



Application de l'analyse du cycle de vie lors de la conception de matériaux poreux à partir de la biomasse

Amandine Foulet

► **To cite this version:**

Amandine Foulet. Application de l'analyse du cycle de vie lors de la conception de matériaux poreux à partir de la biomasse. Polymères. Université de Bordeaux, 2015. Français. <NNT : 2015BORD0168>. <tel-01325242>

HAL Id: tel-01325242

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01325242>

Submitted on 2 Jun 2016

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

SPÉCIALITÉ : CHIMIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENTALE

Par Amandine FOULET

Application de l'analyse du cycle de vie lors de la conception de matériaux poreux à partir de la biomasse

Sous la direction de : Guido SONNEMANN
(co-directeur : Hervé DELEUZE)

Soutenue le 9 Octobre 2015

Après avis de :

Mme PERWUELZ Anne	Professeur à l'ENSAIT Lille	Rapporteur
M. ALLAIS Florent	Professeur à AgroParisTech	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. GARRIGUES Philippe	Directeur de Recherche à l'Université de Bordeaux	Président
M. FONTAINE Laurent	Professeur à l'Université du Maine	Examineur
M. SONNEMANN Guido	Professeur à l'Université de Bordeaux	Directeur de thèse
M. DELEUZE Hervé	Maître de Conférences à l'Université de Bordeaux	Co-directeur de thèse

Remerciements

Ce travail a pu être réalisé grâce au concours de différentes personnes et organismes que je tiens à remercier ici. Ces remerciements clôturent ainsi ces trois dernières années de ma jeune vie scientifique et j'espère ainsi n'oublier personne.

Je tiens d'abord à remercier la Région Aquitaine pour avoir financé le projet. J'aimerais ensuite exprimer ma gratitude au directeur de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM), le Docteur Philippe Garrigues, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire de recherche mais également pour avoir accepté de présider mon jury de thèse. De la même manière, je suis également très reconnaissante aux Professeurs Anne Perwuelz et Florent Allais d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit, ainsi qu'au Professeur Laurent Fontaine pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail de thèse. Merci à eux d'avoir aussi traversé la France à cette occasion.

J'ai eu le plaisir de travailler au sein du groupe de recherche « Chimie Moléculaire et Matériaux » (C2M), dirigé par le Professeur Thierry Toupance, que je remercie pour son accueil, et du groupe de recherche « Analyse du cycle de vie et chimie durable » (CyVi) dont j'ai eu l'honneur d'être la première doctorante. Toute ma gratitude va à mes deux directeurs de thèse, le Docteur Hervé Deleuze et le Professeur Guido Sonnemann. C'est grâce à leur encadrement, leur confiance, leur transfert de savoir et leurs critiques, que j'ai pu gagner en technicité, en autonomie, et en maturité, qu'elle soit scientifique ou professionnelle. Je mesure ainsi le privilège que vous m'avez offert de pouvoir me confronter à un sujet aussi passionnant et interdisciplinaire.

Je remercie du fond du cœur les personnes qui composent et qui ont composé les équipes C2M et CyVi pour leur amitié et leurs conseils. Grâce à eux, une ambiance chaleureuse a bercé ces trois années de recherche. Je suis heureuse d'avoir pu rassembler ces deux équipes dans une dynamique sociale fortement agréable.

Merci donc à mes collègues de bureau : Marie-France Bakäï, alias MFB ou Yseult, Karim Charba, Imane Barbara, ma sœur éloignée, et Marion ; mes collègues doctorants et post-doctorants (anciens et actuels) : Guillaume Gruntz, alias GG/Guigui/Le Grountz/Rastaquouère, mon frérot de l'Est, Anaëlle Girard, mon autre sœur mais moins éloignée, Liuba Mitcova, alias Liubovi, un amour de Moldavie, Matthieu Meillan, « allez l'UBB ! », Julien Massin, l'homme le plus joyeux de la Terre, Christophe Pejoux, alias Bio-man, Samuel De Sousa, Tomofumi Hamamura, je lui souhaite une belle carrière chez Panasonic, Shun Kashiwaya, Yannick Mousli, alias Yannouch le manouche (merci de m'avoir offert le gîte et le couvert !!), Elise Siurdyban, notre Québécoise en devenir, Sheavon, alias Shishi qui sera ma remplaçante de bonne humeur, Ecaterina Lozan, Siliu Liu, Eskinder Gemechu, notre SchokoBon venu d'Ethiopie, Michael Tsang, qui fait partie des belles rencontres durant ma thèse, Dieuwertje Schrijvers, alias Didie,

une belle grande humoriste, Baptiste Pillain, alias Baprou, un autre genre d'humoriste..., Maria Pérez Ameneiro, qui est venue apporter le soleil d'Espagne, et Edis Glogic que j'ai malheureusement peu côtoyé. Je souhaite également un bon courage et une belle réussite aux nouveaux doctorants de C2M et CyVi.

Merci au Docteur Philippe Loubet pour son aide et ses conseils précieux. Je pense qu'il apportera beaucoup pour le développement du groupe CyVi.

Je tiens fortement à exprimer mon amitié et mon respect à TOUS les permanents du groupe C2M et plus particulièrement à mes compagnons de déjeuner dont le trio infernal : Bernard Bennetau, Marie Degueil, Odile Babot, qui m'a aussi beaucoup aidée pour la caractérisation des matériaux. Par ailleurs, je remercie Marc Birot pour sa disponibilité et sa contribution sur l'analyse physico-chimique des matériaux.

J'adresse aussi des profonds remerciements à Karine N'Diaye qui a toujours été là pour moi, et ce dès mon arrivée à l'ISM. Sans elle, cette expérience aurait été moins plaisante. Je lui souhaite le meilleur.

Mes remerciements s'adressent aussi à l'ensemble des membres de l'ISM qui m'ont apportée leur soutien tout au long de ces trois années que ce soit au niveau scientifique, administratif ou social. J'associe à ces remerciements Rénal Backov et Alain Derré du Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) et le personnel de la Plateforme Aquitaine de Caractérisation des Matériaux (PLACAMAT).

J'exprime ma sympathie et mon respect au Professeur Alexander Bismarck pour m'avoir invitée à l'Imperial College de Londres où j'ai eu l'occasion de travailler avec le Docteur Robert Woodward, le Docteur Derrick Fam et le futur Docteur François De Luca. Je remercie vivement ces personnes pour leur aide précieuse et leur fabuleux accueil.

Je tiens également à remercier mes petits stagiaires, Charlène Imbeau, Thais Guerra Braga et Vincent Manin, d'avoir fait du bon travail. J'espère qu'ils iront loin dans leur vie professionnelle.

D'un point de vue personnel, j'exprime ma sincère amitié au Docteur Laurianne Moity qui a toujours rempli son rôle d'amie et de guide spirituel, et à Audrey Corona, ma colocataire de toujours, qui a tenu à venir à ma soutenance. De la même manière, je remercie Gibus d'avoir été un bon chat câlin lors de moments de doute.

Je profite de cette occasion pour exprimer mon amour à Fabien qui a toujours cru en moi, et à mes parents qui m'ont toujours soutenue dans mes études et dans mes choix personnels. Un grand merci à toute ma famille et mes amis proches.

Toutes les personnes citées et implicites ont eu une importance dans ce projet de thèse et ces remerciements ne seront sans doute jamais suffisants pour exprimer toute ma reconnaissance.

SOMMAIRE

Abréviations	7
Introduction	13
I- Contexte.....	15
I-1. Notions de développement durable	15
I-2. Intégration de la dimension environnementale dans les procédés	16
I-3. La chimie biosourcée	16
II- Problématique	17
III- Les questions de recherche.....	18
IV- Hypothèses	19
V- Objectif principal et sous-objectifs	19
VI- Structure du manuscrit	20
CHAPITRE 1 : L’analyse du cycle de vie comme méthode d’évaluation environnementale des matériaux poreux	21
PARTIE A – Synthèse bibliographique sur les matériaux poreux	23
I- Domaine des matériaux poreux.....	23
I-1. Définition de la porosité.....	23
I-2. Comportement hydrodynamique dans les pores	24
I-3. Méthodes de caractérisation des pores.....	25
II- Les polymères organiques poreux	32
II-1. Microporosité intrinsèque	33
II-2. Porosité induite par auto-assemblage	35
II-3. Génération de la macroporosité	36
III. les polymères poreux dérivés d’émulsions	38
III-1. Généralités sur les émulsions.....	38
III-2. Les émulsions concentrées	43
III-3. Polymérisation des émulsions concentrées	46
III-4. Applications des polyECs.....	52
IV- Les matériaux carbonés poreux.....	54
IV-1. Les formes de carbone	54
IV-2. Production de carbone amorphe	55
IV-3. Les carbonés multi-poreux à porosité hiérarchisée	57

IV- Présentation de la liqueur noire.....	59
IV-1. Production et valorisation intégrée de la liqueur noire.....	59
IV-2. Emulsification et réticulation de la liqueur noire	60
IV-3. Pyrolyse de la liqueur noire	62
PARTIE B – Etat de l’art de l’évaluation environnementale	63
I- Les impacts sur l’environnement	63
I-1. Définition.....	63
I-2. Les catégories d’impacts	65
II- Introduction a l’éco-conception.....	76
II-1. Définition.....	76
II-2. Comment éco-concevoir ?.....	77
III- L’Analyse du Cycle de Vie.....	79
III.1. Définition.....	79
III-2. Conception d’une ACV.....	80
III-3. Les limites de l’ACV	90
III-4. L’analyse du cycle de vie au profit de la chimie verte	90
CHAPITRE 2 : Utilisation de l’analyse du cycle de vie comme outil d’éco-	
conception de polyECs à partir de liqueur noire.....	97
I- Formulation d’émulsions de liqueur noire	99
I-1. Etude de la réticulation de la liqueur noire	99
I-2. Etude de l’émulsification de la liqueur noire.....	101
II- Synthèse et caractérisation des polyECs de liqueur noire.....	108
II-1. Influence de la nature de la phase dispersée sur la morphologie des polyECs	108
II-2. Comparaison entre l’huile de ricin et le 1,2-dichloroéthane en tant que phases dispersées	110
III- Mise en œuvre de l’Analyse du cycle de vie dans la comparaison de polyECs issus de la liqueur noire	114
III-1. Objectifs et champ d’étude.....	114
III-2. Inventaire.....	115
III-3. Evaluation des impacts environnementaux potentiels	123
III-4. Interprétation	141
III-5. Conclusion.....	142
IV- Bilan du chapitre	142

CHAPITRE 3 : Obtention de carbones poreux à partir de polymères poreux issus de la liqueur noire	145
I- Carbonisation des polyECs	147
I-1. Gamme de porosité des polyECs à carboniser	147
I-2. Programme de carbonisation	151
I-3. Propriétés poreuses des carboECs	153
I-4. Analyse de la composition chimique des matériaux carbonés	160
I-5. Propriétés mécaniques et électriques	166
I-6. Conclusion	168
II- Essais d'activation	168
II-1. Analyse de la morphologie après activation	169
II-2. Analyse de la microporosité et de la mésoporosité après activation	170
II-4. Conclusion	171
III- Bilan du chapitre	171
CHAPITRE 4 : Mise en œuvre de l'analyse du cycle de vie dans la comparaison de différents procédés de préparation de carboECs	173
I- Synthèse de carboECs à partir de poly(styrène-co-divinylbenzène) sulfonés	175
I-1. Préparation des polyECs de poly(styrène-co-divinylbenzène) sulfonés	175
I-2. Caractérisation	176
I-3. Préparation des carboECs de poly(styrène-co-divinylbenzène) sulfonés	179
I-4. Conclusion	185
II- Etude comparative par l'analyse du cycle de vie du carboEC de styrène/divinylbenzène et du carboEC de liqueur noire	185
II-1. Objectif et champ d'étude	185
II-2. Description des systèmes	186
II-3. Création des inventaires	187
II-4. Evaluation des impacts environnementaux potentiels	193
II-5. Interprétation	201
II-6. Conclusion	202
III- Bilan du chapitre	203
CHAPITRE 5 : Etude préliminaire des carboECs en tant que supercondensateurs électrostatiques	205
I- Introduction aux supercondensateurs de type électrostatique	207

I-1. Principes généraux	207
I-2. Fonctionnement d'un supercondensateur électrostatique	208
I-3. Paramètres influents sur la capacité des supercondensateurs	211
I-4. Matériaux utilisés pour façonner les électrodes.....	214
II- Etude préliminaire des carboECs en tant que supercondensateur	221
II-1. Tests électrochimiques	221
II-2. Résultats	222
II-3. Conclusion.....	223
III- Analyse du cycle de vie des carboECs fonctionnels	224
III-1. Objectifs et champ d'étude.....	224
III-2. Inventaires	224
III-3. Méthode d'évaluation des impacts	228
III-4. Résultats	229
III-5. Interprétation	233
III-6. Conclusion.....	234
IV- Bilan du chapitre	234
Conclusion générale et perspectives	237
Partie expérimentale	245
Références	259

Abréviations par ordre alphabétique

Introduction

ISO Organisation internationale de normalisation

Chapitre 1

Partie A

BET Brunauer, Emmett, Teller

BJH Barrett, Joyner, Halenda

CarboEC Carbones poreux issus d'Emulsions Concentrées

CMC Concentration Micellaire Critique

CVB Chlorure de vinylbenzène

DVB Divinylbenzène

E/H Eau-dans-Huile

E/H/E Eau-dans-Huile-dans-Eau

EC Emulsion Concentrée

H/E Huile-dans-Eau

H/E/H Huile-dans-Eau-dans-Huile

H/H Huile-dans-Huile

HIPE High Internal Phase Emulsion

HLB Balance Hydrophile-Lipophile

HLD Hydrophilic Lipophilic Deviation

ISM Institut des Sciences Moléculaires

IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry

LogP Coefficient de partage octanol/eau

MEB Microscopie Electronique à Balayage

PEO-PPO-PEO Poly(oxyde d'éthylène-b-oxyde de propylène-b-oxyde d'éthylène)

PIT Phase-Inversion Temperature

PolyEC Polymère poreux issu d'Emulsions Concentrées

PolyHIPE Polymère poreux issu d'émulsions concentrées

ROMP Ring-Opening Metathesis Polymerization

Partie B

ACV Analyse du Cycle de Vie

CFC	Chlorofluorocarbure
COV	Composé Organique Volatile
COVNM	Composé Organique Volatile Non Méthanique
EPA	Environmental Protection Agency
MI	Intensité matérielle
MIPS	Material Input Per unit of Service
OMM	Organisation Météorologique Mondiale
PDO	Potentiel de Déplétion Ozonique
PFOP	Potentiel de Formation d'Ozone Photochimique
PM	Particulate Matter (particule en suspension)
PNUE	Programme des Nations Unies pour l'Environnement
PRG	Pouvoir de Réchauffement Global
SETAC	Society of Environmental Toxicology and Chemistry
UICN	Union Internationale pour la Conservation de la Nature

Chapitre 2

%eco	Allocation économique
%mas	Allocation massique
ACV	Analyse du cycle de vie
ARA	Appauvrissement des ressources abiotiques
BET	Brunauer, Emmett, Teller
COV	Composé Organique Volatile
COVNM	Composé Organique Volatile Non Méthanique
DBO5	Demande biochimique en oxygène au bout de 5 jours
DCE	1,2-dichloroéthane
DCO	Demande chimique en oxygène
EPC	Epichlorhydrine
H/E	Huile-dans-Eau
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
HLB	Balance Hydrophile-Lipophile
LogP	Coefficient de partage octanol/eau
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
N,N-DGA	N,N-diglycidyl-4-glycidyoxyaniline

PA	Potentiel d'acidification
PDCO	Potentiel de dégradation de la couche d'ozone
PE	Potentiel d'eutrophication
PECA1	Potentiel d'écotoxicité aquatique (eau douce)
PECA2	Potentiel d'écotoxicité aquatique (marine)
PEC-DCE	Polymère poreux issu d'Emulsion Concentrée en 1,2-dichloroéthane
PEC-HR	Polymère poreux issu d'Emulsion Concentrée en Huile de Ricin
PECT	Potentiel d'écotoxicité terrestre
PolyEC	Polymère poreux issu d'Emulsions Concentrées
POPC	Potentiel d'oxydation photochimique
PRC	Potentiel de réchauffement climatique
PTH	Potentiel de toxicité pour l'Homme
TTE	1-(2,3-époxypropoxy)-2,2-bis((2,3-époxypropoxy)méthyl)butane
UT	Utilisation des terres

Chapitre 3

ATG/SM	Analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie de masse
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Barrett, Joyner, Halenda
CarboEC	Carbones poreux issus d'Emulsions Concentrées
CECA-LN	Carbone poreux activé issu d'Emulsion Concentrée « 1,2-dichloroéthane/liqueur noire »
CEC-LN	Carbone poreux issu d'Emulsion Concentrée « 1,2-dichloroéthane/liqueur noire »
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
PEC-LN	Polymère poreux issu d'Emulsion Concentrée « 1,2-dichloroéthane/liqueur noire »
PolyEC	Polymère poreux issu d'Emulsions Concentrées
XPS	Spectrométrie photoélectronique X

Chapitre 4

ACV	Analyse du cycle de vie
ARA	Appauvrissement des ressources abiotiques
ATG	Analyse thermogravimétrique
BET	Brunauer, Emmett, Teller

BJH	Barrett, Joyner, Halenda
CarboEC	Carbones poreux issus d'Emulsions Concentrées
CEC-LN	Carbone poreux issu d'Emulsion Concentrée « 1,2-dichloroéthane/liqueur noire »
CEC-St/DVB	Carbone poreux issu d'Emulsion Concentrée à base de styrène/divinylbenzène
COV	Composé Organique Volatile
COVNM	Composé Organique Volatile Non Méthanique
DEB	Diéthylbenzène
DVB	Divinylbenzène
E/H	Eau-dans-Huile
EB	Ethylbenzène
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
PA	Potentiel d'acidification
PDCO	Potentiel de dégradation de la couche d'ozone
PE	Potentiel d'eutrophication
PECA1	Potentiel d'écotoxicité aquatique (eau douce)
PECA2	Potentiel d'écotoxicité aquatique (marine)
PEC-LN	Polymère poreux issu d'Emulsion Concentrée « 1,2-dichloroéthane/liqueur noire »
PEC-St/DVB	Polymère poreux issu d'Emulsion Concentrée à base de styrène/divinylbenzène
PECT	Potentiel d'écotoxicité terrestre
PolyEC	Polymère poreux issu d'Emulsions Concentrées
POPC	Potentiel d'oxydation photochimique
PRC	Potentiel de réchauffement climatique
PTH	Potentiel de toxicité pour l'Homme
St	Styrène
UT	Utilisation des terres

Chapitre 5

ACV	Analyse du cycle de vie
ARA	Appauvrissement des ressources abiotiques
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Barrett, Joyner, Halenda

CarboEC	Carbones poreux issus d'Emulsions Concentrées
CEC-LN	Carbone poreux issu d'Emulsion Concentrée « 1,2-dichloroéthane/liqueur noire »
CEC-St/DVB	Carbone poreux issu d'Emulsion Concentrée à base de styrène/divinylbenzène
CNT	Nanotube de carbone
DVB	Divinylbenzène
EMIMBF4	Tétrafluoroborate de 1-ethyl-3-methylimidazolium
EMIMTfSI	(1-éthyl- 3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide)
Et4NBF4	Tétrafluoroborate de tétraéthylammonium
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
NanoHAC	Nanostructured Hierarchical Assemblies and Composites
PA	Potentiel d'acidification
PaCE	Polymer & Composite Engineering
PDCO	Potentiel de dégradation de la couche d'ozone
PE	Potentiel d'eutrophication
PECA1	Potentiel d'écotoxicité aquatique (eau douce)
PECA2	Potentiel d'écotoxicité aquatique (marine)
PECT	Potentiel d'écotoxicité terrestre
PolyEC	Polymère poreux issu d'Emulsions Concentrées
POPC	Potentiel d'oxydation photochimique
PRC	Potentiel de réchauffement climatique
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PTH	Potentiel de toxicité pour l'Homme
PYR14TFSI	bis(trifluoromethanesulfonyl)imide de N-butyl-N-methylpyrrolidinium
St	Styrène
UT	Utilisation des terres

INTRODUCTION

I- CONTEXTE

I-1. Notions de développement durable

Depuis la fin des années 1980, le monde industriel se préoccupe de son impact sur l'environnement, la sécurité et la santé. C'est grâce à cette prise de conscience que le concept de développement durable a été pensé. Le développement durable englobe, entre autres, l'étude de l'impact des activités humaines sur le climat, et plus généralement sur l'environnement et les hommes, et les décisions qui en découlent. Cet enjeu environnemental regroupe ainsi à la fois la préservation des ressources naturelles, la sauvegarde de la biodiversité, la problématique du changement climatique et la gestion des déchets [1].

Les industries chimiques sont fortement affectées par les problèmes de pollution environnementale, d'utilisation des ressources pétrolières, et de génération de déchets et de co-produits. Afin de répondre à ces problématiques, des normes ont été établies et mises en place comme la norme ISO 14001, première norme créée sur le management environnemental [2]. Pour obtenir et conserver la certification ISO 14001, les industriels sont tenus d'améliorer leurs performances environnementales tout en restant économiquement viables. Encadrés par la législation, les industriels cherchent à minimiser l'exposition aux dangers en contrôlant les substances toxiques à tous les stades des procédés.

Cependant, suite à la loi « *Pollution Prevention Act* » établie en 1990 aux Etats-Unis, la tendance est à la prévention de la pollution plutôt qu'à la dépollution. La même année, le concept de « chimie verte » (« *green chemistry* ») est né en vue d'offrir un cadre à la limitation de la pollution liée aux activités chimiques. Il regroupe 12 principes inventés par des chimistes américains, Paul Anastas et John Warner [3] :

1. Prévention
2. Economie d'atomes
3. Synthèses chimiques moins nocives
4. Conception de produits chimiques plus sécuritaires
5. Solvants et auxiliaires plus sécuritaires
6. Amélioration du rendement énergétique
7. Utilisation de matières premières renouvelables
8. Réduction de la quantité de produits dérivés
9. Catalyse
10. Conception de substances non-persistantes
11. Analyse en temps réel de la lutte contre la pollution
12. Chimie essentiellement sécuritaire afin de prévenir les accidents

La chimie verte propose donc de traiter les problèmes à la source en développant des procédés supposés sans dangers. C'est pour cela que de nouvelles méthodes de synthèse comme les microondes, les ultrasons, les solvants supercritiques ou encore la chimie sans solvant sont apparus. Outre les techniques alternatives de synthèse, les choix dits traditionnels des matières premières en chimie (tensioactifs, solvants, encres, peintures, résines, lubrifiants, principes actifs, etc) dépendent énormément des ressources fossiles. C'est pourquoi, la chimie verte préconise l'emploi de ressources renouvelables et de produits chimiques moins dangereux [4].

I-2. Intégration de la dimension environnementale dans les procédés

L'utilisation de ressources renouvelables et la mise en place de procédés respectueux de l'environnement représentent une démarche d'éco-conception. Grâce à l'éco-conception, nous sommes capables de prévenir la pollution plutôt que de la traiter en aval d'un procédé. Il existe différents chemins vers l'éco-conception et l'un d'entre eux est l'intégration de l'analyse du cycle de vie à la phase de conception.

La méthodologie de l'analyse du cycle de vie est considérée comme un outil majeur pour l'analyse des impacts anthropogéniques sur l'environnement. Le premier objectif de l'analyse du cycle de vie est de quantifier les performances environnementales d'un produit, d'un procédé ou d'un service et constitue ainsi un outil d'aide à la décision [5,6]. Son autre objectif est de fournir une base pour évaluer les améliorations possibles en termes d'empreinte écologique. Ce dernier point est important pour les ingénieurs et les managers environnementaux car les résultats de l'analyse du cycle de vie peuvent conduire à modifier un procédé dans le but de réduire son impact environnemental. Cependant, évaluer les performances environnementales d'un procédé après sa mise œuvre peut parfois être lourd de conséquences si des changements drastiques sont à apporter. C'est pourquoi, appliquer l'analyse du cycle de vie au stade de conception présente un certain avantage.

