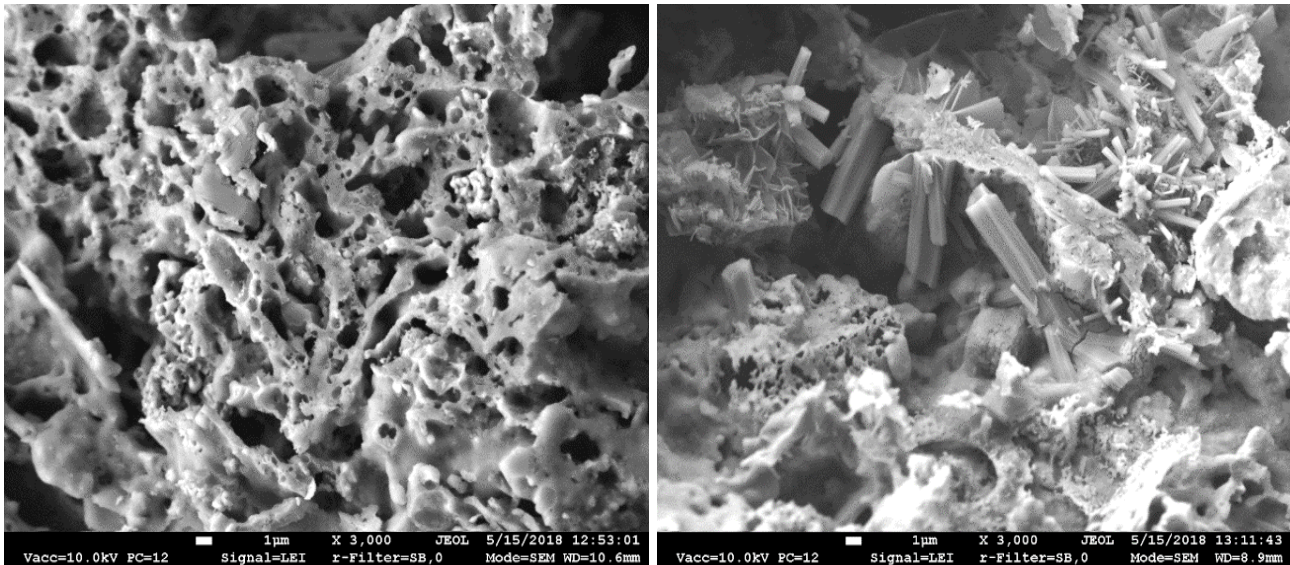


Figure. 10: Micrographies en surface des briques de type A, B, C et D cuites à 1000°C

S'agissant des briques traitées à 900°C (Figure. 11), il est noté que l'intérieur des briques est plus léger que la surface extérieure, ce qui peut s'expliquer par la présence de sciure de bois. A l'intérieur il y a de l'oxyde de calcium, et à l'extérieur il y a de l'oxyde de fer.

A : à l'extérieur, les pores n'ont pas de format spécifique, ils ne sont ni grands ni petits, ce qui est normal pour un corps en céramique cuit. Mais à l'intérieur, les pores sont trop petits. Il est également noté que le MgO et le Ca ainsi que des aiguille sont plus abondants que dans la brique de type A traité à 1000°C ;

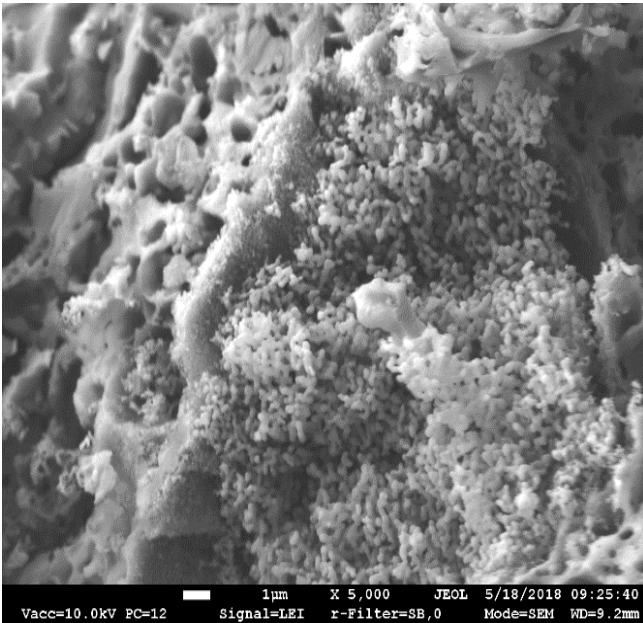
B : présence de structures en aiguille correspondant à la sciure de bois. Il existe également une structure en forme de pétale et MgO. La présence de points blancs correspondant au CaS anhydre est également notée ;