I-3. La chimie biosourcée

La raréfaction des ressources et le changement climatique provoqués par les ressources fossiles a poussé les industriels et les chercheurs à trouver des substituts du pétrole, ce qui a conduit au développement de la chimie biosourcée. Ce concept a connu un essor grâce à la volonté des entreprises de se construire une image éco-responsable, mais aussi grâce à celle du client de consommer des produits biosourcés. Afin qu'un produit soit dit biosourcé, il doit avoir été conçu en partie ou totalement à partir de la biomasse. La biomasse représente l'ensemble de

la matière organique, qu'elle soit d'origine végétale ou animale. En conséquence, le domaine de la chimie s'est ouvert aux ressources issues des forêts, des milieux marins et aquatiques, des industries générant des co-produits, des déchets organiques ou des effluents d'élevage [7,8].

La biomasse sylvicole regroupe les rémanents forestiers et, les co-produits et déchets des industries de transformation du bois notamment les papeteries. Les principaux déchets papetiers sont les boues qui constituent des amendements minéraux intéressants pour l'épandage agricole, les écorces qui sont destinées à l'incinération et la liqueur noire utilisée dans la valorisation calorifique [9–11].

La liqueur noire est issue de la dissolution du bois lors de la production de pâte à papier. Alors que la pâte à papier est riche en cellulose, la liqueur noire est composée de lignine et d'hémicelluloses dégradées dans un milieu alcalin [12]. Lorsque la liqueur noire est rejetée dans l'environnement, que ce soit volontaire ou accidentel, elle peut causer des dommages brutaux à la faune et la flore [13]. En France, la majorité des papeteries brûle cette liqueur au sein même du site afin de régénérer une partie des produits chimiques utilisés et d'avoir une autonomie en matière d'énergie.

II- PROBLEMATIQUE

Même si des projets de production de carburants et d'extraction de la lignine ont été développés en Suède, la valorisation énergétique reste le procédé le plus utilisé en Europe. Cependant, les coûts d'investissement et d'opération élevés, les risques importants de corrosion des infrastructures, le danger d'explosion et le pouvoir calorifique moindre de la liqueur noire sont des arguments qui peuvent freiner les papeteries à se lancer dans ce type de valorisation. Valoriser cet effluent papetier est devenu un enjeu environnemental et économique. De plus, la hiérarchie des déchets donne la préférence à la valorisation matérielle en comparaison avec la récupération de l'énergie [14].

C'est dans cet état d'esprit qu'un procédé de préparation de matériaux poreux à partir de la liqueur noire a été breveté selon les travaux conduits à l'Institut des Sciences Moléculaires [15]. Ce brevet porte sur l'utilisation brute, c'est-à-dire sans transformation chimique, de la liqueur noire en tant que matière première dans la synthèse de polymères poreux à partir d'émulsions hautement concentrées. Ces matériaux présentent une structure poreuse microcellulaire et possèdent des propriétés intéressantes qui peuvent varier selon différents paramètres tels que la taille et la distribution de taille des pores, leur géométrie, la surface spécifique et leur comportement rhéologique.

Classiquement, les monomères étudiés pour la production des polymères poreux sont issus de ressources pétrolières. En effet, les matrices poly(styrene-co-divinylbenzene), polyacrylonitrile et poly(résorcinol-co-formaldéhyde) sont les plus présentes dans la littérature. Ces matériaux poreux peuvent être utilisés comme supports de réaction, échafaudages (« *scaffolds* ») en ingénierie tissulaire, milieux de séparation, isolants, mais peuvent aussi être les précurseurs de céramiques poreuses et de carbones poreux. La transformation de la matrice polymère en une matrice carbone, permet d'obtenir des matériaux plus stables chimiquement, moins denses, plus poreux et qui peuvent prétendre à plus d'applications.

III- LES QUESTIONS DE RECHERCHE

Jusqu'à présent la liqueur noire a suscité peu d'intérêt pour la production de carbones poreux. Par conséquent, sa valorisation en matériaux poreux carbonés représente une opportunité de développement d'un procédé biosourcé et éco-conçu. Ainsi, la question centrale de recherche de ces travaux de thèse est : Comment éco-concevoir un procédé de fabrication de polymères poreux à base de liqueur noire incluant leur conversion en carbones poreux fonctionnels ?

Les questions associées et soulevées lors de ces travaux de thèse concernent l'aspect environnemental du procédé. La valorisation de la liqueur noire répond au septième principe de la chimie verte qui préfère l'utilisation de ressources renouvelables à celle des produits fossiles. Mais comment savoir si les stratégies de recherche répondent à d'autres principes ou si elles vont à leur rencontre ? De plus, comment déterminer de manière quantitative les impacts environnementaux d'un nouveau procédé au stade préliminaire de son développement pour pouvoir faire un choix informé entre des options ?

Pour répondre à ces questions, il est judicieux d'étudier toutes les composantes du procédé par la méthodologie de l'analyse du cycle de vie. Cette démarche permet d'identifier dès le début les options potentiellement les plus respectueuses de l'environnement et donc d'orienter le développement du procédé dès le stade laboratoire. C'est pourquoi dans ces travaux de thèse présentés dans ce manuscrit l'analyse du cycle de vie s'appliquera tout au long de la phase d'élaboration de la synthèse de matériaux poreux à partir de la liqueur noire. L'application de l'analyse du cycle de vie permettra d'identifier les améliorations possibles du procédé d'un point de vue environnemental.

IV- HYPOTHESES

Les hypothèses de ces travaux de thèse sont :

1. La valorisation de la liqueur noire en matériaux polymères poreux est un procédé modulable en fonction des propriétés recherchées.
2. La carbonisation de ces matériaux résulte en carbones poreux comparables à ceux discutés dans la littérature.
3. Ces carbones poreux sont définis pour un certain type d'application.
4. Les principes de la chimie verte permettent de diriger la recherche vers des procédés supposés sans dangers pour l'Homme et l'environnement.
5. L'analyse du cycle de vie est un outil d'aide à la conception par l'évaluation des impacts environnementaux des procédés dès les phases amont de conception en synthèse chimique.

V- OBJECTIF PRINCIPAL ET SOUS-OBJECTIFS

L'objectif principal de la thèse de doctorat est de développer un matériau fonctionnel à partir de la liqueur noire qui a moins d'impacts environnementaux qu'un matériau conventionnel pétrochimique avec la même fonction en minimisant l'impact sur l'environnement dans la conception du procédé de production.

Les sous-objectifs sont les suivants:

- Comprendre la chimie et les procédés déjà existants dans le domaine des matériaux poreux.
- A partir des travaux de la littérature, explorer des nouvelles options pour valoriser la liqueur noire en tant que polymères poreux et le passage d'une matrice polymère à une matrice carbonée.
 - Caractériser les matériaux synthétisés et identifier les applications potentielles
 - Evaluer les méthodologies de synthèse par l'analyse du cycle de vie.
 - Confronter ces matériaux à une comparaison de leurs impacts environnementaux par l'analyse du cycle de vie avec des matériaux similaires déjà existants dans la littérature et prévenant de la pétrochimie.
- Evaluer les résultats pour déterminer s'il est possible ou non de développer un matériau fonctionnel à partir de la liqueur noire qui a moins d'impacts environnementaux que le matériau conventionnel pétrochimique avec la même fonction et donner des perspectives pour la recherche ultérieure.

VI- STRUCTURE DU MANUSCRIT

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres :

Chapitre 1 : Ce chapitre sera divisé en deux parties. La première partie traitera du contexte de la recherche dans le domaine des matériaux poreux. La compréhension des possibilités de conception des matériaux poreux va permettre d'orienter la valorisation de la liqueur noire vers la meilleure stratégie. La deuxième partie concernera l'état de l'art de l'évaluation environnementale agrémentée d'une description des grandes familles d'impacts environnementaux.

Chapitre 2 : Les possibilités d'émulsification de la liqueur noire seront étudiées afin de préparer des polymères poreux. Leur caractérisation permettra de faire un choix quant aux meilleures formulations en termes de stabilité. De plus, l'analyse du cycle de vie sera appliquée aux formulations retenues afin de déterminer laquelle est la plus favorable d'un point de vue environnemental. Les résultats obtenus seront confrontés aux principes de la chimie verte.

Chapitre 3: Ce chapitre traitera des conséquences de la formulation des émulsions sur les propriétés poreuses des polymères poreux résultants. La transformation de ces matériaux en carbones poreux sera discutée aussi.

Chapitre 4 : La synthèse d'un carbone poreux issu de la carbonisation d'un polymère poreux pétrochimique sera discutée dans ce chapitre. Le but est de produire un carbone poreux similaire à ceux obtenus à partir de la liqueur noire afin de les comparer par l'analyse du cycle de vie. Cette démarche permettra de connaître les bénéfices ou les charges environnementales de la valorisation de la liqueur noire par rapport à une voie pétrochimique pour la production de carbones poreux.

Chapitre 5 : Ce dernier chapitre sera axé sur la recherche d'une application potentielle. La définition d'une fonction pour les carbones poreux biosourcés en comparaison avec ceux issus de la pétrochimie implique une fois de plus d'employer l'analyse du cycle de vie pour établir un profil environnemental.

Nous concluons ce mémoire en rappelant les principaux résultats obtenus au cours de cette étude et en proposant quelques perspectives quant à la poursuite de ce travail et les questions non abordées dans ce mémoire.

CHAPITRE 1 :

**L'analyse du cycle de vie comme méthode
d'évaluation environnementale des
matériaux poreux**

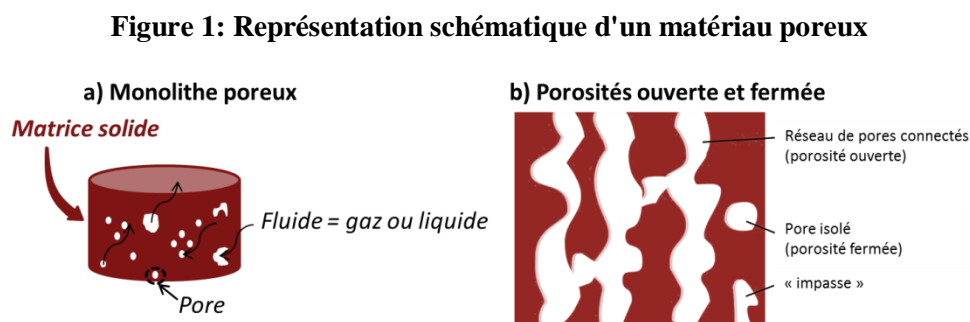
PARTIE A – SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES MATÉRIAUX POREUX

L'un des objectifs de ces travaux de thèse est la valorisation de la liqueur noire Kraft par sa conversion en matériaux poreux fonctionnel. Comme mentionné dans l'introduction, la liqueur noire est un co-produit abondant issu des usines papetières. Cette première partie consiste en une étude bibliographique des matériaux poreux afin de déterminer la méthode de génération de la porosité la plus adaptée à la liqueur noire.

I- DOMAINE DES MATÉRIAUX POREUX

I-1. Définition de la porosité

Un matériau poreux peut être défini comme une matrice solide contenant des vides généralement appelés pores (Figure 1a). Le paramètre principal d'un milieu poreux est le taux de porosité généralement notée ϕ . Il définit l'ensemble des vides et est calculé par le rapport du volume des pores sur le volume total du matériau: $\phi = \frac{V_p}{V_s + V_p} = \frac{\text{Volume des pores}}{\text{Volume total}}$ où V_p est le volume occupé par les pores et V_s le volume de la matrice solide. Un matériau est considéré comme poreux si son taux de porosité est supérieur à 20 % [16].



Il est possible de distinguer deux catégories de porosité (Figure 1b): la porosité ouverte, c'est-à-dire celle où les pores sont connectés les uns aux autres laissant circuler un fluide, et la porosité fermée qui ne permet pas de transfert de matière. Le degré d'ouverture de la porosité conditionne fortement les applications visées. Un matériau à porosité ouverte sera plutôt adapté à la catalyse hétérogène, la chromatographie, les systèmes de filtration et les électrodes, alors qu'une porosité fermée rend le matériau favorable pour des applications en isolation acoustique et thermique [16].

Selon les recommandations de l'union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA, en anglais IUPAC pour *International Union of Pure and Applied Chemistry*), les matériaux dits microporeux présentent des pores de diamètre plus petits que 2 nm, les mésoporeux ont des pores compris entre 2 et 50 nm, et, les macroporeux comprennent des pores plus larges que 50 nm de diamètre. Cependant, des sous-catégories de micropores ont été établies : les supermicropores ont des diamètres compris en 0,7 nm et 2 nm, et les ultramicropores ne sont pas plus larges que 0,7 nm. Contrairement à l'IUPAC, Mays a défini d'autres catégories des pores qui sont les nanopores et les millipores, et a redéfini les micropores [17] (Tableau 1). L'inconvénient de ces deux classifications est le manque de sous-catégories pour les mésopores et les macropores. Or il est important de raffiner ces deux classes de pores car leur taille influe sur le comportement hydrodynamique du matériau et les techniques d'analyse de la porosité. Dans ces travaux de thèse, la nomenclature IUPAC sera utilisée.

Tableau 1: Classification des pores en fonction de leur diamètre

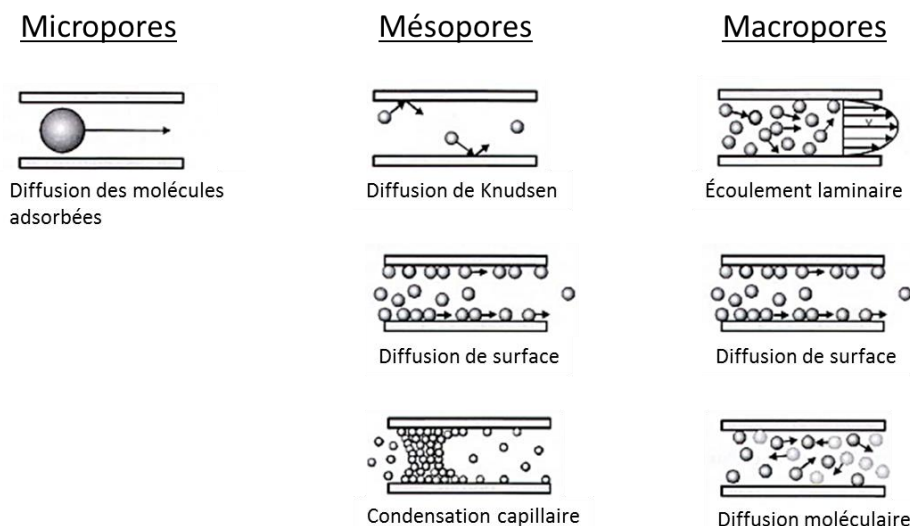
Classes de pores	IUPAC	Mays
Millipores	/	0,1-100 mm
Micropores	< 2 nm	0,1-100 μ m
Nanopores	/	0,1-100 nm
Macropores	> 50 nm	/
Mésopores	2-50 nm	/

I-2. Comportement hydrodynamique dans les pores

Dans le cas des matériaux à porosité ouverte, la circulation du fluide est contrôlée par des mécanismes de transport de la matière qui dépendent en partie de la dimension des pores. A des conditions standards de pression et de température, les molécules diffusent dans le réseau poreux (Figure 2) [18]. Lorsqu'un fluide circule à travers les macropores, les espèces sont transportées par écoulement, dont la vitesse dépend de la viscosité dynamique du fluide transporté [19]. Lors de cet écoulement, les molécules sont en mouvement de manière désordonnée (diffusion moléculaire et surfacique). Ces mécanismes sont définis par les collisions entre les molécules et la paroi, et les collisions intermoléculaires [20]. Lorsque le parcours de diffusion devient plus étroit, les collisions intermoléculaires disparaissent au profit des collisions entre la paroi et les molécules, comme c'est le cas dans les mésopores. Les molécules progressent alors par bonds

successifs le long du pore. Ce régime de diffusion est appelé régime de Knudsen. La diffusivité des molécules n'est pas évidente car elles peuvent s'accumuler dans les pores à cause du phénomène de condensation capillaire. Quant aux micropores, leur taille est comparable à celle des molécules, ce qui favorise leur adsorption. Les interactions à la surface du matériau ont alors lieu dans ces micropores.

Figure 2: Mécanismes de diffusion des fluides en fonction des classes de pores



I-3. Méthodes de caractérisation des pores

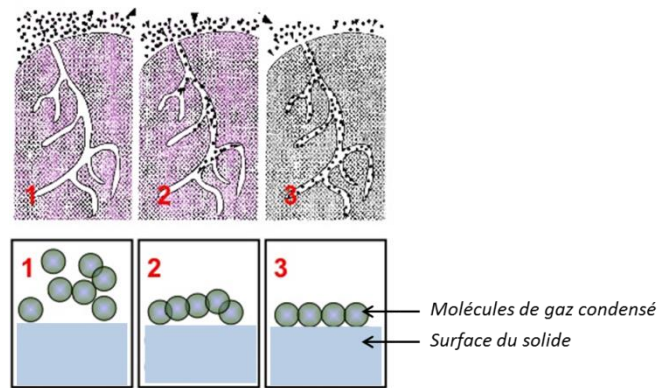
I-3.1. Adsorption de gaz

I-3.1.1. Mécanisme d'adsorption

Une des techniques permettant d'analyser les pores à la surface du matériau est l'adsorption de molécules de gaz condensé. Le matériau est dans un premier lieu traité (chaleur, vide, flux de gaz) pour être débarrassé des impuretés qui pourraient obstruer les pores. Il est ensuite refroidi sous vide à la température de condensation du gaz à adsorber. L'adsorption est régie par des forces soit physiques (physisorption) soit chimiques (chimisorption). Le processus d'adsorption des molécules de gaz condensé (azote, argon, dioxyde de carbone, krypton) prend place en 3 étapes (Figure 3):

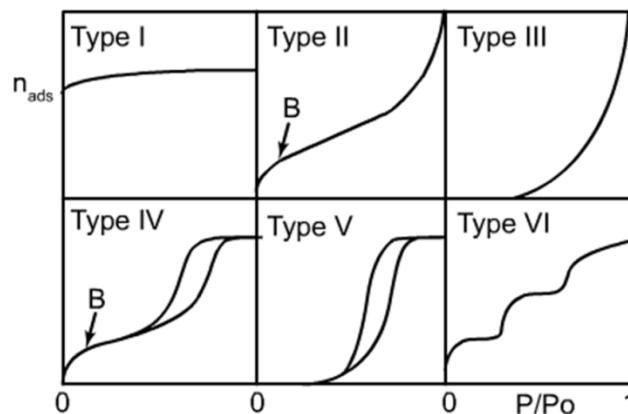
- 1) Diffusion à la surface du matériau
- 2) Migration dans les pores
- 3) Formation d'une couche

Figure 3: Mécanisme d'adsorption des molécules de gaz à la surface du matériau poreux analysé [21]



Le volume de gaz adsorbé est fonction de la masse du matériau, de la température de changement d'état gazeux à liquide du gaz, des interactions aux interfaces, et de la pression du gaz. Au fur et à mesure que la pression augmente, le gaz condensé pénètre dans les pores les plus petits. La pression est augmentée jusqu'à atteindre la pression de saturation à laquelle tous les pores sont remplis de gaz condensé. L'évaluation de l'adsorption se fait par l'étude de la courbe d'adsorption isotherme définie par $V_m = f(p/p_0)$ où p est la pression du gaz et p_0 la pression saturée du gaz. Il existe six profils d'adsorption représentés par la quantité de gaz condensé adsorbé (n_{ads}) en fonction de la pression relative (p/p_0) (Figure 4) :

Figure 4: Profils d'adsorption des molécules de gaz sur des solides



- Type I : il est caractéristique du remplissage de micropores à faibles pressions et par une adsorption monocouche, dite couche de Langmuir.
- Type II : il est typique d'un matériau non poreux ou macroporeux. Le point B représente ici la limite du remplissage monocouche. Au-delà de ce point, le remplissage est multicouche.

- Type III : comme pour le type II, le type III correspond à une courbe d'adsorption isotherme d'un matériau non poreux ou macroporeux. Ici, les interactions entre les molécules de gaz et la surface du matériau sont plus faibles que pour le type II.

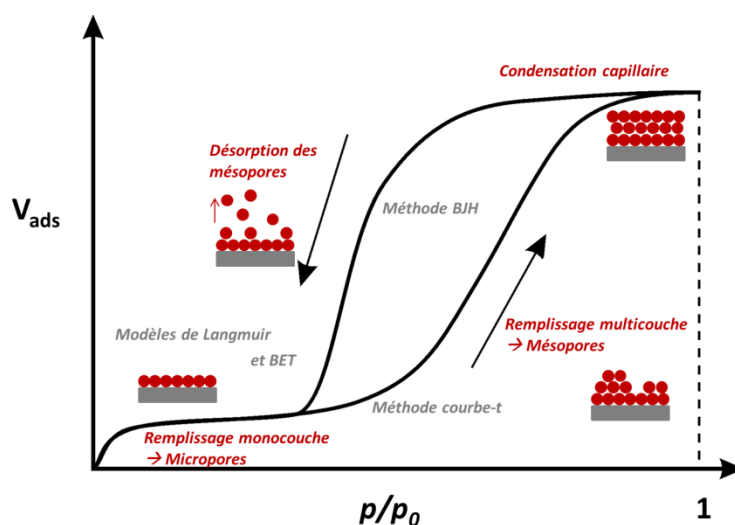
- Type IV : la partie initiale de la courbe de type IV suit le même chemin que le type II, ce qui montre le remplissage des micropores en monocouche. La présence d'une hystérèse au-delà du point B représente la désorption dans les mésopores, preuve de leur présence. L'hystérèse ainsi formée est caractéristique du phénomène de condensation par capillarité. Au cours de l'adsorption, le gaz se condense sur les parois des pores à une pression inférieure à la pression de vapeur saturante. Ceci s'explique par la proximité des parois du pore qui entraîne une augmentation des interactions solide-gaz et une précondensation. Lors de la désorption, la géométrie de l'interface liquide-gaz change, les phénomènes d'adsorption et de désorption sont alors très différents, ce qui explique la présence d'une hystérèse.

- Type V : comme pour le type IV, il y a remplissage des mésopores. Cependant les interactions sont plus faibles que pour le type IV.

- Type VI : cette courbe d'adsorption isotherme est rare et obtenu pour les surfaces très homogènes.

La quantité de gaz condensé adsorbé est calculée à partir de l'isotherme d'adsorption à l'aide de différents modèles visant à décrire les phénomènes d'adsorption et à prédire les isothermes obtenues (Figure 5).

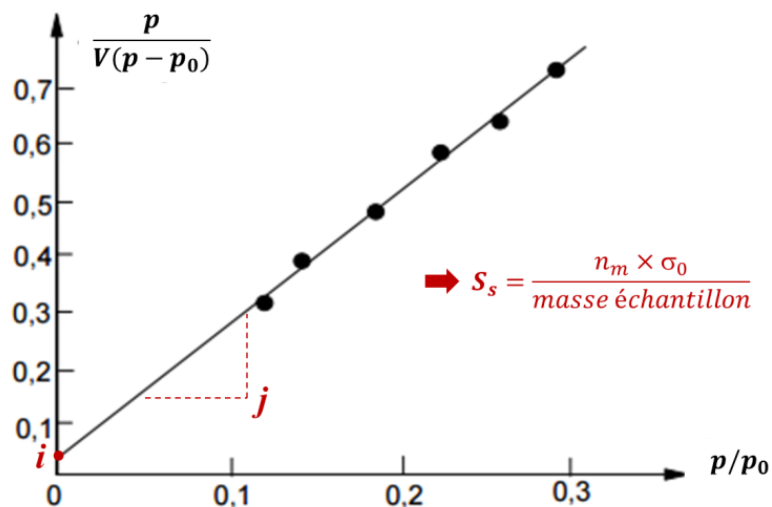
Figure 5: Récapitulatif des méthodes de détermination des micro- et mésopores sur un isotherme de type IV



I-3.1.2. Interprétation théorique par le modèle Brunauer, Emmett et Teller

La théorie BET (S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller) permet d'expliquer la physisorption de molécules de gaz à la surface d'un matériau par la mesure de la surface spécifique [22]. La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse et est généralement exprimée par : $S_s = A/m$, où A est la surface poreuse, et m la masse de l'échantillon. La théorie BET est l'expansion de la théorie de Langmuir, qui est basée sur l'adsorption monocouche, pour expliquer l'adsorption multicouche selon les hypothèses suivantes : il n'existe aucune interaction entre chaque couche d'adsorption et les molécules s'adsorbent indéfiniment. A partir des relations exprimant les équilibres condensation-évaporation dans chacune des couches, la relation BET est obtenue: $\frac{p}{V(p-p_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{p}{p_0}$ où V et V_m sont respectivement le volume adsorbé et le volume nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche, p/p_0 la pression relative à la température de l'isotherme, et C est égale à : $C = \exp[(E_1 - E_L)/RT]$ où E_1 est l'énergie d'adsorption de la première couche et E_L celle des couches supérieures [23]. A partir du tracé de $\frac{p}{V(p-p_0)}$ en fonction de p/p_0 , une droite de pente $\frac{C-1}{V_m C}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{V_m C}$. Le volume de la monocouche est calculé en faisant la somme de la pente (j) et de l'ordonnée à l'origine (i) : $V_m = \frac{1}{j+i}$ (Figure 6). Le nombre de molécules nécessaires pour recouvrir la surface d'une monocouche de gaz (n_m) est calculé à partir de V_m grâce à la loi de Mariotte ($PV_m = n_m RT$). La surface totale S de l'échantillon est égale à n_m multiplié par la surface σ_0 occupée par une molécule de gaz condensée, qui peut être calculée à partir du volume molaire du gaz.

Figure 6: Régression linéaire de l'équation BET permettant le calcul de la surface spécifique

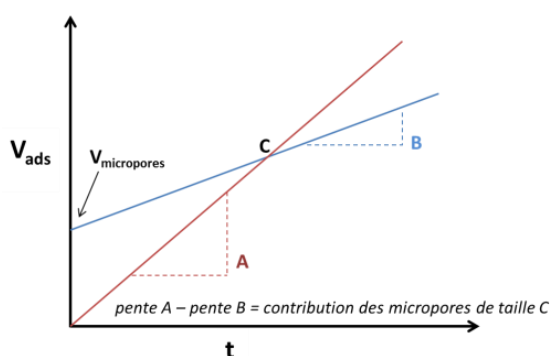


I-3.1.3. Interprétation théorique par le modèle courbe-t

La détermination des micro- et mésopores s'effectue généralement par les méthodes courbe-t et Dubinin Radushkevich qui s'appuient sur le modèle monocouche de Langmuir [24]. Pour les matériaux très microporeux, l'équation de Dubinin Radushkevich est préférentiellement utilisée [25,26] mais ne sera pas employée dans ces travaux de thèse.

La méthode courbe-t utilise une représentation mathématique de l'adsorption multicouche [27] (Figure 5). L'épaisseur, notée « t », des couches de molécules gazeuses augmente avec la pression. En fonction de (p/p_0) le volume adsorbé est relevé à chaque valeur de t en répondant à l'équation suivante : $t = (n_{ads}/n_m) \times 3,54$, où n_{ads} est la quantité de gaz adsorbé et n_m la quantité correspondant au remplissage monocouche. La déduction du volume microporeux s'effectue à partir du tracé du volume adsorbé en fonction de l'épaisseur statistique « t » de la couche adsorbée (Figure 7).

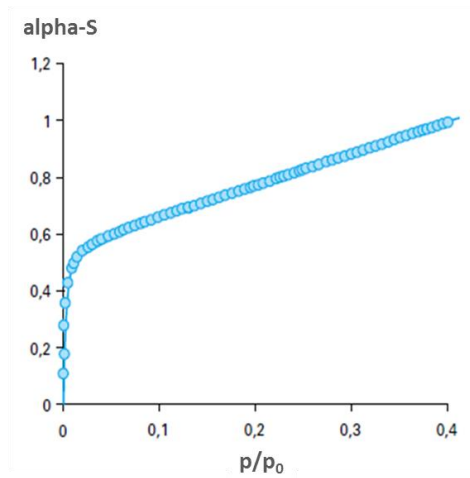
Figure 7: Détermination du volume microporeux par la "courbe-t"



I-3.1.4. Interprétation théorique par le modèle alpha-S

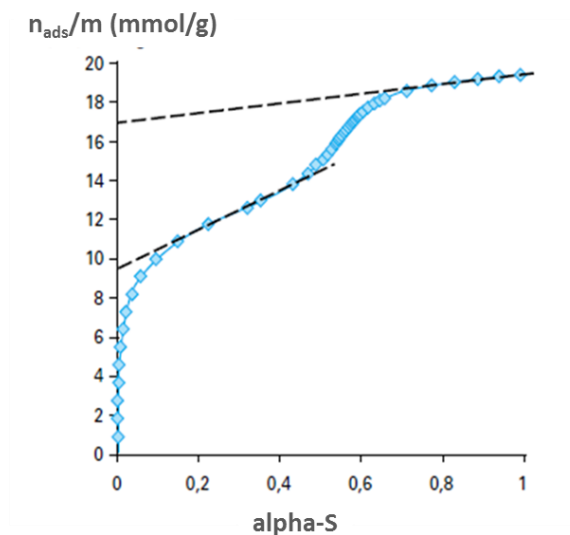
La méthode alpha-S est similaire à la méthode courbe-t et a été proposée par Sing [28]. Cette méthode ne dépend plus de l'épaisseur statistique « t » qui dépend de la surface BET d'un matériau non poreux de référence. A la place de « t », le rapport appelé alpha-S est utilisé. Alpha-S est égal à $n_{ads}/n_{ads, 0,4}$, où n_{ads} est la quantité de gaz adsorbé par le matériau étudié, et $n_{ads, 0,4}$ la quantité adsorbée pour une pression relative (p/p_0) de 0,4. Le matériau étudié est caractérisé à partir d'une courbe alpha-S de référence. Cette courbe résulte de l'analyse d'un matériau non poreux de référence, tracée dans les coordonnées $(\alpha-S, p/p_0)$ (Figure 8).

Figure 8: Courbe alpha-S de référence pour l'adsorption de N₂ à 77 K, obtenue avec un charbon non poreux [29]



A partir de la courbe de référence, la courbe d'adsorption du matériau étudié est obtenue en portant, pour chaque pression relative d'équilibre, les valeurs (n_{ads}/m) en fonction des valeurs alpha-S correspondantes (Figure 9). Sur la courbe type présentée dans la figure, deux portions linéaires sont distinguables. La non-linéarité du début de la courbe (pour $\alpha\text{-S} < 0,15$) indique que l'adsorption se fait dans les micropores les plus étroits, les ultramicropores. La valeur obtenue par extrapolation de la première droite jusqu'à $\alpha\text{-S}=0$ permet de calculer le volume ultramicroporeux. La première portion linéaire représente l'adsorption des supermicropores. Par extrapolation de la droite en pointillé, le volume microporeux (supermicroporeux) est déterminé. La pente de la deuxième portion linéaire permet de calculer une aire externe (S_{ext}) par la formule : $S_{ext}/S_{ref} = (n_{ads}/n_{ref})_{p/p0}$. C'est sur cette surface que peut se produire une adsorption multimoléculaire comparable à celle qui se produit sur un charbon non poreux (S_{ref}).

Figure 9: Courbe transformée alpha-S d'un charbon microporeux [29]



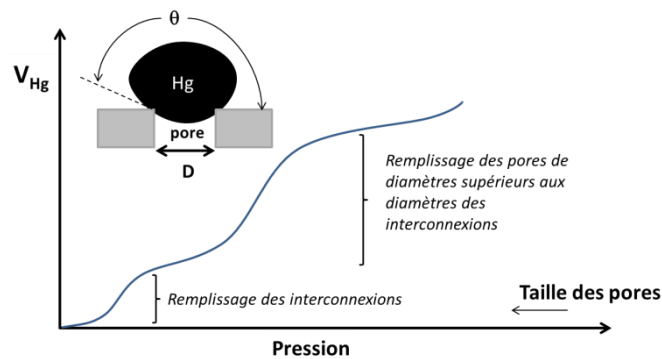
I-3.1.4. Interprétation théorique par le modèle Barrett-Joyner-Halenda

Le calcul de la répartition des pores par la méthode BJH (Barrett-Joyner-Halenda) est basé sur l'analyse pas à pas de la branche de désorption de la courbe isotherme (Figure 5). Le gaz désorbé provient, d'une part de la désorption du gaz condensé dans une certaine gamme de taille de pore, d'autre part de la diminution d'épaisseur de la couche adsorbée dans les pores de taille supérieure précédemment vidés de leur gaz condensé [30]. Pour calculer la distribution de taille des pores à partir de la courbe d'adsorption isotherme, la méthode BJH s'appuie sur l'équation de Kelvin, qui modélise le remplissage des pores : $\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2\gamma V}{r_K RT} \cos\theta$ où γ est la tension de surface du gaz condensé sur la surface du matériau, le V volume molaire du gaz condensé, r_K le rayon du pore, la R constante des gaz parfait, T la température à l'adsorption, et l'angle de contact liquide/surface. Contrairement au modèle BET, la méthode BJH s'applique surtout aux mésopores [31].

I-3.2. Porosimétrie à intrusion de mercure

Les macropores ne répondent pas aux mêmes phénomènes d'adsorption que les micro- et mésopores. Par conséquent, il n'est pas possible d'analyser les macropores par les méthodes citées précédemment. La porosimétrie d'intrusion au mercure est une technique qui permet à la fois d'obtenir une valeur de la porosité totale du matériau et une distribution de taille des pores incluant les interconnexions. Elle consiste à faire pénétrer le mercure dans les pores sous pression croissante. Les conditions de pression et d'injection sont importantes car le mercure est un liquide non mouillant qui ne peut pas rentrer dans les pores par capillarité. Pendant l'injection le mercure forme un ménisque sphérique et convexe, dont la courbure est proportionnelle à la pression P selon l'équation de Washburn (Figure 10): $D = -\frac{(4\gamma\cos\theta)}{P}$ où D est le diamètre des pores, γ la tension superficielle du mercure dans le vide (0,485 N/m), θ l'angle de contact [32]. Les pores de diamètre supérieur à D sont totalement remplis de mercure alors que les pores de diamètre inférieur restent vides. La distribution de taille des pores est déterminée par le volume de mercure introduit à chaque incrémentation de la pression et est limitée aux pores compris entre 75 μm et 3,5 nm [33]. Cette distribution comprend particulièrement les interconnexions car elles représentent les plus petits diamètres laissant passer le mercure. Quant à la porosité totale, elle est déduite du volume total de mercure introduit (Figure 10).

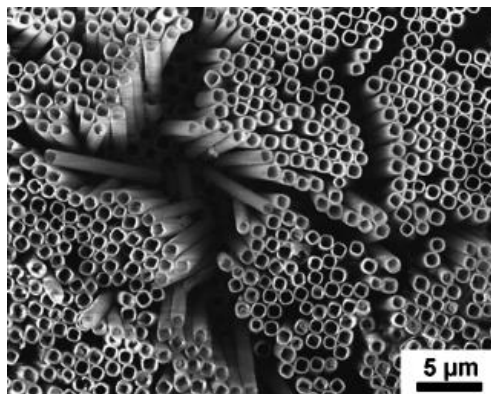
Figure 10: Contact du mercure avec un macropore considéré cylindrique et la courbe d'intrusion en fonction de la pression [34]



I-3.3. Microscopie électronique à balayage

La porosimétrie d'intrusion au mercure ne permet pas de déterminer la taille des cavités (macropores). Une étude de la taille des cavités peut être effectuée via l'exploitation d'images obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB). Un faisceau d'électrons est envoyé sur l'échantillon à analyser créant une interaction avec la surface du matériau. Différentes particules sont alors réémises : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X. Les électrons secondaires sont émis dans les couches superficielles proches de la surface et permettent l'observation de la morphologie de la surface comme montré par la Figure 11.

Figure 11: Cliché MEB de nanotubes d'étain [35]



II- LES POLYMERES ORGANIQUES POREUX

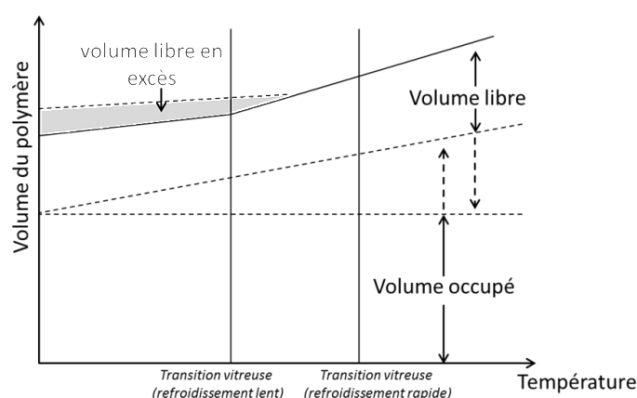
Les matériaux poreux peuvent être organiques, inorganiques, comprenant principalement les zéolites [36,37], ou hybride, comme les matériaux organométalliques [38,39]. Ces travaux de thèses sont axés sur les polymères organiques poreux. Ce choix est motivé d'une part par le fait

qu'ils sont toujours minoritaires dans les applications industrielles et présentent par conséquent un potentiel important, et également par leur commodité de préparation présentée ci-dessous.

II-1. Microporosité intrinsèque

Le volume d'un polymère est occupé par des molécules de monomères et par un volume libre comme montré dans la Figure 12 [34].

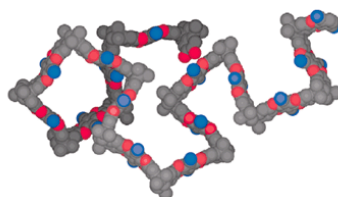
Figure 12: Illustration schématique des volumes dans un polymère en fonction de la température [34]



Le volume libre serait causé par l'empilement incomplet des chaînes de polymères. Le volume libre est « en excès » si le polymère est rapidement refroidi et maintenu à température constante en dessus de sa transition vitreuse. Il se retrouve alors piégé dans la matrice polymère. Le volume libre en excès peut aussi être piégé par l'élimination d'un solvant dans le cas des polymères imbibés. Si le volume libre en excès piégé dans un polymère amorphe est suffisant, alors un matériau à microporosité intrinsèque est obtenu.

Grâce à leur structure rigide contorsionnée et la limitation des mouvements rotationnels, certains polymères ne peuvent pas subir de réarrangements macromoléculaires, conservant ainsi leur porosité intrinsèque (Figure 13).

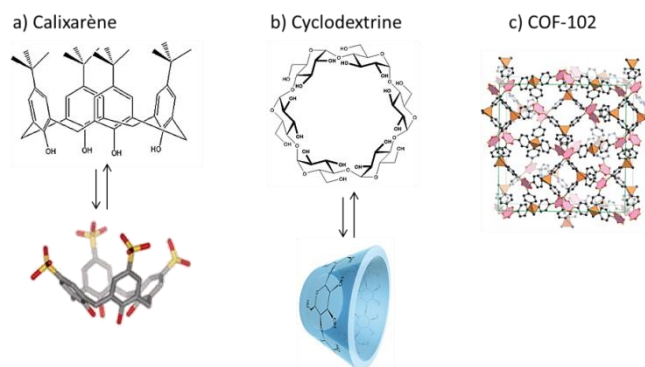
Figure 13 : Modèle moléculaire d'un polymère microporeux à squelette rigide et contorsionné [40]



Les molécules organiques « cages » font partie des polymères intrinsèquement microporeux. Grâce à leur(s) effet(s) électronique(s) ou leur(s) doublet(s) non liant(s), certaines molécules

organique sont capables d'immobiliser d'autres espèces (cations, anions, etc) d'où le terme de cage. Elles sont surtout utilisées en catalyse où elles sont capables de maintenir en solution des catalyseurs tels que le platine et le palladium. Parmi les molécules organiques poreuses, il y a les calixarènes et les cyclodextrines (Figure 14a et b) [41,42]. Les structures organiques covalentes sont similaires aux molécules organiques « cages » et sont généralement issues de réaction de condensation. Elles peuvent présenter de grandes surfaces spécifiques de l'ordre de 1000 m²/g. Par exemple, la structure organique covalente intitulée COF-102 par El-Kaderi, synthétisée par co-condensation du motif tétraédrique d'acide (méthantétrayltetra-4,1-phénylène)tetraboronique, de son analogue silané, et motif triangulaire de 1,2,3,4,5,6-triphénylènehexol (Figure 14c), présente une surface spécifique de 3472 m²/g [20].

Figure 14: Exemples de matrices organiques de type molécule organique « cage » [a) et b)] et de structure organique covalente [c)]



Dans le cas de polymères gonflés de solvant, l'excès de volume libre peut être piégé par hyper-réticulation des chaînes de polymère. Les polystyrènes hyper-réticulés sont les plus répandus dans ce domaine [43]. Typiquement, l'hyper-réticulation se fait par acylation de Friedel-Craft via un acide de Lewis (par exemple FeCl₃). Les réticulants employés sont généralement des composés aromatiques chlorés tels que les trichlorométhyles, le chlorure de vinylbenzène (CVB), etc [44,45]. Il a été montré que le degré de réticulation, qui représente le nombre moyen de liaisons réticulaires par unité monomère, a une influence considérable sur la microporosité. Ainsi, des surfaces spécifiques supérieures à 500 m²/g et des volumes microporeux supérieurs à 0,3 cm³/g peuvent être obtenus à partir d'un degré de réticulation de 40% [43,44].

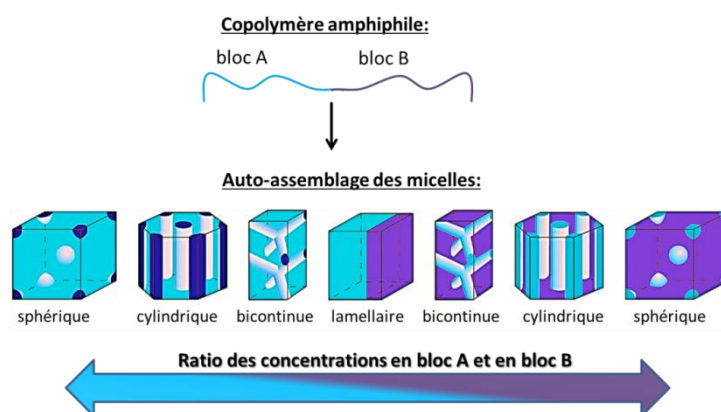
Grâce à leur surface spécifique élevée, les polymères microporeux sont adaptés pour les applications suivantes :

- Adsorption de molécules organiques dans les milieux aqueux [46–49].
- Catalyse hétérogène, particulièrement comme support de catalyseurs métalliques [50–53].
- Stockage d'hydrogène [54–56] et de méthane [57].

II-2. Porosité induite par auto-assemblage

Les polymères poreux auto-assemblés sont généralement synthétisés en phase liquide dans laquelle un solvant induit l'organisation de la structure à partir de macromolécules par des interactions non-covalentes. Typiquement, les macromolécules utilisées sont des copolymères à blocs amphiphiles, hydrophiles avec des blocs neutres ou chargés. En solution aqueuse et à faible concentration, les chaînes de ces copolymères sont libres. A partir d'une certaine concentration, la concentration micellaire critique (CMC), les blocs hydrophobes s'auto-associent pour former des micelles. L'auto-assemblage de copolymères amphiphiles donne différentes morphologies en fonction des concentrations de chaque bloc, comme représenté dans la Figure 15 [58].

Figure 15: Evolution de la morphologie des polymères poreux auto-assemblés en fonction de la composition du copolymère amphiphile, adapté de [58]



Les micelles peuvent servir de porogène, c'est-à-dire créer une « empreinte » qui laisse derrière elle des cavités ayant conservé la forme de l'empreinte après son extraction. Les micelles sont gonflées d'un solvant puis après polymérisation du milieu et extraction du cœur de la micelle, un polymère poreux est obtenu. Les copolymères de type poly(oxyde d'éthylène-b-oxyde de propylène-b-oxyde d'éthylène) de formule générale simplifiée $(EO)_x(PO)_y(EO)_x$, ont été utilisés largement pour la préparation de polymère mésoporeux [59].

Les molécules amphiphiles sont aussi utilisées dans l'élaboration de cristaux liquides qui après polymérisation/réticulation permettent d'obtenir des polymères poreux auto-assemblés [60].

Le type de porosité des polymères à structure auto-assemblée dépend fortement de la taille des empreintes. Ainsi, il est possible d'obtenir des polymères à structure auto-assemblée microporeux [61], mésoporeux [62], microporeux et mésoporeux [63], voire même microporeux et macroporeux [64].

II-3. Génération de la macroporosité

Historiquement les polymères macroporeux ont été développés dans les années 1950 pour la préparation de particules sphériques pour l'épuration des eaux (résines échangeuses d'ions) [65]. Depuis, deux branches connaissent un intérêt : les résines « gels » et les résines macroporeuses. La porosité des gels de polymères résulte du gonflement de la matrice solide en présence d'un solvant. Le solvant occupant l'espace vide, sert d'accès à la surface active du matériau. A l'état sec, les gels de polymères ont une porosité effondrée. Par opposition, la structure poreuse des polymères macroporeux est permanente qu'ils soient à l'état sec ou imbibés. Les polymères macroporeux peuvent être façonnés sous forme de bille, film ou monolithe [66] par trois grandes méthodes décrites ci-dessous.

II-3.1. Méthode utilisant la séparation de phase

La méthode de séparation de phase consiste à incorporer un solvant dans une solution de monomères avec laquelle il est miscible. Durant la polymérisation, le solvant ne réagit pas avec les monomères et devient non-miscible avec le réseau polymère. Grâce à cette séparation de phase, le solvant peut être retiré de la structure laissant place à des pores. Pour la plupart des polymères poreux obtenus à partir d'une séparation de phase, les pores vont de 2 nm à quelques centaines de μm . Quant à la morphologie obtenue, elle est irrégulière et composée d'agglomérats interconnectés (Figure 16) [67]. Parmi les solvants organiques non polymérisables, l'acétate de butyle et d'isobutyle, l'isobutyrate d'éthyle, l'acétate de propyle et le xylène ont été employés pour la préparation de polyacrylate pouvant atteindre une surface spécifique de $606 \text{ m}^2/\text{g}$ [68].

II-3.2. Macroporosité obtenue par expansion d'un gaz

Le concept consiste à créer la porosité par la génération de bulles de gaz dans la matrice tant qu'elle n'est pas totalement réticulée. Une des techniques est de disperser dans la matrice polymère des sels inorganiques qui vont se décomposer sous forme de gaz. Cette décomposition dépend du taux d'humidité, de la chaleur ou du pH. Un exemple représentatif est l'utilisation d'un hydrogénocarbonate comme précurseur gazeux pour la production d'acide poly(L-lactique) à porosité ouverte [69]. Le sel solide est dispersé dans une solution d'acide poly(L-lactique), puis la pâte obtenue est immergée dans l'eau chaude pour initier la transformation du sel en bulles d'ammoniac gazeux et de dioxyde de carbone. Le matériau résultant présente des pores interconnectés de diamètre compris entre 300 et 400 μm , taille idéale pour la culture de cellules. Le pH peut aussi déclencher l'expansion du gaz dans la matrice polymère, comme l'ont montré

Yoon et Park en utilisant l'acide citrique pour préparation d'acide poly(D,L-lactique-co-glycolique) macroporeux [70].

La macroporosité peut également être directement générée par des gaz tels que le dioxyde de carbone, l'azote et l'air. Par exemple, la nucléation et la croissance de bulles de dioxyde de carbone dans les matrices de poly(ϵ -caprolactone) [71,72] et de polypropylène [72] ont été étudiées, ainsi que sa version supercritique dans les matrices d'acide poly(D,L-lactique-co-glycolique) [73,74], d'acide poly(L-lactique) [75] et de dérivés polystyréniques [76,77].