C : diminution des pores et présence de cristaux de CaO ;

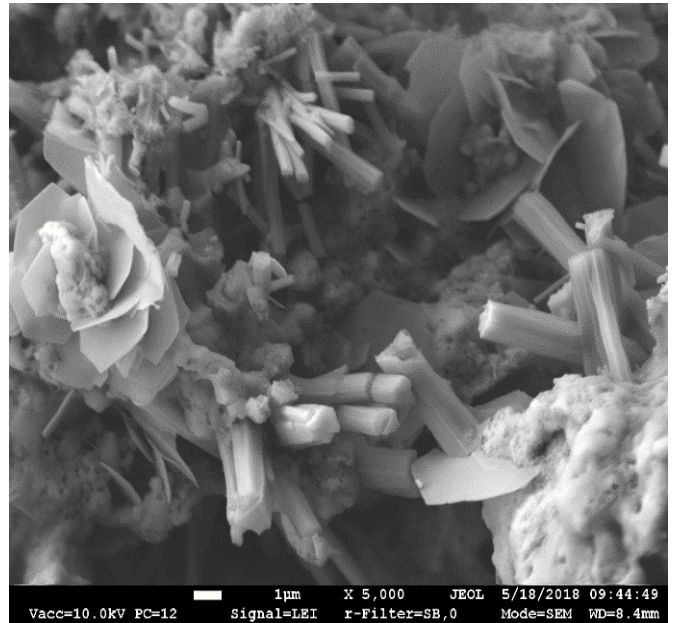
D : existence d'aiguilles et de formes géométriques diverses.

Les micrographies des figures 10 et 11 confirment les propriétés des briques de type C à 900°C et 1000°C qui sont denses moins poreuses et présentent de bonnes valeurs de la résistance à la compression.

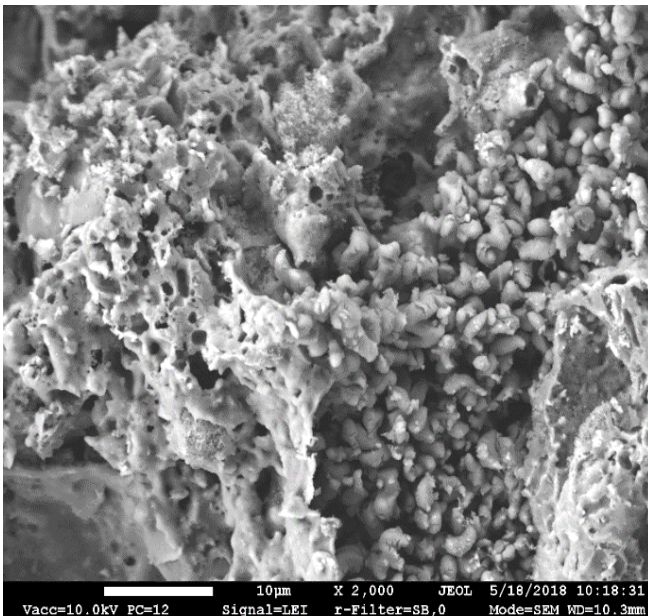
A



B



C



D

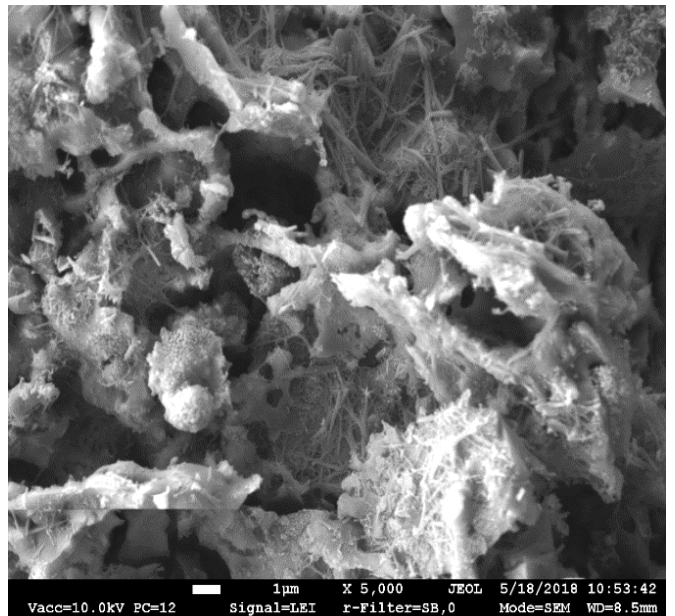


Figure. 11: Micrographies en surface des briques à différents teneurs en sciure de bois traitées à 900°C.