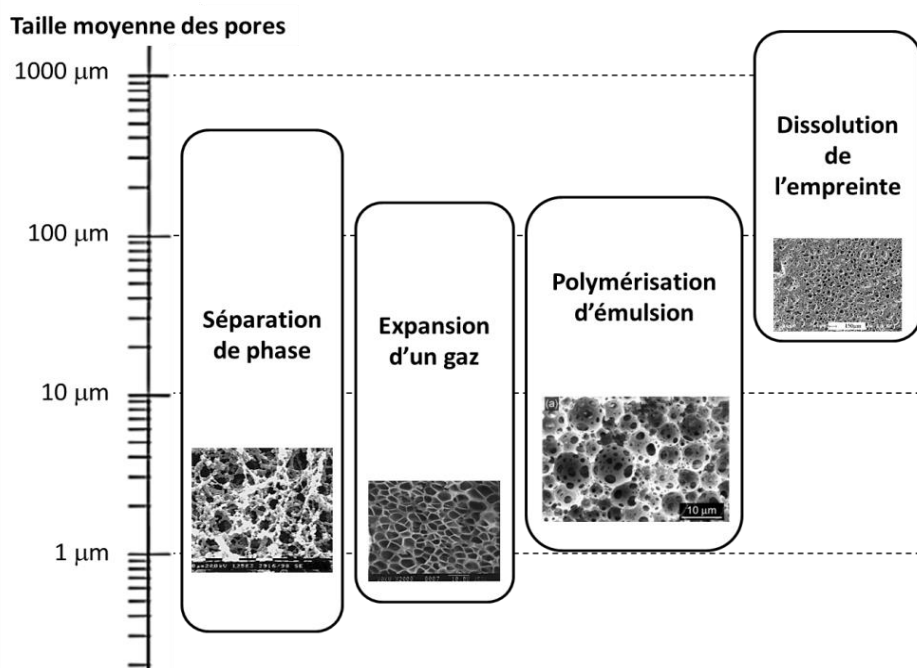
II-3.3. Utilisation d'une empreinte

Comme précédemment indiqué, une empreinte réfère à un patron qui est inséré puis retiré du réseau polymère pour créer la porosité. Dans un premier temps, l'empreinte est dispersée dans une solution de monomères. Après polymérisation, un composite matrice polymère/empreinte est obtenu. L'extraction de l'empreinte de la matrice solide engendre la porosité et la morphologie désirées. Dans la science des polymères macroporeux, il existe deux types d'empreinte : les empreintes « dures » et les empreintes « molles ».

Dans la méthode des empreintes dures, des particules de taille contrôlée, le plus souvent des microsphères de latex ou de silice [78–80], sont généralement déposées de la manière la plus régulière possible, puis recouvertes d'une solution liquide de précurseurs, qui est ensuite solidifiée par polymérisation. Les empreintes dures sont ensuite typiquement retirées par une solution d'acide chlorhydrique ou fluorhydrique. Les inconvénients de l'utilisation des empreintes dures sont leur méthode d'extraction qui peut affecter la matrice polymère, leur méthode de préparation qui constitue une étape supplémentaire, et la difficulté d'obtenir une structure poreuse homogène.

Quant à la méthode des empreintes molles, elle fait référence à la polymérisation d'émulsions concentrées. Deux liquides non miscibles sont intimement mélangés de manière à créer une dispersion d'un des liquides (phase dispersée) dans l'autre liquide (phase continue). La polymérisation de la phase continue permet d'obtenir un réseau polymère solide et l'extraction de la phase dispersée génère la structure poreuse. Cette méthode permet l'obtention d'une morphologie cellulaire interconnectée (Figure 16).

Figure 16: Taille moyenne des macropores en fonction des méthodes de préparation des polymères macroporeux, schéma adapté de [81]



III. LES POLYMERES POREUX DERIVES D'EMULSIONS

L'effluent industriel que nous désirons valoriser dans ce projet, la liqueur noire Kraft, est une solution aqueuse contenant une fraction importante de polymères issus du bois. La méthodologie polymères poreux dérivés d'émulsions représente une voie de valorisation directe de ces polymères. Ainsi, la technique de polymérisation d'émulsions hautement concentrées a été choisie pour la préparation de polymères macroporeux dans le cadre de cette thèse.

III-1. Généralités sur les émulsions

III-1.1. Principe de formation des émulsions

Une émulsion est un système hétérogène composé de deux liquides non miscibles dont l'un est dispersé dans l'autre sous forme de gouttelettes [82]. Dans une émulsion, la phase dispersée représente les gouttelettes et la phase continue, le liquide qui les entourent. Une émulsion est appelée huile-dans-eau (H/E) si la phase continue est une solution aqueuse et eau-dans-huile (E/H) si la phase continue est un liquide organique. Les émulsions H/E sont aussi appelées émulsions « directes » tandis que les émulsions E/H sont dites « inverses ». Il est également possible de préparer des émulsions huile-dans-huile (H/H) comme l'ont montré Klapper et al.

[83]. Des émulsions multiples sont également possibles, par exemple une émulsion E/H/E (eau-dans-huile-dans-eau) encore H/E/H (huile-dans-eau-dans-huile) [84].

La grandeur qui contrôle la stabilité des émulsions est appelée tension de surface. Cette tension est une force existant à l'interface des deux phases et définit une énergie de surface exprimée en J/m^2 . Contrairement à une microémulsion [85], une émulsion « classique » est thermodynamiquement instable, l'état final stable étant le déphasage selon les densités relatives de chaque phase. Lorsque les phases sont séparées, la tension de surface est à son minimum. Pour obtenir une émulsion, un apport énergétique est donc nécessaire. Cette énergie peut être apportée mécaniquement selon diverses techniques d'émulsification [86]. Il est possible de classer ces techniques en deux catégories : l'émulsification dynamique et l'émulsification statique. L'émulsification dynamique se fait par cisaillement à l'aide d'éléments mécaniques rotatoires ou vibrants, par exemple, des hélices (Figure 17), des turbines, des batteurs/fouets, ou encore, des moulins colloïdaux. L'émulsification statique consiste à brasser l'émulsion par injection sous pression à l'aide de buses, de pompes, de tubes capillaires ou de soupape à ressort. Un exemple d'émulsificateur statique industriel est donné en Figure 18. Un émulsificateur basé sur un principe analogue a été élaboré au sein de l'ISM [87] et est présenté en Figure 19. Le principe est de faire passer l'émulsion par un canal de petit diamètre de part et d'autre du tube métallique.

Figure 17: Exemples de types de pales d'agitation utilisées au laboratoire: a) double hélice transversale, b) hélice en demi-lune, c) hélice transversale simple, d) hélice hélicoïdale

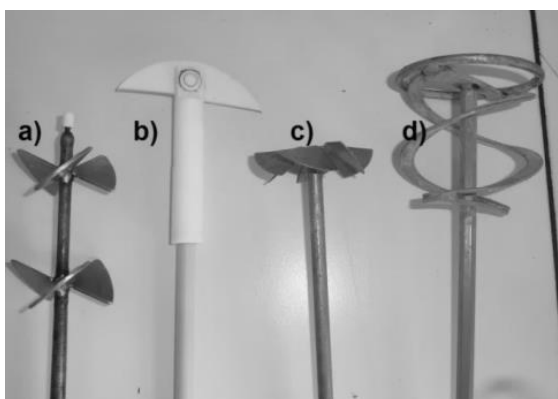


Figure 18: Emulsificateur industriel développé par The Cornell Machine Company (Springfield, N.J., U.S.), le Versator Disperser

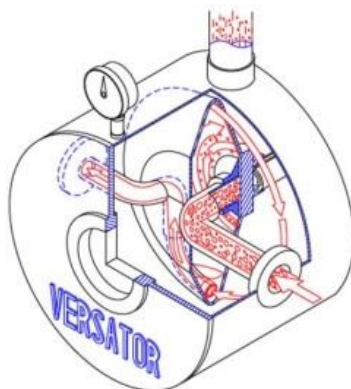
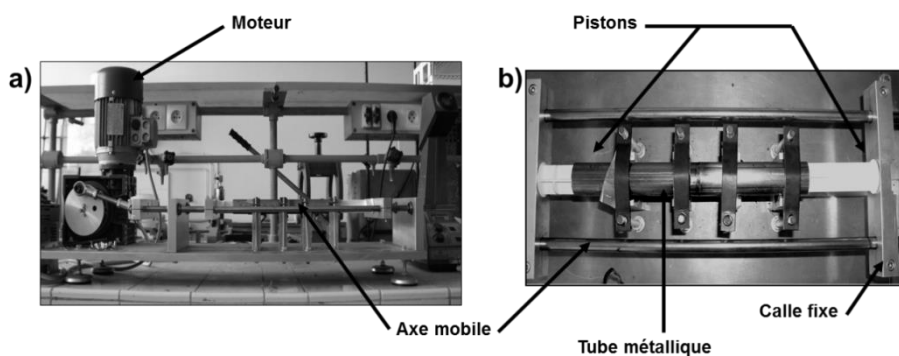


Figure 19: Photographies de l'émulsificateur développé au laboratoire : a) vue d'ensemble de l'appareil, vue de côté ; b) gros plan de la chambre d'émulsification, vue de dessus



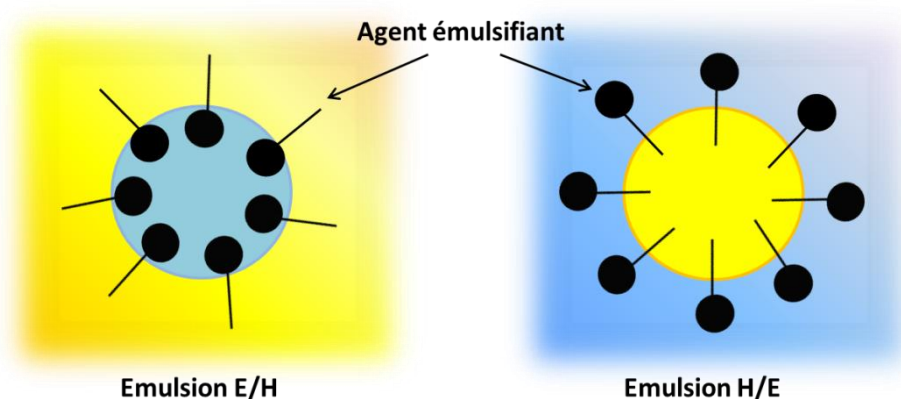
Si l'énergie extérieure n'est plus fournie au système, alors les deux phases se séparent pour minimiser l'énergie de surface entre elles. Ainsi, il est nécessaire d'utiliser un tensioactif ou agent émulsifiant pour stabiliser l'émulsion.

III-1.2. Le rôle du tensioactif

Un tensioactif est une espèce amphiphile, c'est-à-dire à la fois hydrophile et hydrophobe. Il possède une tête polaire et une queue apolaire. Cette structure lui confère la propriété de pouvoir s'adsorber à l'interface de deux liquides insolubles en abaissant la tension de surface. Chimiquement, la partie hydrophile est soit ionique soit non ionique [88]. Les tensioactifs ioniques sont classés en trois catégories: anionique, cationique, zwitterionique. Pour les anioniques, les groupes polaires courants sont des carboxylates, sulfates, sulfonates ou phosphates. Les cationiques représentent des espèces azotées, en particulier les ammoniums quaternaires. Pour les zwitterioniques la charge positive est typiquement un ammonium, et la charge négative la plus commune est un carboxylate. Les tensioactifs non ioniques sont le plus

souvent des polyéthers (tensioactifs polyéthoxylés) ou des polyols. Les polyéthers ont typiquement un groupe polaire constitué de 4 à 10 unités d'oxyde d'éthylène. Les tensioactifs à base de polyols les plus courants sont les esters de sorbitane, les glucosides d'alkyle et les esters de polyglycérols. Il existe aussi des copolymères à blocs, constitués de blocs hydrophiles et hydrophobes, présentant des propriétés tensioactives. C'est le cas des copolymères triblocs poly(oxyde d'éthylène-b-oxyde de propylène-b-oxyde d'éthylène) (PEO-PPO-PEO), commercialement appelés Pluronic®. Au-delà d'une certaine concentration, la concentration micellaire critique (CMC), les molécules tensioactives forment des micelles avec les gouttes de la phase dispersée (Figure 20).

Figure 20: Illustration de la stabilisation des émulsions par la formation de micelles



De manière générale, une émulsion sera stabilisée par un tensioactif, présentant une plus grande affinité pour la phase continue que pour la phase dispersée (principe de Bancroft [89]). Par conséquent, un tensioactif plutôt hydrophile stabilisera des émulsions H/E alors qu'un tensioactif hydrophobe sera plus adapté aux émulsions E/H. Le caractère hydrophile/hydrophobe peut être déterminé en utilisant le paramètre HLB (Balance Hydrophile-Lipophile, en anglais *Hydrophile-Lipophile Balance*). Il existe deux grandes méthodes pour calculer le HLB d'un tensioactif : la méthode de Griffin [90] qui est surtout applicable aux esters et aux corps gras, et, la méthode de Davies qui est basée sur une approche physico-chimique [91]. La valeur du HLB du tensioactif détermine le type d'émulsion obtenue : entre 0 et 9, les émulsions E/H sont formées, au-delà de ces valeurs, les émulsions H/E sont favorisées.

Il est possible d'inverser une émulsion à une température spécifique appelée PIT (*Phase-Inversion Temperature*). A cette température le caractère hydrophile du tensioactif (cas des non ioniques) d'une émulsion directe est modifié provoquant un changement en émulsion inverse.

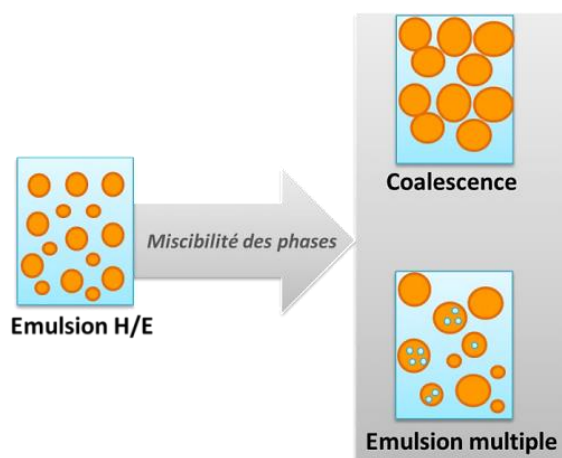
Indépendamment du paramètre HLB, le tensioactif doit être choisi en fonction de la nature des phases à cause des interactions qui existent entre eux. Or le choix des phases doit répondre à quelques critères décrits ci-dessous.

III-1.3. Influence de la nature des phases sur la stabilité des émulsions

III-1.3.1. Miscibilité des phases

La miscibilité des deux liquides est un paramètre important dans la formulation. Par conséquent, la nature de la phase organique qu'elle soit continue ou dispersée est déterminée en fonction de sa miscibilité avec l'eau (phase aqueuse). Parmi les indicateurs permettant d'appréhender les miscibilités mutuelles des deux phases, le coefficient de partage octanol/eau, appelé LogP, est souvent utilisé. Les solubilités mutuelles phase organique/phase aqueuse diminuent avec l'accroissement de la valeur de LogP. Pour des valeurs de LogP proches de zéro, les deux phases sont en partie miscibles, les gouttes peuvent coalescer ou accueillir la phase continue (Figure 21).

Figure 21: Illustration des phénomènes causés par la miscibilité des phases continue et dispersée

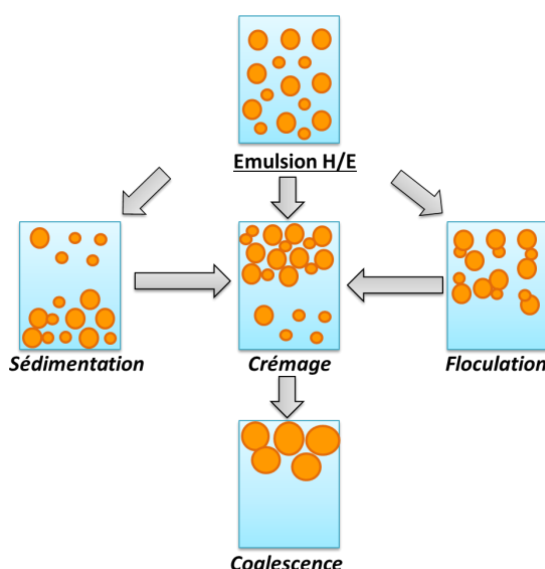


III-1.3.2. Densité et viscosité des phases

La différence de densité entre les deux phases de l'émulsion peut provoquer des phénomènes d'instabilité. Si la densité de la phase dispersée est inférieure à celle de la phase continue une partie des gouttelettes migre vers le haut provoquant le crémage. A l'inverse, si la densité des gouttes est plus grande que celle de la phase continue, alors le phénomène de sédimentation est actionné. Les phénomènes de crémage et de sédimentation sont facilement observables car ils sont matérialisés par la formation d'un gradient de concentration de l'émulsion (Figure 22). La vitesse de sédimentation (ou de crémage, u) est donnée par la loi de Stokes [92] : $u = \frac{2gr^2(d_1-d_2)}{9\eta_2}$

où g est l'accélération de la pesanteur, r le rayon de la goutte, d_1 la densité des gouttes, d_2 la densité de la phase continue, et η_2 la viscosité de la phase continue. La vitesse de sédimentation peut alors être ralentie par une viscosité élevée de la phase continue. Grâce à la viscosité, la cinétique de la stabilité de l'émulsion peut être prolongée. Dans le cas où la viscosité est faible, le vieillissement de l'émulsion est accéléré. Lors du vieillissement, certains mécanismes d'instabilité apparaissent tels que le phénomène de floculation et le mûrissement d'Ostwald [93,94] (Figure 22). Ce dernier est provoqué par le fusionnement des gouttes de petits diamètres avec celles de grands diamètres. On parle alors de déformabilité des gouttes qui répond à la loi de Laplace. Elle exprime la différence de pression entre deux milieux, P_L , selon l'équation suivante : $P_L = \frac{2\gamma}{r}$, où γ est la tension de surface et r le rayon de la goutte.

Figure 22: Illustration des mécanismes d'instabilité des émulsions



III-2. Les émulsions concentrées

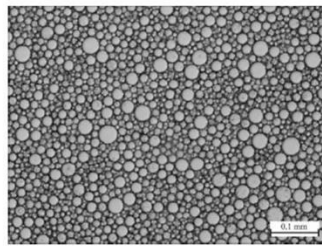
La concentration d'une émulsion est définie comme la fraction volumique, ϕ_v , qui est le rapport du volume de la phase dispersée sur le volume total de l'émulsion : $\phi_v = V_D / (V_D + V_C)$ où V_C est le volume de la phase continue. Or la stabilité d'une émulsion est aussi conditionnée par la concentration des phases.

III-2.1. Définition des émulsions concentrées

Une émulsion est généralement dite concentrée au-delà d'une fraction volumique en phase dispersée de 50% et hautement concentrée pour des concentrations en phase dispersée supérieures à 74% [95]. Dans cette gamme de valeurs, les probabilités de collision des gouttes

augmentent [96]. L'élasticité du film créé par les molécules tensioactives est importante car elle protège les gouttes du phénomène de coalescence. A partir de 74% de phase dispersée, l'empilement maximal des gouttes est atteint. Elles n'ont alors d'autres choix que de se fragmenter et/ou de se déformer. Lorsque les gouttes se fragmentent, différentes tailles de gouttes sont distinguables (Figure 23). Quant à la déformation des gouttes est régie par différents mécanismes expliqués ci-dessous.

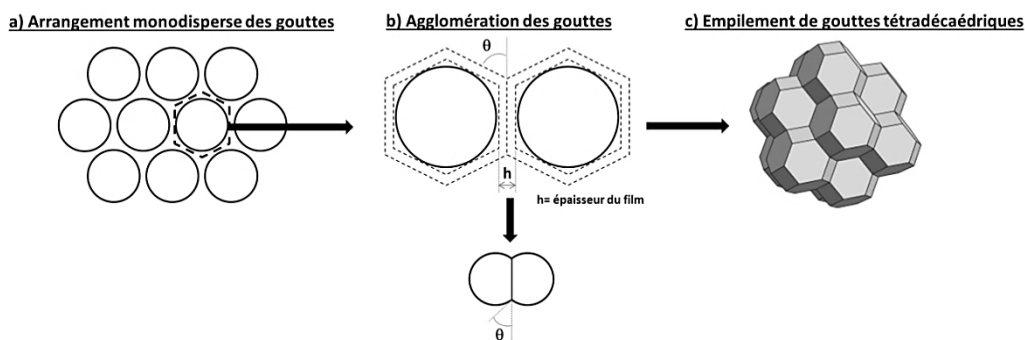
Figure 23: Exemple du résultat de la fragmentation des gouttes de phase dispersée [97]



III-2.2. Géométrie des émulsions concentrées

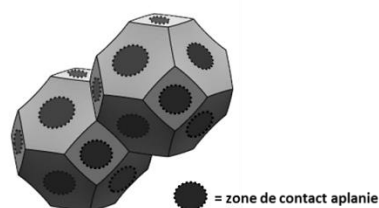
Les gouttes dispersées dans la phase continue sont assimilées à des sphères « molles ». Au fur et à mesure de l'ajout de phase dispersée, les gouttes s'arrangent librement dans le milieu jusqu'à atteindre un empilement homogène qui peut amener à la déformation des gouttes qui a fait l'objet d'études approfondies menées par Lissant [98–100] et Princen [101]. La Figure 24a montre une coupe transversale d'une émulsion modèle monodisperse présentant des gouttes empilées sur le point de se déformer. Lorsque deux gouttes sont très proches et que le film (composé de molécules tensioactives et de phase continue) forme un angle de contact, les gouttes s'agglomèrent (Figure 24b). Tant que le film résiste, elles ne fusionnent pas mais se déforment en polyèdres (Figure 24c).

Figure 24: Illustration du processus simplifié de la déformation des gouttes de phase dispersée



Au fur et à mesure que la concentration de l'émulsion augmente, l'empilement des gouttes illustré par la Figure 24c est soumis à une pression. Cette pression induit un écrasement aux interfaces des gouttes créant ainsi des zones de contact circulaires et aplaties sur chaque face du polyèdre (Figure 25) [102]. Ces zones sont supposées s'agrandir jusqu'à ce que le rayon de la sphère (goutte) tronquée soit égal à $a\sqrt{2}$ où a est l'arrête de la face considérée. On suppose qu'à ces zones, l'épaisseur film tensioactif-phase dispersée (h) est relativement faible et donc plus vulnérable aux risques de rupture.

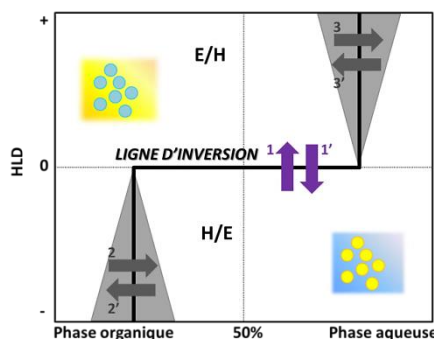
Figure 25: Représentation des zones circulaires aplaties aux interfaces des gouttes



III-2.3. Facteurs d'instabilité

Les émulsions concentrées sont des anomalies puisqu'une inversion de phase devrait se produire lorsque la fraction volumique atteint 50 à 60 % (Figure 26). Les paramètres d'inversion sont généralement régis par la formulation de l'émulsion selon la méthode HLD (*Hydrophilic Lipophilic Deviation*) [103,104]. La méthode HLD est un concept global incluant toutes les contributions physico-chimiques de la formulation. Associée à ce concept, la carte bidimensionnelle formulation/composition présentée en Figure 26 permet d'illustrer le phénomène d'inversion.

Figure 26: Carte bidimensionnelle formulation/composition



Il existe deux phénomènes: l'inversion transitionnelle et l'inversion catastrophique. Une inversion transitionnelle se produit quand l'affinité du tensioactif pour les deux phases est altérée (HLD=0), conduisant à une inversion selon les flèches 1 et 1'. Le phénomène d'inversion

catastrophique est promu par l'apport d'un volume important de la phase initialement dispersée : phase aqueuse ajoutée sur une émulsion E/H ou phase organique sur une émulsion H/E [105]. Une inversion catastrophique correspond à un croisement horizontal de la ligne d'inversion selon les flèches 2, 2', 3 et 3'.

Des émulsions multiples apparaissent juste avant l'inversion catastrophique dans les zones d'hystérèses (triangles gris, Figure 26) [106]. Ces zones ont été appelées « mémoire de l'émulsion » et dépendent de la direction de l'inversion et de l'histoire de l'émulsion. Grâce à ces hystérèses, l'inversion peut être retardée.

Si les inversions transitionnelles sont généralement recherchées car elles permettent d'obtenir des gouttes plus petites, les inversions catastrophiques sont des processus accidentels lors de la préparation d'émulsions concentrées. Pour éviter une inversion catastrophique dès le début de la préparation de l'émulsion, il est nécessaire de procéder à un ajout progressif de la phase dispersée. La présence de l'hystérèse permet en plus de mieux contrôler l'approche vers la ligne d'inversion. Lorsque la formulation des émulsions concentrées est optimisée, des émulsions concentrées à plus de 90 % en phase dispersée peuvent être obtenues [107,108].

Les émulsions concentrées sont depuis longtemps utilisées dans le domaine alimentaire (produits laitiers, sauces, etc), la cosmétologie (lotions, crèmes, etc), la pharmacologie (chimiothérapie, aliments thérapeutiques, etc), le bâtiment et travaux publics (bitume, peintures, etc) et l'agriculture (pesticides) [94,109,110]. Un autre domaine d'intérêt est la préparation de matériaux poreux. En effet, les émulsions concentrées permettent la production de polymères macroporeux interconnectés.

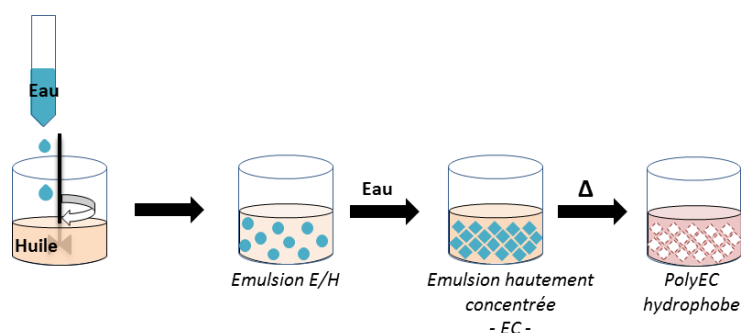
III-3. Polymérisation des émulsions concentrées

Les polymères poreux dérivés d'émulsions sont connus sous l'acronyme polyHIPEs, dans lequel « HIPE » réfère à *High Internal Phase Emulsion* (émulsion hautement concentrée) et « poly » est l'abréviation de polymère. Cependant, un polymère macroporeux peut tout aussi bien être obtenu via des émulsions plus ou moins concentrées. Par conséquent, un nouvel acronyme a été défini pour faciliter la lecture de ce manuscrit : polyEC, où EC (émulsion concentrée) a remplacé HIPE.

III-3.1. Description de la technologie

En 1982, la société Unilever a été la première à breveter un polymère dérivé d'émulsion concentrée (polyEC) [111]. Elle a développé ces matériaux dans la motivation de créer une matrice à faible densité, à porosité ouverte et interconnectée pour la circulation de fluide. Unilever a ainsi préparé des copolymères de poly(styrène-co-divinylbenzène) à partir d'émulsions inverses concentrées à 85-95 % en eau et en présence du tensioactif de monooléate de sorbitane (Span 80). La Figure 27 décrit de manière schématique la préparation classique d'un polyEC à partir d'une émulsion inverse. Typiquement la synthèse des polyECs est divisée en 3 étapes indispensables : préparation de l'émulsion, polymérisation et génération de la porosité.

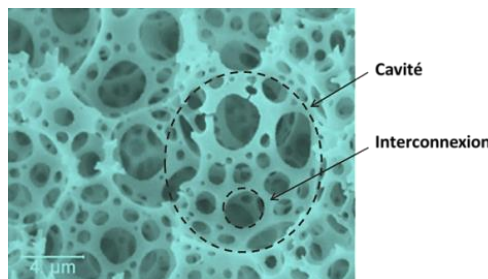
Figure 27: Illustration schématique d'une préparation de polymères poreux dérivés d'émulsions inverses concentrées



La première étape consiste à former une émulsion concentrée par ajout au goutte à goutte de la phase dispersée dans la phase continue en présence d'un tensioactif préalablement dissout (voir section III-2.). La phase continue contenant les monomères est polymérisée pour former une structure tridimensionnelle. La porosité est ensuite révélée par l'élimination de la phase dispersée. Les gouttes de la phase dispersée se comportent comme une empreinte « molle » laissant derrière elle une structure poreuse cellulaire interconnectée. La morphologie typique d'un polyEC est constituée de cavités sphériques interconnectées par des « fenêtres », d'ordinaire référées comme des interconnexions (Figure 28). Le mécanisme de formation des interconnexions est sujet à controverse. Lors de la polymérisation les densités des phases de l'émulsion évoluent. Par exemple, le styrène possède une densité de 0,9 alors la densité du polystyrène est d'environ 1,1. Cameron et al. [112] ont suggéré que le changement de densité fragiliserait la membrane polymère au point de causer des zones de rupture. Il a déjà été démontré dans la section III-2.2. qu'il existait des zones d'amincissement du film tensioactif-phase dispersée, ce qui appuie la théorie de Cameron et al. Des faits expérimentaux ont aussi montré que l'augmentation de la fraction volumique et du taux de tensioactif favorisent la

formation de ces connexions. Une autre théorie par Bismarck et al. [113] suppose que les interconnexions seraient formées lors du traitement de post-polymérisation (purification et séchage).

Figure 28: Morphologie typique d'un polyEC observée au MEB



III-3.2. Porosité des polyECs

La porosité d'un polyEC est caractérisée par différentes données : le taux de porosité, la taille des pores et des cavités, la taille et le nombre d'interconnexions et la surface spécifique.

Taux de porosité :

Il est conditionné par la fraction volumique de l'émulsion précurseur. Par conséquent plus l'émulsion est concentrée, plus le taux de porosité du polyEC sera élevé. Expérimentalement, le taux de porosité peut être estimé par la technique de porosimétrie par intrusion de mercure ou déterminée à partir des densités apparente (ρ_{ap}) et du squelette (ρ_{sq}) : $\varphi = 1 - \rho_{ap}/\rho_{sq}$. La densité apparente est calculée par le rapport de la masse du matériau sur son volume. Par conséquent, pour un volume donné, plus la masse du matériau est faible, plus celui-ci sera poreux.

Taille des pores et des cavités :

De manière générale, l'ordre de grandeur des cavités des polyECs se situe dans le domaine micrométrique. Même si leur taille est difficilement contrôlable à cette échelle, des études ont montrées que le taux de réticulation des chaînes polymères dans la matrice solide et le taux cisaillement permettent de nuancer de quelques microns la taille des cavités [112,114]. Etant donné que la distribution de taille des cavités dépend de la structuration et de la stabilité de l'émulsion, les micropores et les mésopores ne sont pas à priori générés. Cependant l'ajout d'additifs dans la phase continue peut engendrer des micropores et/ou des mésopores, par exemple un solvant non polymérisable (principe de séparation de phase) et de particules extractibles (silice, etc). Expérimentalement, la taille des cavités peut être déterminée par

microscopie électronique à balayage (voir section I-3.3.) et la taille des pores peut être étudiée à partir de courbes d'adsorption isothermes (voir section I-3.1).

Taille et nombre d'interconnexions :

Les interconnexions permettent le passage d'un fluide au travers des cavités et des pores du matériau. La taille des interconnexions des cavités peut être appréhendée via la microscopie électronique à balayage. Il est alors possible de calculer un degré d'interconnexion par l'équation suivante :

$$I (\%) = \frac{\text{Surface ouverte}}{\text{Surface de la cellule}} = \frac{N \times f \times S_{\text{trous}}}{\pi \times D^2} = \frac{N \times f \times \pi \times (d/2)^2}{\pi \times D^2} = \frac{N \times f \times d}{4 \times D^2}$$

où N est le nombre de « fenêtres » de la cavité, f le facteur de correction égal à 2,3 (voir partie expérimentale), D le diamètre de la cavité et d le diamètre moyen des « fenêtres ». La porosimétrie par intrusion de mercure permet de connaître la distribution de taille des interconnexions, dont celles difficilement visibles au microscope électronique à balayage. La concentration de l'émulsion en phase dispersée et le taux de tensioactif sont des facteurs influant la valeur de I [112].

Surface spécifique :

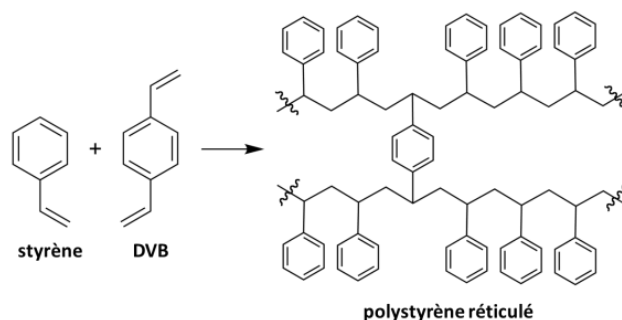
La surface spécifique est majoritairement induite par la microporosité. Les polyECs étant typiquement macroporeux, ils ne présentent pas des surfaces spécifiques élevées (entre 3 et 20 m²/g) [95,115]. Or dans de nombreuses applications (voir section III-3.5.), une plus grande surface spécifique est requise. La surface spécifique est déterminée à partir de courbes d'adsorption isothermes, comme expliqué dans la section I-3.1..

III-3.3. Polymères poreux dérivés d'émulsions inverses

III-3.3.1. Copolymérisation radicalaire

La copolymérisation radicalaire d'un ou plusieurs monomère(s) non hydrosoluble(s) peut être amorcée en phase aqueuse par un amorceur hydrosoluble ou en phase organique par un amorceur hydrophobe. Les amorceurs hydrosolubles sont typiquement des peroxydes hydrosolubles qui peuvent se décomposer thermiquement ou par réaction redox. Parmi les amorceurs hydrophobes majoritairement employés, il y a l'azobisisobutyronitrile [116]. Les principaux monomères impliqués dans la polymérisation radicalaire sont le butadiène, le styrène, l'acrylonitrile, les acrylates et méthacrylates et dérivés vinyliques [117]. Afin d'obtenir un réseau tridimensionnel bien solide, une réticulation entre les chaînes de polymères peut être nécessaire. Elle limite le mouvement des chaînes, ce qui rend le matériau moins déformable [118]. Le divinylbenzène (DVB) est généralement employé comme agent réticulant des polystyrènes (Figure 29).

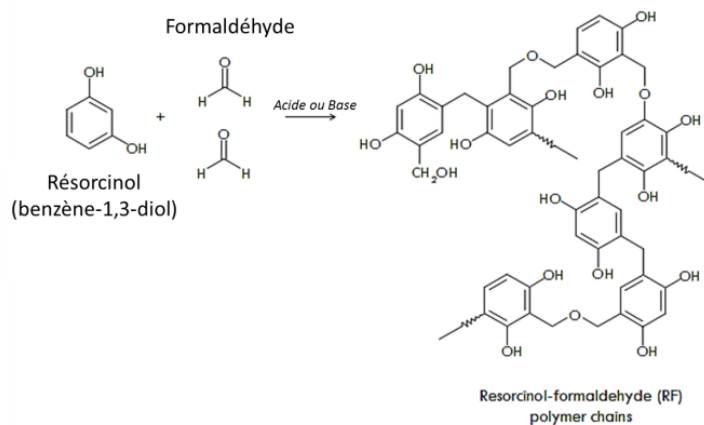
Figure 29: Réticulation du polystyrène par le divinylbenzène (DVB)



III-3.3.2. Polyaddition et polycondensation

La polycondensation et la polyaddition représentent une activation répétée de la chaîne terminale. Récemment, la polycondensation est devenue une technique appréciée pour la préparation de monolithe poreux. La préparation de polyEC-inverses par polyaddition ou polycondensation reste néanmoins moins étudiée car ces réactions sont inhibées en présence d'eau. Le polyuréthane obtenu par réaction d'un isocyanate avec un polyol, les polyECs de résorcinol-formaldéhyde (Figure 30), d'urée-formaldéhyde et de mélamine-formaldéhyde, en sont des exemples [114,119,120].

Figure 30: Polycondensation acide ou basique du résorcinol avec le formaldéhyde

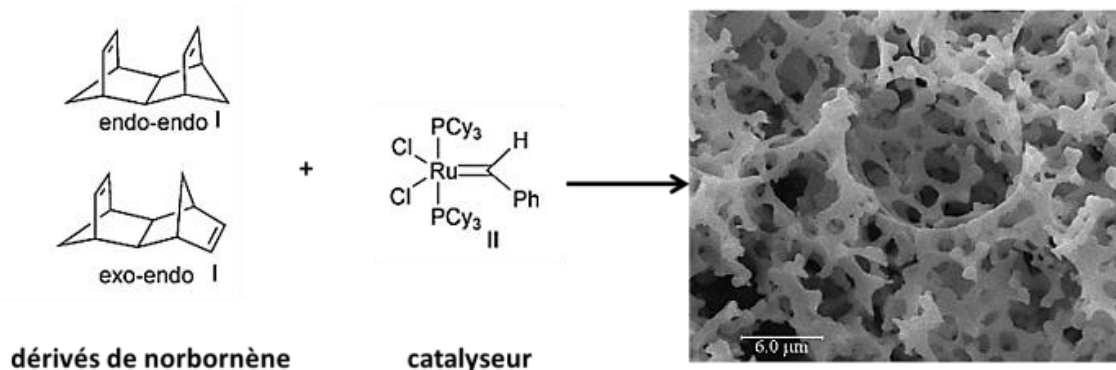


III-3.3.3. Métathèse

La polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (ROMP, de l'anglais *Ring-Opening Metathesis Polymerization*) est une voie de synthèse efficace pour la préparation de polyECs. La polymérisation par ouverture de cycle par métathèse est une polymérisation par ouverture de cycle dans laquelle la polymérisation en chaîne résulte d'une métathèse des oléfines. Elle est généralement initiée par des complexes au ruthénium (catalyseur de Grubbs) ou au tungstène et molybdène (catalyseur de Schrock). A titre d'exemple, Deleuze et al. ont pu obtenir un polyEC

à partir de norbornène à l'aide du catalyseur de Grubbs (Figure 31) [121]. De plus, Kovačič et al. ont montré qu'en polymérisant par métathèse une émulsion concentrée de dicyclopentadiène, un polyEC avec de bonnes propriétés mécaniques a été obtenu [122,123].

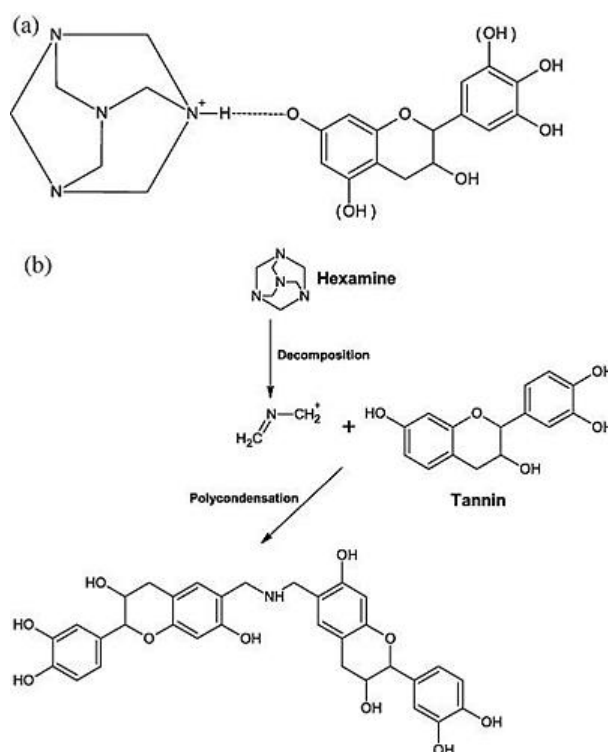
Figure 31: Préparation de polyEC par polymérisation par ouverture de cycle par métathèse [121]



III-3.4. Polymères poreux dérivés d'émulsions directes

Les émulsions directes permettent aussi la préparation de polyECs (polyEC-directs). La phase continue peut être composée des monomères acrylamide, acrylate, acétate de vinyle ou encore de N-isopropylacrylamide [124–127]. Des acides polyacryliques et poly(méthacrylate de 2-hydroxyethyl) ont été développés et présentent des tailles de pores plus larges que la plupart des polyECs-inverses [124,125]. Outre les précurseurs issus de synthèse, les tannins, substances naturelles phénoliques présentes dans les végétaux, ont permis l'obtention de polyEC-directs de différentes porosités (Figure 32) [128]. Les tannins sont réticulés par l'héxaméthylènetétramine. Des complexes tannin-hexamine sont dans un premier temps formés par protonation de l'hexamine (Figure 32a). La dissociation de ces complexes engendre la réticulation des unités de tannin (Figure 32b). Il est ainsi démontré que l'emploi des émulsions directes permet l'utilisation de biopolymères pour la préparation de matériaux poreux.

Figure 32: Polycondensation des tannins pour la préparation de polyECs [128]



III-4. Applications des polyECs

Les polyECs sont adaptés à un large panel d'applications. Dans un premier temps, ils ont été développé pour le domaine de la physique des hautes énergies, notamment la fusion par confinement inertiel [129,130]. Depuis une dizaine d'années, la science des polyECs s'est ouverte à d'autres domaines d'applications profitant de la structure poreuse des polyECs et de leur capacité à faire traverser des fluides. Le Tableau 2 offre un aperçu de l'utilisation de ces matériaux.

Tableau 2: Aperçu des applications des polyHIPEs

Année de publication	Description succincte	Référence
INGENIERIE TISSULAIRE		
1996	<i>PolyEC</i> : poly(lactide- <i>co</i> -glycolide)/hydroxyapatite <i>Application</i> : support de croissance de cellules ostéoblastes (cellules qui synthétisent la partie non-minérale des os)	[131]
2001	<i>PolyEC</i> : poly(ϵ -caprolactone) <i>Application</i> : support pour la croissance de fibroblastes humains (cellules responsables de la fabrication des diverses autres cellules)	[132]
2005	<i>PolyEC</i> : poly(styrène- <i>co</i> -divinylbenzène) supporté de poly-D-lysine <i>Application</i> : support pour des cellules souches de neurones	[133]
2011	<i>PolyEC</i> : propylène fumarate diméthacrylate <i>Application</i> : support de greffons osseux	[134]
CATALYSE SUPPORTEE		
1998	<i>PolyEC</i> : poly(styrène- <i>co</i> -divinylbenzène) sulfoné <i>Application</i> : résine échangeuse d'ions (ions métalliques)	[135]
2000	<i>PolyEC</i> : poly(styrène- <i>co</i> -divinylbenzène) sulfoné <i>Application</i> : hydratation du cyclohexène par catalyse hétérogène	[136]
2002	<i>PolyEC</i> : poly(styrène- <i>co</i> -divinylbenzène) supporté d'organostanniques <i>Application</i> : déhalogénéation et cyclisation radicalaire	[137]
2010	<i>PolyEC</i> : poly(styrène- <i>co</i> -divinylbenzène/chlorure de 4-vinylbenzyl) <i>Application</i> : support nucléophile pour des réactions d'acylation	[138]
CAPTEUR ELECTROCHIMIQUE		
2003	<i>PolyEC</i> : poly(styrène- <i>co</i> -2-ethylhexyl acrylate- <i>co</i> -divinylbenzène) <i>Application</i> : détection du cholestérol	[139]
2007	<i>PolyEC</i> : poly(styrène- <i>co</i> -2-ethylhexyl acrylate- <i>co</i> -divinylbenzène) <i>Application</i> : membranes et électrodes pour la potentiométrie	[140]
MILIEU DE SEPARATION		
1995	<i>PolyEC</i> : poly(styrène- <i>co</i> -2-ethylhexyl acrylate- <i>co</i> -divinylbenzène) <i>Application</i> : microfiltration de l'eau	[141]
2005	<i>PolyEC</i> : poly(glycidyl methacrylate- <i>co</i> -ethylene glycol dimethacrylate) <i>Application</i> : séparation de protéines en solution	[142]
2011	<i>PolyEC</i> : poly(glycidyl methacrylate- <i>co</i> -ethyleneglycol dimethacrylate- <i>co</i> -ethylhexyl methacrylate) <i>Application</i> : purification de protéines	[143]

On a montré que les polyECs faisaient l'objet de nombreuses recherches que ce soit sur leur synthèse ou leurs applications. Récemment ces matériaux ont été étudiés en tant que précurseurs de matériaux poreux carbonés. Cette nouvelle voie de synthèse ne fait que confirmer l'intérêt de la science des polyECs.

IV- LES MATERIAUX CARBONES POREUX

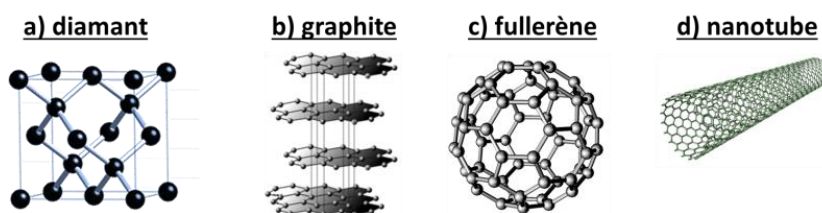
IV-1. Les formes de carbone

Le carbone est l'élément le plus léger de la colonne IV du tableau périodique. Il existe plusieurs allotropes du carbone qui peuvent être classés en deux catégories : les formes cristallines et les formes amorphes.

IV-1.1. Les carbones cristallins

Les deux formes cristallines les plus communes sont le diamant et le graphite [144]. Le diamant possède une structure cubique à faces centrées avec un arrangement tétraédrique (Figure 33a). Il est caractérisé par sa pureté, sa dureté, sa haute densité (3,5), ses propriétés isolantes et son haut point de fusion (3547 °C) [145]. Contrairement au diamant, le graphite est un bon conducteur, mou et partiellement oxydé. La structure du graphite est très différente de celle du diamant (Figure 33b). Elle est constituée d'un empilement de feuillets plans, appelés graphènes, dans lesquels chaque atome de carbone a trois voisins immédiats. Les feuillets sont en faible interaction par des forces de Van der Waals, ce qui explique sa faible dureté [146]. Il existe des dérivés du graphite tels que les fullerènes et les nanotubes de carbone. Les fullerènes sont des molécules sphériques composées de 60 atomes de carbone disposés en tétraèdres (Figure 33c). Ils sont obtenus par vaporisation du graphite sous une atmosphère inerte [147]. Les nanotubes de carbone sont une variation tubulaire des fullerènes et sont synthétisés par ablation par arc électrique et au laser et déposition chimique en phase vapeur. Les fullerènes et les nanotubes présentent une grande affinité électronique, une bonne réactivité chimique et des propriétés mécaniques satisfaisantes. Parmi de nombreux domaines d'application, ces composés de carbone sont utilisés dans les textiles, les équipements sportifs, le stockage de l'hydrogène, les électrodes et dans le domaine médical [148].

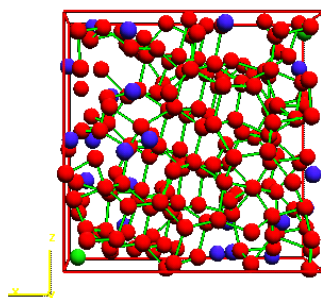
Figure 33: Allotropes du carbone



IV-1.2. Les carbones amorphes

Le carbone amorphe est composé de feuillets plans parallèles, similairement au graphite, mais désordonnés. Les atomes qui forment le carbone amorphe peuvent être d'hybridation sp^1 , sp^2 et sp^3 (Figure 34). Les carbones amorphes se répartissent en deux catégories : les hydrogénés et les purs. Les structures en carbone pur sont à fort caractère sp^2 et les structures majoritairement hydrogénées correspondent à l'hybridation sp^3 du carbone [149]. Le ratio de ces deux structures déterminent certaines propriétés du carbone amorphe telles que sa densité, sa conductivité électrique et ses propriétés optiques [150–152]. En fonction des conditions de température le carbone amorphe peut se graphitiser.