V. Conclusion

Le but de ce travail est l'amélioration des propriétés de la brique à base d'argile, contenant 20% en masse de cendre de pyrrhotite, cette composition des briques est celle qui présente les meilleures caractéristiques physico-mécaniques une fois traitée à 900°C, comme indiqué dans le chapitre IV. Elle présente une résistance à la flexion de l'ordre de 28.69 MPa ce qui la rend une brique de bonne qualité mécanique selon la norme EN 771-1. Cependant, elle présente une porosité de 19.69% qui est en dessous de la limite inférieure des exigences [20%-55%]. Aussi, sa perte du poids est de 14.74% et s'approche de la limite qui est 15%. Cette brique s'avère être peu poreuse (19.69%) et donc lourde et présente de bonnes performances mécaniques.

Pour améliorer les propriétés physiques et mécaniques de cette brique, il a été opté dans ce travail d'utiliser un déchet organique (la sciure du bois) avec un taux permettant à la fois d'alléger le poids de la brique et d'avoir une bonne résistance mécanique.

L'ajout de la sciure de bois a pour effet de réduire le poids des briques de telle sorte qu'elles deviennent légères. Qui dit brique légère dit automatiquement brique poreuse, et c'est le cas des échantillons étudiés. Les briques deviennent plus poreuses tout en répondant aux normes européennes (20% à 55%) et présentent une résistance à la compression supérieure à 7 MPa. L'expérience montre que la teneur des briques en sciure de bois de l'ordre de 5% du mélange constitué de 20% de cendre de pyrrhotine et de 80% d'argile suffit pour avoir une brique dont la résistance à la compression est conforme aux normes européennes concernant les briques d'argile.

L'étude expérimentale des propriétés physico-mécaniques des briques en terre cuite à différents pourcentages d'argile, de cendre de pyrrhotite et de sciure du bois (A, B, C et D), a montré que la meilleure formule est celle de l'échantillon C qui présente des caractéristiques conformes aux exigences des normes internationales pour les briques en terre cuite, que ce soit traitées à 900°C ou à 1000°C. Pourtant, celles traitées à 900°C résistent plus à la compression avec une valeur de 11,82MPa contre 10,78MPa pour celles traitées à 1000°C.

En guise de conclusion, pour des raisons énergétiques, économiques et environnementales, la cendre de pyrrhotite peut être réutilisée dans des briques d'argile en utilisant la formulation des briques de type C cuites à 900°C.

Références

- [1] M. Achik, A. Oulmekki, M. Ijjaali, H. Benmoussa, N. E. L. Moudden, and F. G. Rivera, "Physicochemical characterization of an industrial waste : A case study of the pyrrhotite ash from south west of Morocco .," vol. 8, no. 8, pp. 2738–2746, 2017.
- [2] William D. Hoff, C Hall, *water transport in brick, stone and concrete*. LONDON: Taylor and Francis, 2002.
- [3] Y. Taha, M. Benzaazoua, R. Hakkou, and M. Mansori, "Natural clay substitution by calamine processing wastes to manufacture fired bricks," *Journal of Cleaner Production*, vol. 135, pp. 847–858, 2016.
- [4] C. Bories, M.-E. Borredon, E. Vedrenne, and G. Vilarem, "Development of eco-friendly porous fired clay bricks using pore-forming agents: A review," *Journal of Environmental Management*, vol. 143, pp. 186–196, Oct. 2014.
- [5] Y. Millogo, M. Hajjaji, and R. Ouedraogo, "Microstructure and physical properties of lime-clayey adobe bricks," *Construction and Building Materials*, vol. 22, no. 12, pp. 2386–2392, 2008.
- [6] P. Bachtold, P. Bachtold, and D. Rapport, "Pour l'élaboration d'un manuel de construction To cite this version : HAL Id : hal-01894376," 2018.
- [7] A. Mezencevova, N. N. Yeboah, S. E. Burns, L. F. Kahn, and K. E. Kurtis, "Utilization of Savannah Harbor river sediment as the primary raw material in production of fired brick," *Journal of Environmental Management*, vol. 113, pp. 128–136, 2012.
- [8] D. Eliche-Quesada, M. A. Felipe-Sesé, J. A. López-Pérez, and A. Infantes-Molina, "Characterization and evaluation of rice husk ash and wood ash in sustainable clay matrix bricks," *Ceramics International*, vol. 43, no. 1, pp. 463–475, 2017.
- [9] A. W. Bruno *et al.*, "Briques de terre crue : procédure de compactage haute pression et influence sur les propriétés mécaniques To cite this version : HAL Id : hal-01167676 Briques de terre crue : procédure de compactage haute pression et influence sur les propriétés mécanique," 2015.
- [10] S. Camp, J. G. Olivier, P. Daniel, R. J. Kaelin, and D. Schweitzer, "Comportement mécanique de l'argile de couverture d'un centre de stockage de déchets très faiblement radioactifs," *AUGC*, no. Juin, pp. 1–8, 2006.
- [11] N. Quijorna, A. Coz, A. Andres, and C. Cheeseman, "Recycling of Waelz slag and waste foundry sand in red clay bricks," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 65, pp. 1–10, Aug. 2012.
- [12] O. Kizinievič, R. Žurauskienė, V. Kizinievič, and R. Žurauskas, "Utilisation of sludge waste