Figure 34: Modélisation d'une structure de carbone amorphe contenant 89% de carbone sp^3 (en rouge) [153]



Par traitement thermique, il est possible d'obtenir une structure carbonée proche du graphite. Les matières graphitisables possèdent typiquement des noyaux aromatiques. Le brai, le noir de carbone, le coke contiennent des hydrocarbures aromatiques polycycliques qui finissent par se graphitiser à des températures supérieures à 2000 °C. A l'inverse, les matières non graphitisables concernent des molécules ou des ensembles de molécules hautement réticulées car la réticulation inhibe les mouvements et la réorientation des atomes. A titre d'exemple, les biopolymères sont difficilement graphitisables [154]. Une structure pseudo-graphite, c'est-à-dire la présence de feuillets de graphène dans une structure globalement amorphe, peut procurer au matériau à la fois les propriétés du graphite (conductivité électrique) et celles du carbone amorphe (dureté, inertie chimique, etc).

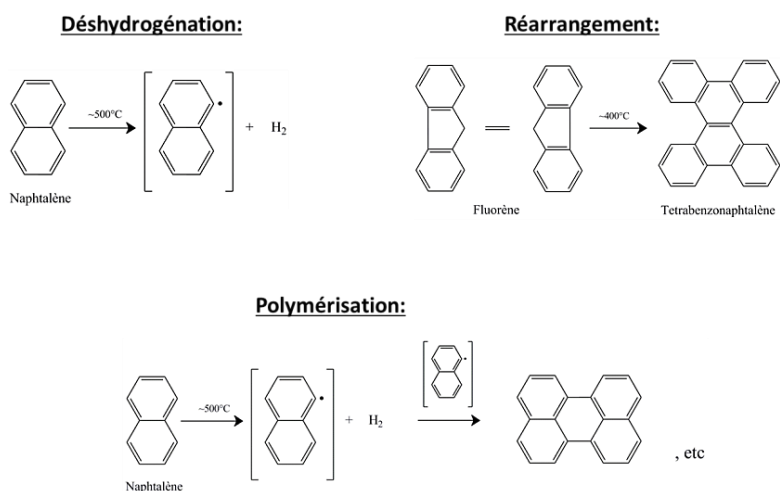
IV-2. Production de carbone amorphe

Les carbones amorphes peuvent être produits par carbonisation (ou pyrolyse). Le procédé réside en la combustion ménagée du carbone et de l'hydrogène induite par l'oxygène présent

dans le matériau sous atmosphère inerte. Le rendement en cendres est une grandeur caractéristique de la carbonisation. Il est calculé par le rapport entre la masse du résidu (cendres) et la masse initiale. Si le matériau est fortement oxygéné, le rendement sera faible. Par conséquent, il est préférable de carboniser un matériau très hydrocarboné qui subira des arrangements moléculaires plutôt qu'une combustion. Le pourcentage de carbone sert d'indicateur de pureté dans le cas d'impuretés résiduelles. La nature du précurseur influence directement le rendement de la carbonisation ainsi que la teneur en carbone du résidu. Des précurseurs riche en carbone et ayant des noyaux aromatiques sont associés à un bon rendement de carbonisation [155].

La température et le gradient de température du traitement thermique mis en œuvre conditionnent la porosité du matériau carboné car ils sont responsables de l'évolution des espèces volatiles durant la carbonisation. La transformation des espèces est régie par des réactions de déshydrogénation, de réarrangements et de polymérisation (Figure 35) [156]. De plus, des radicaux peuvent être produits et réagissent avec les éléments présents, provoquant des réarrangements. Lorsque les espèces se volatilisent, elles génèrent de la porosité et des phénomènes de rétraction. La porosité résultant de la carbonisation est typiquement microporeuse voire mésoporeuse.

Figure 35: Types de réactions intervenant pendant la carbonisation de composés aromatiques [156]



Un traitement thermique supplémentaire, appelé activation, peut être envisagé afin d'augmenter la microporosité du matériau. Il est possible d'en distinguer deux catégories : physique et chimique. L'activation chimique est réalisée par l'ajout par imprégnation de composés chimiques tels que des éléments alcalins (KOH, NaOH) ou des acides (H₂SO₄, H₃PO₄, ZnCl₂, etc), dans des proportions souvent élevées (ratio 1:1). Les mécanismes de réaction entre

l'agent activant et le matériau ne sont pas tout à fait élucidés mais plusieurs modèles ont été définis, surtout dans le cas d'une activation avec KOH [157–160]. Dans le modèle proposé par Ehrburger et al. [161], KOH réagit dans un premier temps avec des ponts éthylène pour former des carbonates : $4 \text{ KOH} + =\text{CH}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{O} + 3 \text{ H}_2$. La réaction de K_2CO_3 avec les atomes de carbone présents dans le matériau à 500°C , produit des sels complexes (C-O-K) à la surface. Au-delà de 650°C , les atomes de carbone subissent de nouvelles réactions et sont transformés en monoxyde de carbone : $\text{K}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow 2 \text{ K} + \text{CO}$; $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{C} \rightarrow 2 \text{ K} + 3 \text{ CO}$. Cette technique est beaucoup utilisée pour la production de charbons actifs à partir de la biomasse [162]. Généralement très microporeux, ceux-ci présentent des surfaces spécifiques élevées ($>1000 \text{ m}^2/\text{g}$) et sont exploités en tant qu'adsorbants [163,164], électrodes [165–167], séparateur de gaz [168,169] et en catalyse supportée [170].

L'activation physique est un second type de traitement thermique qui consiste à faire balayer un gaz sur la surface du matériau, ce qui permet de « déboucher » les pores. Le dioxyde de carbone est souvent utilisé à des températures généralement inférieures à 1000°C [171]. L'avantage de cette méthode est l'exemption de produits chimiques additionnels contrairement à l'activation chimique.

IV-3. Les carbones multi-poreux à porosité hiérarchisée

Les propriétés généralement recherchées dans les carbones poreux sont de grandes surfaces spécifiques, des conductivités thermiques et électriques élevées, une certaine stabilité mécanique et chimique [172]. Cependant, il n'est pas commun pour un carbone poreux de posséder simultanément des micropores, des mésopores et des macropores. Chaque type de pores a ses avantages : les micropores offrent une grande surface spécifique maximisant l'interface gaz/solide, les mésopores permettent le transport des espèces vers les micropores, et, les macropores agissent comme des portes d'entrées aux micropores et mésopores. La macroporosité est initialement présente dans les polyECs et la carbonisation permet de créer de la microporosité et de la mésoporosité par l'élimination d'espèces volatiles, tout en conservant la morphologie du matériau. La carbonisation des polyECs permet donc d'obtenir un matériau multiporeux. Pour la suite de ce manuscrit, les dérivés carbonés des polyECs seront appelés carboECs. Un certain nombre de matériaux multi-poreux obtenus après carbonisation de polyECs à partir de divers précurseurs de carbone, ont été reportés dans la littérature (Tableau 3).

Tableau 3: Etudes sur la transformation de polyECs en carbones poreux

Entrée	Année de publication	Nature des polymères	Conditions de carbonisation	Surface spécifique (m ² /g)	Volume microporeux (cm ³ /g)	Rendement en cendres (%m)	Taux de C (%m)	Ref.
1	2005	copolymères de styrène (St) et divinylbenzène (DVB) sulfonés	700 °C, 2 h, azote	445	-	56-67	-	[173]
2	2007	Copolymère (résorcinol et formaldéhyde)	1000 °C, azote	700	-	50 [174]	-	[175]
3	2010		1200 °C, 6 h, azote	593	0,068	-	-	[176]
4	2011		1000 °C, 4 h, azote	689	0,15	-	-	[177]
5	2011	Poly(acrylonitrile)	960 °C, azote	26,5	-	11	83	[178]
6	2012	alcool poly(furfurylique)	300 °C, 2 h, azote	-	-	>60 [179]	-	[180]
7	2013	dérivés polycycliques de diène	900 °C, 2 h, argon	-	-	70	>95	[181]
8	2013	Copolymère (furfural et phloroglucinol)	950 °C, 2 h, azote	730	0,31	-	96	[182]
9	2013	Poly(1,1-dichloroéthène)	500 °C, 4 h, azote	854	0,35	20	76	[183]
10	2014	Tannins condensés	900 °C, 2 h, azote	400	0,17	60	-	[184]

(-) non mentionné dans la référence

Szczurek et al. [184] ont préparé des carbones multiporeux à partir de tannins extraits d'écorces de mimosa, présentant une surface spécifique maximale de 400 m²/g avec un volume microporeux de 0,17 cm³/g. La carbonisation des polyECs de tannin génère majoritairement des micropores contrairement aux polyECs de poly(acrylonitrile) qui deviennent plutôt mésoporeux lors de la carbonisation (Tableau 3, entrée 5). En fonction des conditions de carbonisation (temps, température), les polyECs poly(résorcinol-co-formaldéhyde) sont majoritairement microporeux ou mésoporeux (Tableau 3, entrées 3 et 4). Les mésopores contribuent généralement peu à la surface spécifique. Dans le cas de la carbonisation du poly(1,1-dichloroéthène) (Tableau 3, entrée 9), la surface spécifique atteinte à 300 °C est de 357 m²/g avec une majorité de mésopores alors qu'à 500°C elle augmente jusqu'à 850 m²/g avec une majorité de micropores. Globalement, en augmentant la température de carbonisation, la proportion de micropores augmente, faisant ainsi croître la surface spécifique. Un autre paramètre est important quant à l'efficacité de la carbonisation : le taux de carbone dans le matériau final. Brun et al. [159] ont montré que le taux de carbone était croissant avec la température, au détriment du rendement en cendres. Les meilleures valeurs de rendement en

condres et de taux de carbone reportés dans la littérature concernent la transformation de dérivés polycycliques de diène en carbones poreux, qui a fait l'objet d'un brevet (Tableau 3, entrée 7).

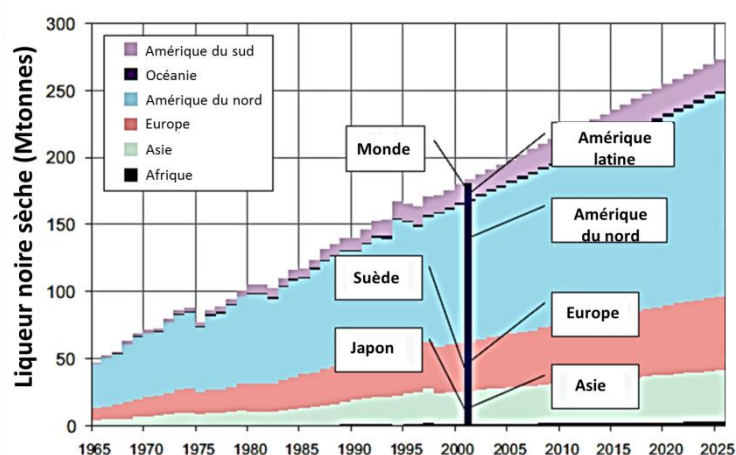
De manière générale, les biopolymères bruts (non transformés par réaction chimique) ont été peu exploités dans le domaine des polyECs et de leurs dérivés carbonés malgré leur abondance dans la nature. La liqueur noire se présente alors comme une nouvelle source de matériaux carbonés innovants.

IV- PRESENTATION DE LA LIQUEUR NOIRE

IV-1. Production et valorisation intégrée de la liqueur noire

La liqueur noire est un coproduit important dans les usines papetières utilisant le procédé Kraft. En Europe, l'industrie papetière est un acteur économique notable puis qu'elle génère un chiffre d'affaire annuel de 400 milliards d'euros [185]. Aujourd'hui, 90% de la pulpe de papier est produite à partir du bois, qu'il soit issu de résineux ou de feuillus. Le procédé Kraft est une technique chimique de dissolution du bois dans un mélange de sulfure de sodium (Na_2S) et d'hydroxyde de sodium (NaOH). A l'issue de cette dissolution, la pulpe gorgée de cellulose et la liqueur noire sont récupérées. La liqueur noire est composée de matières organiques, la lignine et des hémicelluloses dégradées, et de sels inorganiques, des sulfates et carbonates de sodium. Au début des années 2000, 170 million de tonnes de liqueur noire étaient produites et les estimations montrent que cette production ne cessera de croître (Figure 36).

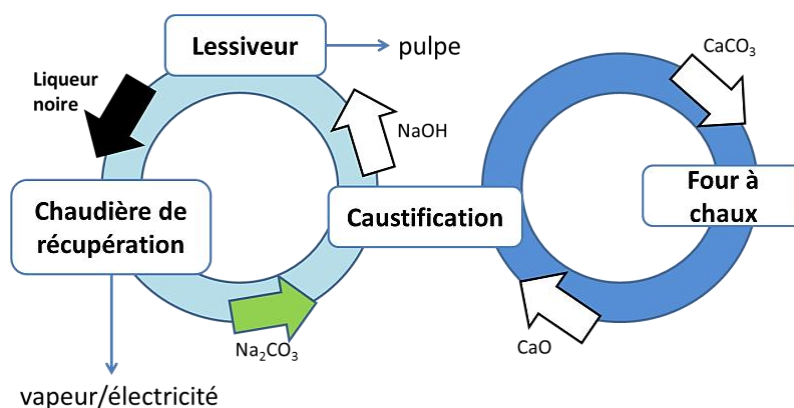
Figure 36: Production passée et estimation de la production annuelle de liqueur noire [185]



La valorisation de co-produits représente aussi bien un intérêt économique qu'environnemental. Dans les papeteries modernes, un système de valorisation énergétique de la

liqueur est intégré à la production. La combustion de la liqueur noire est réalisée dans une chaudière de récupération, connue sous le nom de chaudière de Tomlinson (Figure 37). La chaudière de récupération a deux fonctions : la première est de récupérer l'énergie de combustion et la seconde est de régénérer des produits chimiques (Figure 37). Du carbonate de sodium et du sulfure de sodium sont récupérés sous forme de sels fondus en bas de la chaudière. Ce liquide est ensuite lavé et envoyé dans le procédé de caustification pour produire du carbonate de calcium et de l'hydroxyde de sodium.

Figure 37: Illustration du système de valorisation intégrée de la liqueur noire



Malgré la forte teneur en matières organiques de la liqueur noire, son pouvoir calorifique est faible (12,3 MJ/kg [186]) comparé à celui du dihydrogène (120,5 MJ/kg [187]) ou encore de l'essence (47,3 MJ/kg [187]). C'est pourquoi des alternatives de valorisation de la liqueur noire ont été développées telles que la production de biocarburants par la société Chemrec [188]. L'exploitation de la liqueur noire en tant que précurseur pour la chimie et non en tant que combustibles est assez rare à cause du manque d'information sur sa nature, sa composition et sa purification.

IV-2. Emulsification et réticulation de la liqueur noire

La liqueur noire n'a jusqu'à présent suscité que peu d'intérêt en chimie des émulsions car sa composition et sa rhéologie sont complexes à manipuler. Néanmoins La faisabilité de l'émulsification de la liqueur noire a été étudiée par Padilla et al. [189] via différents solvants issus de la pétrochimie, pour l'extraction assistée du pétrole. La liqueur noire présente des atouts pour la préparation d'une émulsion et sa transformation en matériaux:

- C'est un milieu aqueux contenant des biopolymères
- Les polymères présents, lignine et hémicelluloses dégradées, contiennent des groupements hydroxyles réactifs

- La lignine a des propriétés tensioactives [190]
- En fonction de sa concentration, la liqueur noire peut être visqueuse, propriété intéressante pour limiter le risque de démulsiification

Des travaux précédents au laboratoire ont montré qu'il était possible de préparer des polyECs à partir d'émulsions concentrées de liqueur noire [87]. La phase continue était constituée de liqueur noire présentant un taux massique de matière sèche de 50%_m, d'épichlorhydrine (EPC) comme agent réticulant, et, de Kolliphor®EL (anciennement Cremophor®EL, ricinoléate de macroglycérol) comme agent émulsifiant. Par dispersion d'huile de ricin dans cette phase continue, une émulsion stable et présentant une fraction volumique (ϕ_v) de 0,54 a été obtenue. L'épichlorhydrine s'est avéré efficace pour la réticulation des biopolymères présents par la création de ponts entre les fonctions hydroxyles portées par les chaînes polymères en milieu basique. La Figure 38 propose un mécanisme potentiel de la réticulation des fragments de lignine et d'hémicelluloses sous l'action de l'épichlorhydrine en milieu basique. Après moulage, réticulation, extraction et séchage, un monolithe poreux a été obtenu (Figure 39).

Figure 38: Mécanismes proposés pour la réticulation de a) la lignine et b) les hémicelluloses par l'épichlorhydrine dans la liqueur noire

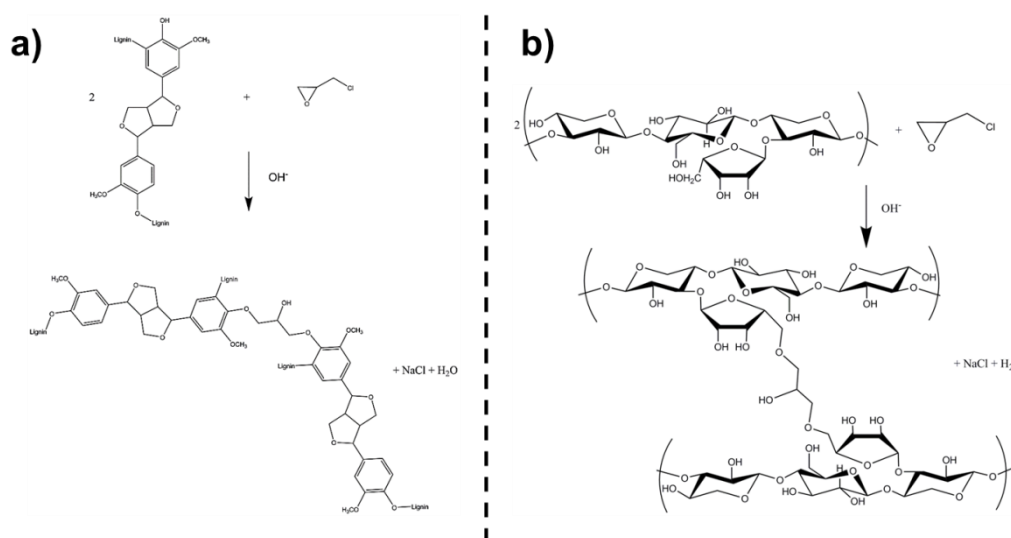


Figure 39: polyECde liqueur noire sous forme monolithique



IV-3. Pyrolyse de la liqueur noire

Peu d'informations sont disponibles concernant les réactions de dégradation de la liqueur noire lors de sa pyrolyse. Cependant, il a été montré qu'elle se décomposait en goudron, résidus carbonés et gaz [191]. Les composés volatiles détectés sont : CO₂, CO, H₂O, H₂ et CH₄ [11,192] ainsi que des mercaptans et d'autres gaz soufrés (SO₂, H₂S) [191]. Ces gaz sont issus de la dégradation des carbohydrates (hémicelluloses) et de la lignine. Quant aux espèces inorganiques (les carbonates et sulfates), elle se volatilisent aussi mais une partie subsiste après la pyrolyse [192].

La liqueur noire Kraft sortie d'usine a été peu exploitée en chimie. Par contre la lignine Kraft obtenue par précipitation acide a fait l'objet d'études sur la préparation de charbons actifs. La lignine possède un taux élevé de carbone et une structure similaire au charbon bitumineux, ce qui fait d'elle un précurseur idéal de carbone poreux [193]. Rodriguez et al. ont obtenu par carbonisation de la lignine Kraft suivie d'une activation physique, des charbons actifs présentant des surfaces spécifiques de d'environ 1800 m²/g, avec des volumes microporeux avoisinant 0,60 cm³/g [162]. Un composé de lignine Kraft, synthétisé par la méthode d'empreinte dure, a été carbonisé à des températures allant jusqu'à 850°C et présente une porosité hiérarchisée avec une surface spécifique de 1880 m²/g et un volume microporeux de 0,45 cm³/g [194]. La lignine Kraft permet donc la préparation de carbones multiporeux à porosité hiérarchisée mais une activation physique [194] ou chimique est nécessaire pour obtenir des grandes surfaces spécifiques [195]. La liqueur noire, quant à elle, a été peu exploitée en tant que précurseur de carbones poreux. A notre connaissance, les seuls travaux concernant la transformation de la liqueur noire en carbones poreux ont été conduits par Runchang et al.[196] et Zhao et al. [197]. Ces derniers ont produit avec succès des charbons actifs à partir de la liqueur noire Kraft pour la conception de supercondensateurs. Les surfaces spécifiques obtenues sont comprises entre 1360 et 3090 m²/g.

PARTIE B – ETAT DE L'ART DE L'EVALUATION ENVIRONNEMENTALE

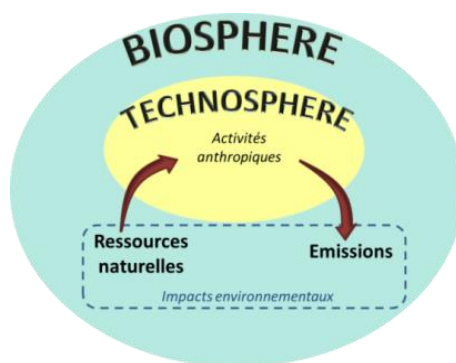
Cette deuxième partie de chapitre traite du contexte environnemental considéré dans ces travaux de thèse. Le but est de comprendre les mécanismes d'impacts des activités anthropiques et les enjeux d'une étude d'impacts environnementaux.

I- LES IMPACTS SUR L'ENVIRONNEMENT

I-1. Définition

L'environnement est défini comme l'ensemble des éléments qui entourent une espèce et qui lui permettent de vivre. Les éléments constituant l'environnement s'organisent de manière à former des ensembles appelés écosystèmes. Un écosystème est formé d'un milieu rassemblant les conditions biologiques et physico-chimiques (biotope), et des espèces vivantes qui évoluent dans ce milieu (biocène). Au sein de l'environnement global se situe la technosphère, c'est-à-dire l'ensemble décrit par les activités humaines. Par opposition, la biosphère est l'ensemble du monde vivant, comme l'a introduit Vladimir Vernadsky en 1926 [198]. La technosphère et la biosphère sont en interaction par échange des flux, c'est-à-dire des émissions polluantes ou l'utilisation des ressources naturelles, comme l'illustre la Figure 40.

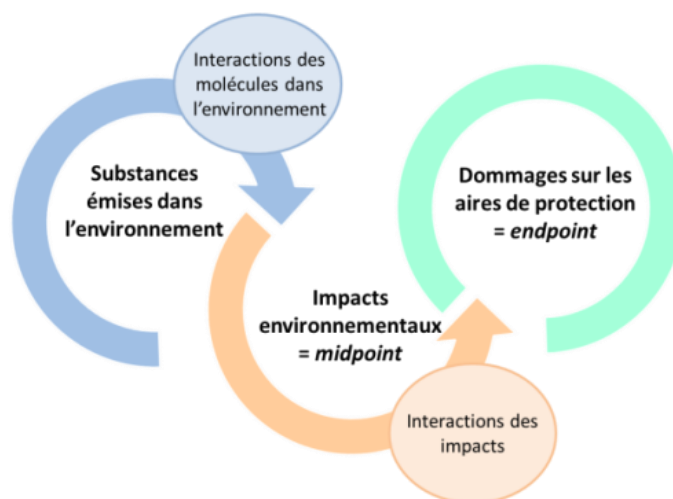
Figure 40: Interactions entre la biosphère et la technosphère



Ces flux génèrent des modifications de l'environnement ayant des effets sur cet environnement (en général négatifs mais pouvant aussi être bénéfiques). Ces effets sont appelés impacts environnementaux. Les mécanismes mis en jeu dans l'environnement sont multiples et il

est impossible de prédire avec certitude les effets précis sur l'environnement à cause de facteurs géographiques, biologiques et temporels. Le terme « impact potentiel » est alors souvent utilisé par précaution. Il existe deux grandes familles de catégories d'impact : la catégorie intermédiaire, appelée « *midpoint* », et la catégorie de dommages, appelée « *endpoint* ». Ces deux familles sont reliées entre elle par la chaîne de causalité illustrée par la Figure 41. Lorsqu'une substance est libérée dans l'environnement elle interagit avec les éléments situés autour d'elle. Cette interaction provoque alors un changement dans l'environnement désigné comme un impact environnemental. En altérant l'environnement par l'exploitation des terres, l'utilisation des ressources et la génération de polluants, l'Homme affecte sa santé et celle des écosystèmes qui l'entourent. Par conséquent, les impacts environnementaux engendrent des dommages globaux affectant la qualité des écosystèmes, la santé humaine et la gestion des ressources (aires de protection) [199,200].

Figure 41 : Schéma général de la chaîne de causalité des mécanismes environnementaux



La première prise de conscience du changement environnemental due aux activités anthropiques a été mentionnée dans le rapport Meadows publié en 1972 [1]. Ce rapport, intitulé « The limits of growth » dans sa version originale, souligne les dangers écologiques de la croissance économique et démographique du XX^{ème} siècle. Plus précisément, cette étude aborde de manière prédictive une pollution croissante et une consommation immodérée des ressources naturelles. Malgré les critiques essuyées en raison de son manque de crédibilité économique, le rapport Meadows reste un document historique dans le domaine de l'écologie. S'ensuivirent des conventions gouvernementales, des rapports officiels, la création d'organismes intergouvernementaux (par exemple le GIEC, groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat), des accords environnementaux (par exemple le protocole de Montréal),

des plans d'action (par exemple l'Agenda 21) et bien d'autres actes [201–203]. Toutes ces manifestations ont eu pour but d'amoindrir les impacts environnementaux dus à l'activité humaine, que ce soit à l'échelle globale, régionale ou locale.

I-2. Les catégories d'impacts

I-2.1. Les impacts globaux

Un impact est dit global lorsque sa dimension spatiale ne se restreint pas à une zone géographique spécifique. Les effets néfastes menant aux impacts sur l'environnement se manifestent donc à l'échelle planétaire quel que soit le lieu d'émission.

I-2.1.1. Appauvrissement des ressources naturelles

Les ressources naturelles désignent l'ensemble des éléments que l'Homme peut prélever dans l'environnement. Les ressources sont soit biotiques soit abiotiques. Les ressources biotiques proviennent de la biosphère, par exemple les forêts et les animaux. Les combustibles fossiles tels que le charbon et le pétrole font partie de cette catégorie car ils sont le résultat de la décomposition de matières organiques. Le caractère abiotique correspond à ce qui est non-vivant et non organique. Ainsi, l'eau douce, l'air et les minerais sont considérés comme des ressources abiotiques. Les ressources sont également distinguables par leur caractère plus ou moins renouvelable [204,205]. Les ressources sont dites renouvelables lorsqu'elles sont réapprovisionnées naturellement. Cependant, ce terme n'est pas significatif si la vitesse de consommation de ces ressources par l'Homme est supérieure à leur vitesse de régénération, on parle alors de ressources non renouvelables. Les rayons du soleil, l'air, le vent, l'eau et la biomasse entrent dans la catégorie « renouvelable » tandis que les gisements de minéraux et de métaux, et les combustibles fossiles appartiennent aux « non renouvelables ».

La gestion des ressources naturelles est importante car elle conditionne directement et indirectement l'organisation économique, sociale et géopolitique. Le mode de consommation a un impact considérable sur l'exploitation de ces ressources [206]. Par exemple, les phénomènes de surexploitation et l'accroissement démographique ont pour conséquence des ressources en eau insuffisantes dans certaines régions du monde, l'épuisement rapide du pétrole, du gaz naturel, de l'uranium et de nombreux minerais, la raréfaction de certains métaux et une déforestation impactant sur la biodiversité. A cause d'un rythme de consommation soutenu, la planète aurait perdu 33% de ses ressources naturelles entre les années 1970 et 2000 [207]. La protection des

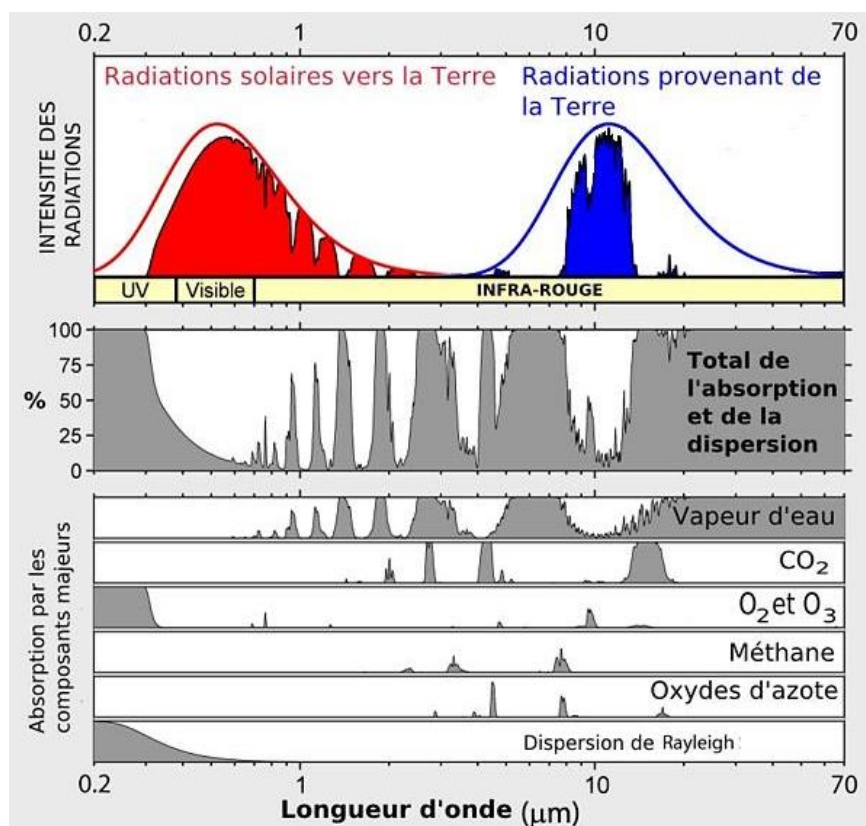
ressources a toujours été une problématique aussi bien environnementale que politique et est désormais encadrée par des organismes comme les Nations Unies, l'union internationale pour la conservation de la nature (UICN), le Fonds mondial pour la nature (en anglais *World Wide Fund for Nature*, précédemment *World Wildlife Fund*, *WWF*), le Programme des Nations unies pour l'environnement (PNUE, en anglais *United Nations Environment Programme*, *UNEP*) [208,209].

1-2.1.2. Réchauffement climatique

Le système climatique est normalement régulé de sorte à maintenir une température moyenne d'environ 15 °C, constatée à la fin du XIX^{ème} siècle [210]. Une perturbation dans le système climatique modifie cette régulation. La Terre a antérieurement subi des baisses ou hausses radicales de température suite à des éruptions volcaniques fréquentes ou encore à des variations d'orbite terrestre. Au cours du dernier siècle, la température moyenne terrestre a augmenté de quelques dixièmes de degrés. Le phénomène d'augmentation de la température dans la basse atmosphère (troposphère) est appelé réchauffement climatique global. Ce réchauffement est la conséquence de l'intensification de l'effet de serre.

L'effet de serre est un phénomène naturel provoqué par l'absorption et l'émission de rayonnements infrarouges par des gaz dits à effet de serre. Le dioxyde de carbone (CO₂), la vapeur d'eau (H₂O), le méthane (CH₄), l'oxyde nitreux (N₂O) et l'ozone (O₃) sont naturellement présents dans l'atmosphère et absorbent dans le domaine des infrarouges (Figure 42) [211]. Lorsque le soleil rayonne sur la Terre, il émet des radiations dans les domaines spectraux des ultra-violets, du visible, de l'infrarouge et d'autres rayonnements cosmiques [212]. Environ 30% des rayonnements solaires sont réfléchis par l'atmosphère tandis que les 70% restants la traversent. En retour, la Terre émet des rayons infrarouges résultant de son réchauffement par les radiations solaires. Dans la haute atmosphère (stratosphère), les molécules de gaz à effet de serre absorbent ces rayons. Dans le domaine de l'infrarouge, l'absorption des photons est causée par la transition depuis l'état fondamental vers un niveau de vibration de la molécule. Le photon est ensuite réémis à la même longueur d'onde mais 1 sur 2 est dirigé vers la Terre et la réchauffe.

Figure 42: Rayonnement transmis par l'atmosphère, adapté de [213]



Une augmentation de la concentration des gaz à effet de serre a pour conséquence un réchauffement « anormal » du globe terrestre. Depuis la révolution industrielle du XVIIIème, les émissions excessives de ces gaz par les industries, ainsi que l'apparition des chlorofluorocarbures (CFCs) dans l'atmosphère ont conduit à un effet de serre additionnel. La contribution de chaque gaz dépend de sa structure moléculaire, sa concentration, sa durée de vie et sa décomposition dans l'atmosphère. En effet, les molécules ne possèdent pas toutes le même profil d'absorption comme le montre la Figure 42. La vapeur d'eau et le CO₂ peuvent absorber dans une gamme de longueur d'onde allant de 4 µm à 80 µm, sauf entre 8 µm et 12 µm. Le CO₂ anthropique est alors responsable d'un peu plus de 55% de l'effet de serre additionnel attribuable à l'homme et provient de la combustion des énergies fossiles, de certaines industries et de la déforestation. Pour sa part, l'ozone absorbe dans une gamme courte de longueur d'onde (entre 9 µm et 10 µm). Etant en concentration faible dans la haute atmosphère, il contribue peu à l'effet de serre. La contribution des gaz à effet de serre dépend aussi de leur durée de vie dans l'atmosphère. En fonction de leur mécanisme de dégradation par les radiations solaires entrant dans l'atmosphère, les molécules sont plus ou moins persistantes, comme indiqué dans le Tableau 4 [214].

Tableau 4: Paramètres déterminant la contribution à l'effet de serre des principales molécules [214]

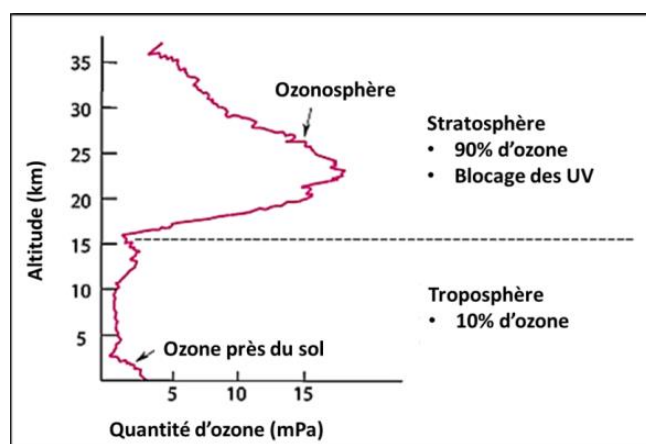
Substance	Durée de vie (année)	PRG sur 20 ans (kg CO ₂ eq.)	PRG sur 100 ans (kg CO ₂ eq.)
CO ₂	indéterminée	1	1
CH ₄	12,4	84	28
N ₂ O	121	264	265
CF ₄	50 000	4880	6630
C ₂ H ₄ F ₂ (HFC-152a)	1,5	506	138

A part la vapeur d'eau qui ne persiste que neuf jours, les gaz à effet de serre restent plusieurs années dans l'atmosphère. Cependant, la durée de vie du CO₂ est difficile à déterminer car il est impliqué dans plusieurs processus d'échange tels que la photosynthèse, la dissolution dans les océans, etc. La persistance des molécules, additionnée à leur efficacité d'absorption et d'émission des rayonnements infrarouges, déterminent le pouvoir de réchauffement global (PRG) de chaque gaz à effet de serre.

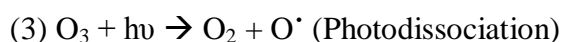
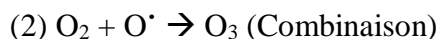
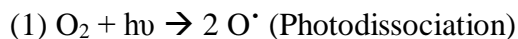
1-2.1.3. Dégradation de la couche d'ozone

L'ozone (O₃) est un constituant naturel de l'atmosphère et se trouve principalement dans la stratosphère et en faible concentration la troposphère comme illustré dans la Figure 43. L'air présent dans la stratosphère est riche en ozone et forme l'ozonosphère. Dans le langage courant, l'ozonosphère est appelée couche d'ozone. Elle joue un rôle important dans l'environnement car elle absorbe la plupart des rayonnements solaires ultraviolets (UV) qui sont néfastes pour les organismes vivants.

Figure 43: Distribution verticale de l'ozone entre la stratosphère et la troposphère [215]



La formation de l'ozone dans la stratosphère suit un équilibre dynamique entre sa génération et sa destruction. En 1930, le mathématicien Sydney Chapman proposa le mécanisme photochimique de la formation d'ozone, généralement appelé cycle de Chapman et décrit par les équations suivantes [216]:



La concentration d'O₃ dans la stratosphère est relativement constante mais la présence de radicaux modifie l'état naturel de l'ozonosphère. Ces radicaux sont les produits des réactions de photodissociation de gaz tels que N₂O, CH₄, CH₃Cl, CH₃Br, etc. Sous l'effet du rayonnement solaire, les éléments NO[·], OH[·], Cl[·], Br[·] et d'autres dérivés sont formés. Ils détruisent ensuite les molécules d'O₃ par réactions photocatalytiques [217]. Cette destruction dégrade l'ozonosphère qui ne peut plus alors absorber efficacement les rayons UV. Les composés chlorés ont été désignés comme étant les contributeurs principaux à la destruction de l'ozone. Le chlorure de méthyle, CH₃Cl, est naturellement présent dans l'environnement car il est produit dans les océans par les micro-organismes et les algues. En plus de ce composé, on dénote la présence de CFCs dans l'atmosphère. Les CFCs ont été fortement utilisés dans les années 1950 dans l'industrie du froid, des aérosols, de l'électronique et dans d'autres domaines. Une fois dans l'atmosphère un atome de chlore peut détruire près de 100 000 molécules d'ozone [218]. La capacité des substances à détruire l'ozone stratosphérique est représentée par le potentiel de déplétion ozonique (PDO). Le concept a surtout été discuté dans le protocole de Montréal et par l'organisation météorologique mondiale (OMM, en anglais *World Meteorological Organization, WMO*) [219]. Pour un composé autre que le trichlorofluorométhane (CFC-11), le PDO est le rapport de la perte globale d'ozone causée par ce composé sur la perte globale d'ozone causée par une même masse CFC-11. Les CFCs fluorés ont généralement des PDOs élevés comparés à des hydrofluorocarbures comme le chlorométhane ou encore le bromométhane (Tableau 5). Des mesures ont été prises pour réduire la présence de dérivés chlorés dans l'atmosphère mais ce n'est qu'en 2009 que les CFCs ont été définitivement supprimés dans l'industrie. Même si les émissions de chlore ont diminuées ces dernières décennies, celles de N₂O tendent à augmenter et à dégrader l'ozonosphère [220].

Tableau 5: Durée de vie et potentiel de dégradation de l'ozonosphère [221,222]

Substance	Durée de vie (années)	PDO (OMM 2011)	PDO (protocole de Montréal)
Bromométhane (CH ₃ Br)	0,8	0,66	0,7
Chlorométhane (CH ₃ Cl)	1	0,02	-
Méthylchloroforme (C ₂ H ₃ Cl ₃)	5	0,16	0,1
Tétrachlorométhane (CCl ₄)	26	0,82	1,1
Trichlorofluorométhane ,CFC-11 (CCl ₃ F)	45	1	1
Bromotrifluorométhane, Halon 1301 (CF ₃ Br)	65	15,9	10
Dichlorodifluoromethane, CFC-12 (CCl ₂ F ₂)	100	0,82	1
Dichlorotetrafluoroéthane, CFC-114 (C ₂ F ₄ Cl ₂)	190	0,58	1
Monochloropentafluoroéthane CFC-115 (C ₂ F ₅ Cl)	1020	0,5	0,6

I-2.2. Les impacts locaux et régionaux

Les impacts locaux ou régionaux ont un effet à l'échelle locale, proche du lieu d'émission.

I-2.2.1. Pollutions photochimiques

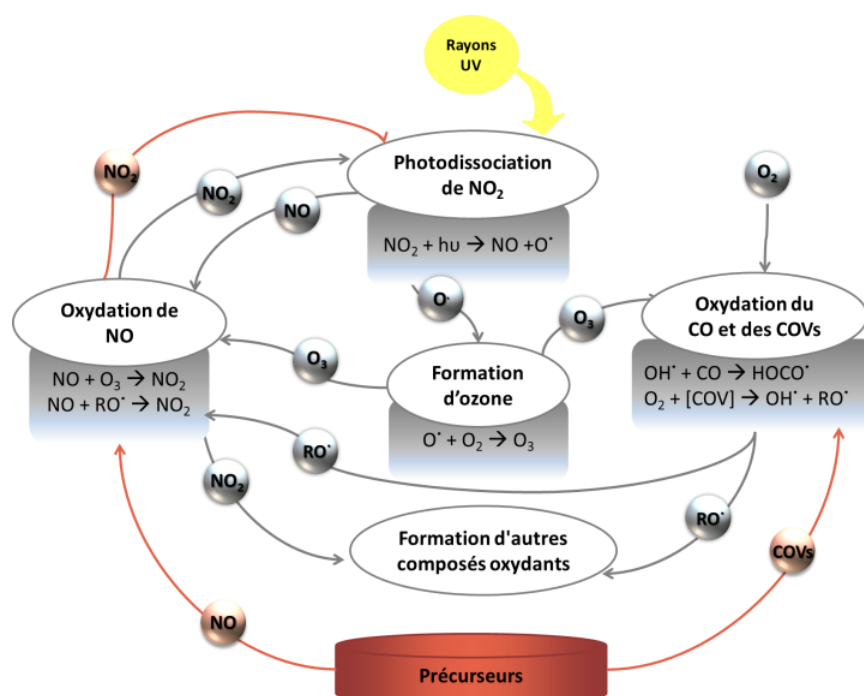
La pollution photochimique constitue un ensemble de processus de photo-oxydation conduisant à la formation d'ozone (O₃) et d'autres composés oxydants (tels que peroxyde d'hydrogène, aldéhydes, peroxy acétyl nitrate). Le potentiel de formation d'ozone photochimique (PFOP) permet de comparer les substances sur leur capacité à former de l'ozone par rapport à une molécule de référence, l'éthylène (Tableau 6).

Tableau 6: Exemples de molécules engagées dans le processus de pollution photochimique et leur PFOP [223]

Composé chimique	PFOP (kg C ₂ H ₄ eq.)
Ethylène	1
NO _x	0,95
Toluène	0,563
COVNM	0,416
Formaldéhyde	0,421
COV	0,377
Ethanol	0,268
Benzène	0,189
Méthanol	0,123
Ethane	0,082
Méthane	0,007

Les réactions photochimiques sont provoquées par l'action des rayons UV traversant l'atmosphère sur des polluants primaires, appelés précurseurs, tels que les oxydes d'azote (NO_x), les composés organiques volatils non méthaniques (COVMN), le monoxyde de carbone (CO) et le méthane (CH_4) [224,225]. La Figure 44 explique de manière schématique les mécanismes causant la pollution photochimique. Les processus de photo-oxydation mettent en jeu en atmosphère polluée, les NO_x et des COVMN conduisant à une augmentation de l'ozone dans la troposphère. Lorsque les COVMN sont émis, ils sont oxydés pour former des radicaux (RO^\cdot). Ces radicaux réagissent avec NO enrichissant ainsi le réservoir atmosphérique en NO_2 . Par photodissociation, NO_2 crée un radical (O^\cdot), responsable de la formation d' O_3 .

Figure 44: Processus mis en jeu dans par le phénomène de pollution photochimique



Un exemple historique de la pollution photochimique est le brouillard épais, appelé *smog*, qui a recouvert Londres dans les années 1950 [226]. Principalement générées par la combustion du charbon, les molécules de dioxyde de soufre et d'oxydes d'azote étaient responsables de la formation du *smog*. La qualité de l'air est désormais surveillée de près dans l'Union européenne et est régie par des normes régulièrement mises à jour et des seuils imposés [227]. Il existe toujours des épisodes de *smog* estival dont les responsables sont dorénavant des particules fines en suspension (dont le diamètre est inférieur à $10 \mu\text{m}$) et les oxydes d'azote. Lorsque la qualité de l'air est dégradée par la pollution photochimique, la santé humaine est impactée comme le montre le Tableau 7.

Tableau 7: Origine et effets sur la santé des grandes familles de polluants photochimiques [228,229]

Substance	Provenance majoritaire	Impact sur la santé humaine
Précurseurs d'ozone	<ul style="list-style-type: none"> • Combustions à hautes températures (charbon, fioul, essence, etc) • Oxydation du monoxyde d'azote (pots d'échappement) dans l'air 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Irritation des bronches augmentant ainsi la gravité de l'asthme et les risques d'infections pulmonaires infantiles
Oxydes d'azote, NO _x		
Composés organiques volatiles, COV	<ul style="list-style-type: none"> • Combustion de carburants • Evaporation de carburants lors de la fabrication, du stockage et de l'utilisation • Utilisation de solvants, dégraissants, produits de nettoyage, etc • Agriculture (source de CH₄) 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Irritation et diminution de l'appareil respiratoire ○ Irritation sensorielle ○ Troubles cardiaques et digestifs ○ Cancérogènes et mutagènes
Responsable photochimique	<ul style="list-style-type: none"> • Transformation de gaz précurseurs sous l'effet du rayonnement solaire: SO₂, NO_x, COV, CO 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Irritation de l'appareil respiratoire et oculaire
Ozone, O ₃		

1-2.2.2. Toxicité humaine

Pour comprendre les enjeux liés à la santé humaine il faut en premier lieu analyser les effets néfastes qui la mettent en danger. Les effets néfastes d'une substance caractérisent sa toxicité et peuvent être classés en différentes catégories [230]: nocif, toxique, très toxique, corrosif, irritant, sensibilisant, cancérigène, mutagène, reprotoxique, et, infectieux. Ces effets dépendent aussi bien de la nature de la substance que de sa voie de pénétration dans l'organisme (les voies cutanées et les muqueuses, la voie digestive et les voies respiratoires). Lorsqu'elle est en contact avec l'individu, la substance peut avoir soit un effet aigu, c'est-à-dire rapide après absorption, soit un effet chronique, c'est-à-dire à retardement.

La première étape d'une contamination est l'exposition. Suivant la dose absorbée par l'être humain par exposition, la réponse biologique est matérialisée par une maladie au sens large qui cause en définitive des dommages sur la santé humaine plus ou moins sévères. Le passage entre la dose absorbée et les dommages sur la santé est caractérisé par l'effet de toxicité. En fonction de l'effet de toxicité, les altérations à la santé humaine varient comme le montre le Tableau 8.