from water treatment for ceramic products," *Construction and Building Materials*, vol. 41, pp. 464–473, Apr. 2013.

Conclusion générale

La gestion des déchets et des sous-produits industriels constitue aujourd'hui un enjeu technique, économique et environnemental pour la société dans le monde entier. En tant que chercheurs scientifiques, notre principal rôle, est de chercher à remédier aux principaux problèmes de notre entourage et de combler les lacunes scientifiques pour contribuer au développement de notre pays.

C'est dans cet esprit que le présent travail apporte une contribution à la valorisation d'un déchet industriel, qui est la cendre de pyrrhotite, dans le domaine des matériaux destinés à la construction.

La valeur ajoutée de cette étude sur les plans économique et environnemental est indéniable. Elle se focalise sur la réutilisation de la cendre de pyrrhotite en vue de minimiser la quantité énorme de ce déchet stockée à l'air libre d'une part, et de transformer un déchet en matière première secondaire, d'autre part. Il est à noter que plusieurs études ont traité le minerai pyrrhotite et les déchets miniers, issus de l'exploitation minière au niveau de la mine de Kettara située au voisinage de Marrakech, mais aucune étude scientifique n'a été consacrée pour traiter la cendre de pyrrhotite qui est un déchet industriel issu d'une transformation chimique du minerai pyrrhotite durant la période 1964-1982.

Cette étude est très particulière en raison qu'elle porte pour la première fois sur la caractérisation et la valorisation de la cendre de pyrrhotite. La méthodologie mise en œuvre pour cette étude comprend trois étapes principales :

- Une caractérisation physique, chimique, minérale, morphologique et comportementale de la cendre de pyrrhotite ;
- Une partie technologique permettant d'évaluer l'influence de l'ajout de la cendre de pyrrhotite (déchet minérale) sur les propriétés technologiques des briques à base d'argile, ainsi que l'évolution de ces propriétés avec la température de cuisson des briques ;
- L'optimisation de la formule du mélange (argile-cendre de pyrrhotite) par ajout d'un deuxième déchet qui est la sciure du bois de cèdre (déchet organique).

S'agissant de la caractérisation de la cendre de pyrrhotite, différentes techniques ont été appliquées : une analyse physico-chimique par mesure du taux d'humidité, de la densité, de la granulométrie, de la composition élémentaire par fluorescence des rayons X (FRX), du comportement thermique à l'aide d'une analyse thermogravimétrique (ATG/ATD); une analyse de la phase minérale par diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopie d'absorption IR ; une analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) ; une analyse du comportement environnemental avec détermination de la concentration lixiviée des éléments polluants. Cette dernière analyse a été réalisée par l'essai de lixiviation en cuve sur monolithe,

et la détermination des métaux lourds dans les lixiviats a été effectuée à l'aide de l'analyse ICP-AES.

Les résultats de la caractérisation de la cendre de pyrrhotite ont montré qu'elle a un pH acide avec une valeur de 2,92, un taux d'humidité de 3,4%, une densité de 4,33. Plus que le trois quart de ses grains ont une granulométrie inférieure à 2mm et le diamètre moyen est de l'ordre de 11 μm .

La cendre est un déchet inorganique dont les éléments majeurs sont : Fe, O, Si et Al, et les principaux oxydes sont Fe_2O_3 (64,9%), SiO_2 (13%), Al_2O_3 (4,01%). La somme des taux de ces trois phases cristallines est très élevée, ce qui donne à la cendre de pyrrhotite une activité pouzzolanique, c'est-à-dire le pouvoir de se combiner en présence d'eau avec la chaux libérée lors de l'hydratation de la matrice argileuse par exemple.

En ce qui concerne l'étude environnementale de la cendre de pyrrhotite, elle a été déterminée selon la norme NEN-7345. Il a été trouvé que la cendre de pyrrhotite libère des métaux lourds à savoir le Cd, Cr, Pb, Zn et Cu en milieu aqueux, mais avec des concentrations qui restent très basses comparées aux limites estimées par la norme néerlandaise adaptée au contexte hydrologique marocain. (MBMD : Modified Building Materials Decree).

Par ailleurs, l'évaluation technique des briques contenant de la cendre de pyrrhotite a été principalement réalisée par mesure du retrait, de la perte du poids, de la densité, de la porosité, de la dilatométrie et de la résistance mécanique. Cette étude a montré que la brique de formule 20% en poids en cendre de pyrrhotite et 80% en poids en argile, traitée à la température de calcination 900°C, présente les meilleures propriétés mécaniques avec une résistance à la flexion de l'ordre de 28,69MPa, sachant que les briques destinées à la construction doivent avoir une résistance mécanique qui dépasse 7MPa. Cependant, ce type de briques ont un retrait de 11% (qui dépasse la limite <8%), une perte de poids près de la limite 14,75% (<15%) et aussi une porosité aux alentours de la limite inférieure 19,6% (>20%), ce qui rend les briques à 20% en poids de cendre de pyrrhotite et 80% en argile dense et lourde. Et dans le souci d'amélioration de toutes ces propriétés, un autre élément a été ajouté aux briques contenant 20% en poids en cendre de pyrrhotite. Cet élément doit favoriser la formation des pores, ce qui va faire diminuer la densité des briques et les rendre bien évidemment plus légères. Et pour rester autour du concept de valorisation des déchets pour protéger et servir l'environnement, ledit élément choisi est cette fois-ci un déchet organique qui est la sciure du bois de cèdre issue du secteur artisanal à la ville de Fès.

L'ajout de la sciure de bois aux briques a pour effet de réduire leur poids de telle sorte que la brique devient légère. Qui dit brique légère dit automatiquement brique poreuse et c'est le cas des échantillons étudiés. Les briques deviennent plus poreuses et répondent aux normes européennes [20% -55%] et la résistance à la compression reste supérieure à 7 MPa.

L'expérience a montré que la brique ayant une teneur en sciure de bois jusqu'à 5% du poids du mélange constitué de 20% de cendre de pyrrhotite et 80% d'argile, et traitée à 900°C, présente une résistance à la compression de l'ordre de 11,82MPa, une porosité égale à 50,14% et une densité égale à 1,8 g/cm^3 , et répond ainsi aux normes européennes en matière de briques de construction.

Enfin, l'objectif principal de cette étude est atteint de manière satisfaisante. La cendre de pyrrhotite a été non seulement caractérisée pour la première fois, mais aussi valorisée dans un domaine très demandé dans le monde entier, celui des briques de construction. Un autre point positif de cette étude réside dans le fait que l'argile utilisée est une argile qui jusqu'à présent est exploitée uniquement dans le secteur de la poterie. Mieux encore, l'amélioration des propriétés des briques a nécessité l'ajout d'un second déchet organique au mélange argile-cendre de pyrrhotite. Réutiliser deux déchets à la fois dans une brique présentant une bonne performance technologique ne peut être que bénéfique sur les plans économique et environnemental.

Perspectives

La contribution à la valorisation de la cendre de pyrrhotite pour l'élaboration des briques en terre cuite à l'échelle du laboratoire a été réalisée comme prévu, et les résultats obtenus sont satisfaisants. Cette étude a permis de déterminer la formulation optimale et les conditions favorables pour la production des briques à base d'argile et de déchets. Pour que cette étude soit exploitable, il faut d'une part l'appliquer à l'échelle industrielle pour vérifier la reproductibilité des résultats obtenus au laboratoire, et voir même construire un prototype (maison type) et étudier la durabilité des briques dans des conditions réelles tout en suivant les paramètres influencés par les propriétés des briques, à savoir le climat et la qualité d'air à l'intérieur de la maison type.

D'autre part, la méthode étudiée durant le présent travail ouvre la voie pour mener la réflexion en vue d'élargir la gamme des produits où il sera possible de valoriser la cendre de pyrrhotite et élaborer d'autres matériaux utilisés dans les secteurs de construction : bâtiments et travaux publics BTP.