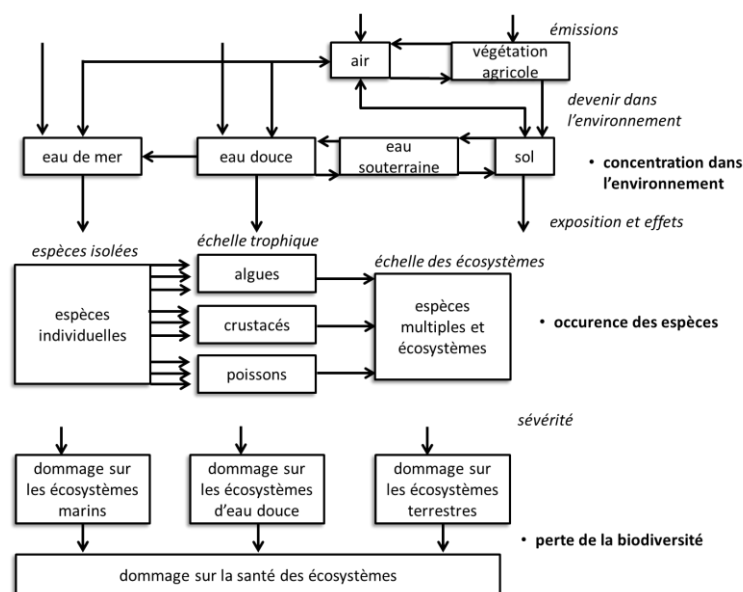
Tableau 8: Origine et effets des substances toxiques pour la santé humaine [228,229]

Substance	Provenance majoritaire	Impact sur la santé humaine
Hydrocarbures aromatiques polycycliques, HAP	<ul style="list-style-type: none"> • Combustion incomplète du charbon et des produits pétroliers • Transports au diesel 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Cancérogènes ○ Tératogènes ○ Immunosuppresseurs ○ Irritation pulmonaire
Particules en suspension, PM₁₀ et PM_{2,5}	<ul style="list-style-type: none"> • Origine naturelle : embruns océaniques, éruptions volcaniques, feux de forêts, érosion • Activités humaines : combustion de combustibles fossiles et de déchets, fabrication de ciments et d'engrais, industrie métallurgique et minière 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Irritation et altération du système respiratoire ○ Augmentation des risques cardiovasculaires
Métaux lourds	<ul style="list-style-type: none"> • Industries sidérurgiques • Incinérateurs de déchets • Combustion de combustibles fossiles 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Accumulation dans l'organisme ○ Effets toxiques à plus ou moins long terme ○ Altération du système nerveux, des fonctions rénales hépatiques et respiratoires
Dioxines et furannes	<ul style="list-style-type: none"> • Incinération de déchets et de boues • Industrie sidérurgique et papetière • Incendies • Combustion de combustibles fossiles • Fabrication d'herbicides 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Cancérogènes ○ Troubles cognitifs ○ Immunosuppression ○ Endométriose ○ Troubles de néonatalité

1.2.2.3. Ecotoxicité

L'écotoxicité est la toxicité envers les milieux naturels. Elle couvre les facteurs d'agression pouvant impacter les écosystèmes directement via les espèces qui l'habitent. Parmi les substances toxiques sont répertoriés les métaux lourds, les composés organiques et les pesticides. L'écotoxicité peut toucher diverses espèces comme l'illustre la Figure 45.

Figure 45: Diagramme des impacts d'écotoxicité, adapté du ILCD Handbook [220]



1.2.2.4. Eutrophisation

L'eutrophisation correspond au phénomène d'enrichissement excessif en nutriments que sont l'azote et le phosphore et ayant pour conséquence une perturbation du milieu aquatique [231]. Bien qu'essentiels à la croissance végétale, les nutriments, lorsqu'ils sont en excès dans le milieu, favorisent la production de phytoplanctons (micro-algues) qui s'installent à la surface de l'eau. Pour les décomposer, les bactéries aérobies (sensibles à l'air) augmentent leur consommation en oxygène qui vient à manquer et se développent en dégageant des substances toxiques : méthane, ammoniac, hydrogène sulfuré, toxines, etc. Etant non seulement à l'origine de la décrue en oxygène, la prolifération des micro-algues augmente la turbidité de l'eau gênant ainsi le processus de photosynthèse. D'origine agricole (engrais et fertilisants), industrielle (stations de traitement des eaux usées et autres rejets industriels), l'eutrophisation engendre une diminution de la biodiversité et un appauvrissement de qualité de l'eau [232–234]. Le potentiel d'eutrophisation permet de comparer la contribution des substances dans le phénomène d'eutrophication et repose sur la capacité de la molécule à former de la biomasse ($C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P$) comparé aux ions phosphates (PO_4^{3-}). Le phosphore présent dans l'eau est le contributeur le plus important avec un potentiel d'eutrophisation de 3,07 kg eq. PO_4^{3-} [223].

1.2.2.5. Acidification

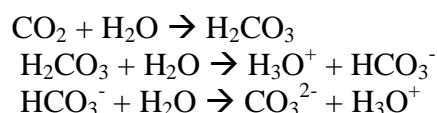
L'acidification désigne l'augmentation de l'acidité au niveau des sols et des milieux aquatiques. Elle est causée par le dépôt atmosphérique par voie humide de polluants à caractère acide tels que les oxydes de soufre (SO_x), les NO_x , le CO_2 et d'autres gaz acides (acide chlorhydrique, HCl, acide fluorhydrique, HF, etc). Le pouvoir d'acidification des espèces permet de décrire leur habilité de former des ions à caractère acide (H_3O^+ , NH_4^+ , etc) et est calculé par rapport à une substance de référence, le SO_2 . Les pouvoirs d'acidification et les réactions mises en jeu des principaux polluants impliqués dans le phénomène d'acidification sont présentés dans le Tableau 9.

Tableau 9: Pouvoirs d'acidification et schémas réactionnels des principaux polluants impliqués dans le phénomène d'acidification [223]

Substance	Pouvoir d'acidification (kg SO ₂ eq.) [235]	Schéma réactionnel [236]
NO ₂	0,70	NO ₂ + H ₂ O → HNO ₃ HNO ₃ + H ₂ O → H ₃ O ⁺ + NO ₃ ⁻
HCl	0,88	HCl + H ₂ O → H ₃ O ⁺ + Cl ⁻
NH ₄	0,89	NH ₄ ⁺ + H ₂ O → H ₃ O ⁺ + NH ₃
SO ₂	1,00	SO ₂ + H ₂ O → H ₂ SO ₃ H ₂ SO ₃ + H ₂ O → H ₃ O ⁺ + HSO ₃ ⁻
HF	1,60	HF + H ₂ O → H ₃ O ⁺ + F ⁻

Le phénomène d'acidification est responsable des pluies acides qui ont été démontrées comme étant un facteur d'agression des écosystèmes [237].

Le CO₂ est impliqué dans le processus d'effet de serre mais contribue aussi à l'acidification des océans de manière moins significative selon les réactions suivantes [238]:



Les écosystèmes sont fortement touchés par l'acidification car elle provoque une diminution du pH, ce qui entraîne des déséquilibres biologiques.

I-2.3. Catégories en cours de développement

I-2.3.1. Utilisation des terres

Les terres occupent le rôle important de substrat à toute vie. Or la surface du globe est occupée par l'Homme de diverses manières : par l'agriculture, la sylviculture, l'exploitation minière, la construction immobilière et l'industrie. La dégradation des terres a pour conséquence une atteinte à la biodiversité et une perte de la productivité des sols. Cette catégorie d'impact est largement discutée et sujet à controverse. Basé sur des travaux antérieurs, Mila i Canals et al. [239] ont étudié l'utilisation des terres en fonction de ses impacts sur la biodiversité, la production de ressources biotiques et la qualité des sols (capacité à filtrer et à tamponner, cycles des nutriments, du carbone et de l'eau). Ils en ont déduit que ces impacts dépendent du type de sol et des conditions géographiques et biologiques.

La biodiversité et la qualité des sols sont des critères complexes. Par conséquent la prise en compte du paramètre géographique [240], le type d'utilisation des terres [241,242] et la période temporelle [239] sont des points récurrents discutés dans la littérature.

I-2.3.2. Consommation en eau

L'eau est un élément vital car elle indispensable à toute forme de vie. Elle est grandement exploitée pour la production d'eau potable, l'énergie, l'agriculture et l'industrie. Lorsque l'eau vient à manquer, les risques de malnutrition des populations est présent à cause du manque d'irrigation des terres agricoles. Ce problème est surtout observé dans certaines régions du monde en voie de développement [243]. La malnutrition et le risque épidémique sont liés car une personne souffrant de malnutrition est plus vulnérable aux maladies et réciproquement des maladies entériques conduisent à la malnutrition [244]. La biodiversité est aussi atteinte par le manque d'eau car celui-ci rend les terres trop arides pour la des espèces plus vulnérables.

De manière globale, le manque d'eau impacte sur la santé humaine et celle des autres espèces. De plus, les questions du développement économique (capacité à compenser le manque d'eau par des technologies) [245] et de la stabilité géopolitique (risque de conflits) [246–248] face au manque d'eau sont aussi discutés. Les impacts associés à la surexploitation anthropique de l'eau sont donc complexes à évaluer et représentent une recherche importante dans ce domaine [249–252].

Les activités humaines sont responsables de l'émission de diverses substances dans l'environnement. Ces substances sont impliquées dans un ou plusieurs mécanismes réactionnels responsables des impacts environnementaux. Il est donc important de tenir compte des impacts que pourrait engendrer une nouvelle technologie. La démarche d'éco-conception permet d'insérer une dimension environnementale à un procédé dès sa conception.

II- INTRODUCTION A L'ECO-CONCEPTION

II-1. Définition

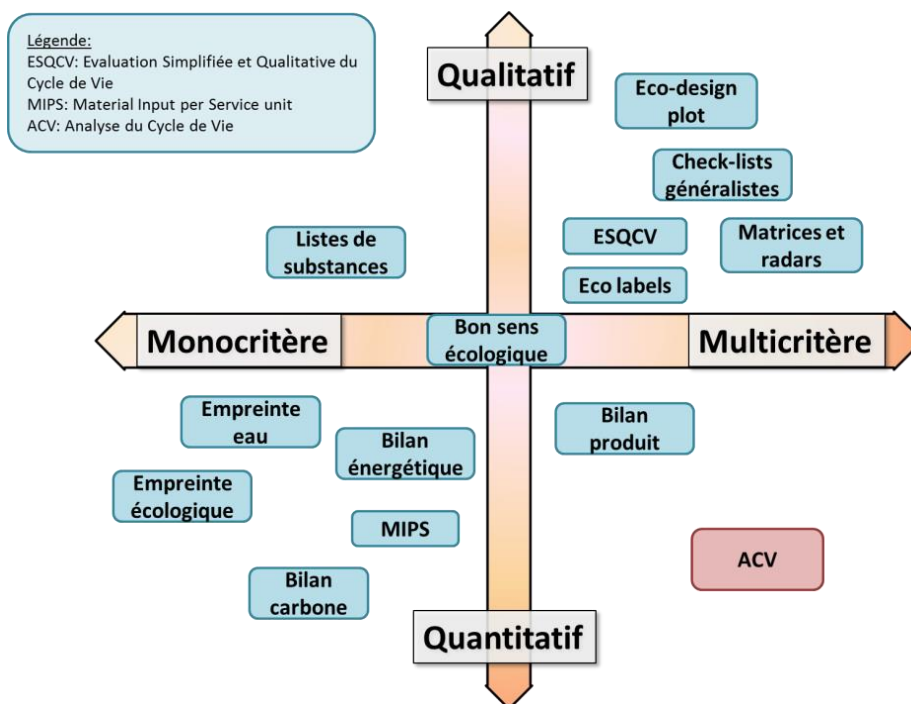
Un produit n'est pas seulement représenté par sa fonction matérielle mais par toutes les étapes qui constituent son cycle de vie, c'est-à-dire sa conception, sa production, sa distribution, son utilisation et sa fin de vie (recyclage ou élimination). Quel que soit le secteur d'activité, la conception d'un produit est l'étape qui a le plus d'influence sur la mise sur le marché, le retour sur investissement, l'évolution technique et la capacité de maintenance du produit chez les clients. Fondamentalement, la conception d'un produit doit répondre à des spécifications techniques, économiques, et de satisfaction du client. Cependant, l'aspect environnemental est

devenu un quatrième critère utilisé en conception si l'entreprise se place dans une démarche de développement durable. De cette vision est né le terme « éco-conception », supporté par la norme ISO 14062 [253]. L'éco-conception représente une méthode de conception d'un produit visant à réduire les impacts environnementaux tout au long de cette étape de conception et du cycle de vie du produit.

II-2. Comment éco-concevoir ?

Les entreprises peuvent être réfractaires à l'éco-conception car elle apporte une contrainte supplémentaire. Cependant, en intégrant l'éco-conception à sa politique, une entreprise se donne les moyens de respecter et anticiper les réglementations, de se démarquer de la concurrence en se créant de nouveaux clients et de nouveaux marchés, de répondre aux exigences des clients en matière d'environnement, et enfin, de réduire ses coûts de production si le produit éco-conçu requiert moins d'énergie et de matières premières lors de sa fabrication. De nos jours, de nombreux outils sont disponibles pour éco-concevoir. Ils peuvent être classés en deux catégories : les outils qualitatifs et les outils quantitatifs. Ces catégories sont elles-mêmes divisibles en sous-catégories : l'analyse monocritère et l'analyse multicritère. La Figure 46 représente la position des outils d'éco-conception couramment rencontrés [254–256].

Figure 46: Classification des outils d'éco-conception



La plupart des outils qualitatifs sont multicritères car plusieurs aspects de la conception (énergie, matières premières, etc) sont pris en compte dans l'étude. Quant aux outils quantitatifs, la majorité est monocritère. Parmi ces derniers, les plus utilisés sont les suivants:

- L'empreinte eau : c'est un indicateur basé sur la consommation effective d'eau d'un produit sur l'ensemble de son cycle de vie. Trois types d'eau sont identifiés: l'eau bleue (eau douce de surface ou souterraine), l'eau verte (eau de pluie stockée dans le sol) et l'eau grise (eau polluée par les processus de production) [251].

- L'empreinte écologique : l'empreinte écologique est définie comme étant la mesure de la charge imposée à la nature par une population donnée [257] [258]. Elle représente la surface du sol nécessaire pour soutenir les niveaux actuels de consommation des ressources et de production de déchets d'une population donnée. Exprimée en hectare global, l'empreinte écologique permet de faire un bilan entre l'offre et la demande en ressources naturelles. Par exemple, lorsque la demande est plus grande que l'offre (surface disponible), il existe un déficit écologique.

- Le bilan énergétique : il permet d'estimer la consommation totale d'énergie liée à un produit, y compris les énergies dépensées pour l'élaboration des matières premières ou de services impliqués dans la conception du produit. Le résultat d'un bilan énergétique est la valeur de contenu énergétique exprimé en MJ/kg de produit [259].

- Le bilan carbone : il est utilisé pour quantifier les émissions de gaz à effet de serre des activités liées à un produit ou à une entreprise [260].

- La méthode MIPS (Material Input Per unit of Service) : elle définit l'efficacité écologique et économique d'un produit en liant la consommation des ressources d'un produit à son service rendu [261]. Toutes les masses impliquées lors de la transformation des ressources durant le cycle de vie d'un produit sont répertoriées et transformées en intensités matérielles «MI» [262,263]. L'indicateur MIPS est ensuite calculé en divisant la somme des MI par le service du produit.

L'inconvénient majeur des outils monocritères est qu'ils ne prennent en compte qu'un seul impact environnemental. En mettant de côté les autres catégories d'impact, des charges environnementales peuvent être oubliées. Par exemple, une solution d'amélioration d'un procédé afin de diminuer son bilan carbone peut faire émerger ou accentuer d'émissions autres que des gaz à effet de serre. Ce phénomène est généralement décrit comme un transfert d'impact. Pour

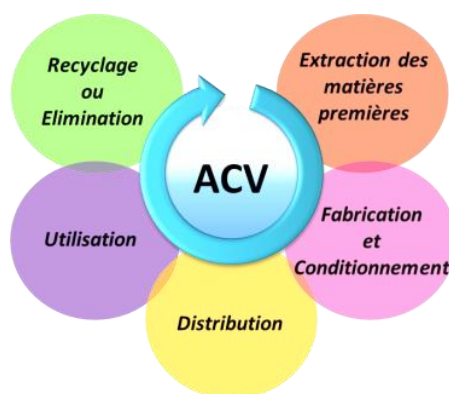
remédier à ce problème, les outils quantitatifs multicritères prennent le relais. Le bilan produit de l'ADEME et l'analyse du cycle de vie (ACV) sont les plus connus. Le bilan produit s'inspire de l'ACV car pour réaliser cette étude conformément aux normes ISO 14040 et ISO 14044 [5,6], l'entreprise doit renseigner un certain nombre de données concernant le produit dans le respect des règles détaillées dans le manuel fourni avec l'outil d'analyse du cycle de vie [264]. Néanmoins il quantifie moins d'impacts que l'ACV. L'ACV fournit une évaluation environnementale multicritère qui accompagne efficacement l'éco-conception, comme le démontre certaines études [265–268].

III- L'ANALYSE DU CYCLE DE VIE

III.1. Définition

L'analyse du cycle de vie (ACV) est basée sur la modélisation quantitative des impacts environnementaux d'un produit, d'un procédé ou d'un service, tout au long de son cycle de vie [269]. La Figure 47 présente le cycle de vie d'un produit en commençant par l'extraction des matières premières nécessaires à sa fabrication jusqu'à la fin de vie du produit que ce soit par une filière de recyclage ou d'élimination.

Figure 47: Représentation schématique du cycle de vie d'un produit étudié en analyse du cycle de vie



Lorsque toutes les étapes du cycle sont prises en compte, une ACV est dénommée « *cradle-to-grave* », littéralement « du berceau à la tombe », alors qu'une ACV partielle est référencée en « *gate-to-gate* », littéralement « porte à porte », ou « *cradle-to-gate* », ou encore « *gate-to-grave* ». Pour chaque étape, tous les flux entrants (ressources, énergie, etc) et sortants (émissions, produits, etc) doivent être recensés afin de déterminer les impacts potentiels sur l'environnement du produit dans sa globalité. La méthodologie de l'ACV a été établie par l'association SETAC (*Society of Environmental Toxicology and Chemistry*) et normalisée par l'Organisation

internationale de normalisation (ISO) par les normes ISO 14040 et 14044 [5], [6]. L'ACV est utilisée pour comparer les impacts environnementaux de différents produits finis, de différents systèmes ou les étapes du cycle de vie du système, en suivant un cadre méthodologique établi en quatre étapes indispensables avant toute divulgation des résultats [5].

III-2. Conception d'une ACV

III-2.1. Objectifs et champ d'étude

La définition des objectifs et du champ d'étude constitue la première étape d'une ACV. Elle a son importance car elle décrit le but de l'étude, son étendue, son application, le public visé et les acteurs mis en jeu. Le champ d'étude doit être suffisamment défini afin de s'assurer que la profondeur et le niveau de détails de l'étude soient compatibles avec les objectifs. Pour parvenir à une cohérence de qualité, le champ d'étude doit faire mention des éléments suivants:

- Le système étudié et ses frontières: on appelle « système » l'ensemble des processus impliqués dans le cycle de vie du produit (ou procédé ou service) à analyser. Une délimitation du système permet de fixer le processus de départ et le processus final.

- L'unité fonctionnelle (UF): elle permet de quantifier la fonction remplie par le produit. La définition de l'UF est importante dans le cas d'une ACV comparative car elle influence les résultats et l'interprétation.

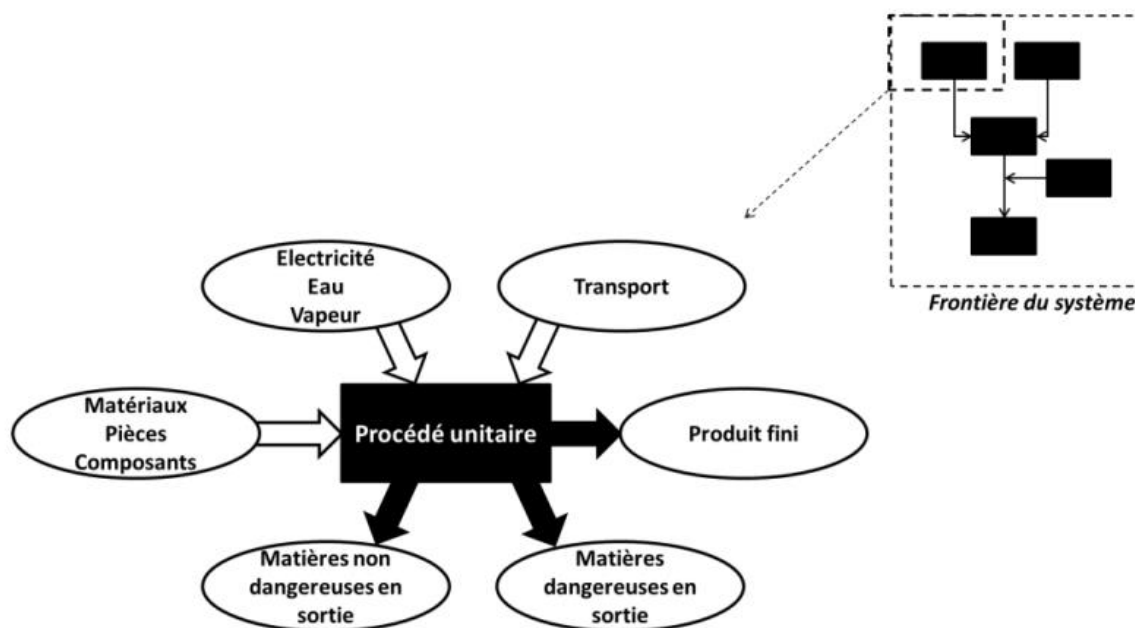
- La méthode de calcul des impacts: voir section II.2.3.

III-2.2. Inventaire

L'inventaire de l'ACV est la collecte de données relatives à tous les processus inclus dans le système étudié. Les données collectées doivent renseigner à la fois sur les entrées et les sorties. Les entrées font référence aux matières premières, à l'énergie et aux ressources naturelles, tandis que les sorties sont représentées par les émissions vers l'environnement (eau, air, sol), les produits, les co-produits et les déchets. La création de l'inventaire se fait en quatre étapes [270]:

- L'élaboration d'un diagramme des procédés unitaires inclus dans le système étudié. La Figure 48 illustre les composantes d'un procédé unitaire sous forme de flux. La définition des objectifs et du champ d'étude ayant établi les frontières du système étudié, les données à collecter sont déjà ciblées.

Figure 48: Diagramme des flux liés à un procédé unitaire



- Planification de la collecte de données : caractérisation de la qualité des données, identification des sources et composition d'une *checklist*.
- Collecte des données : elle peut être édifiée à partir d'appareils de mesure, de rapports industriels, de documents officiels, de bases de données référencées, de brevets, livres, articles de journaux scientifiques, manuels, d'inventaires déjà existant, etc.
- Mise en forme ou rapport.

La collecte de données est une étape qui peut être chronophage et délicate car malgré l'existence de bases de données, tous les produits ne sont pas référencés et leur fabrication peut être confidentielle.

III-2.2.1. Les bases de données

Pour faciliter la collecte des données et assurer leur validité, des bases de données ont été créées par divers entités gouvernementales et de recherche. Le Tableau 10 présente les bases de données couramment utilisées.

Tableau 10: Exemples de bases de données conçues pour l'ACV

Base de données	Administrateurs	Eléments inventoriés	Référence
Ecoinvent	Association fondée par des écoles polytechniques, des laboratoires et instituts de recherche suisses (ETHZ, EPFL, PSI, Empa et Agroscope)	Energie et carburants, transport, eau, procédés de transformation, infrastructure, métaux, produits papetiers, verre, plastiques, produits chimiques, minéraux, matériaux biologiques, bois et dérivés, agriculture et biomasse, emballage, construction, textiles, scénario de fin de vie	[271], [272] www.ecoinvent.com
NREL U.S. Life Cycle Inventory Database	Laboratoire national sur les énergies renouvelables, en anglais <i>National Renewable Energy Laboratory</i> (NREL)	Energie et carburants, transport, eau, procédés de transformation, infrastructure, métaux, produits papetiers, verre, plastiques, produits chimiques, minéraux, bois et dérivés, agriculture et biomasse, emballage, produits de construction, textiles, scénario de fin de vie	www.lcacommons.gov/nrel/search
GaBi Databases	PE INTERNATIONAL	Agriculture, construction, produits chimiques, matériaux, éducation, électronique, énergie et carburants, alimentaire, santé, métaux, minerais, procédés industriels, plastiques et textiles.	www.pe-international.com/international/index/ www.gabi-software.com/databases
ELCD (European reference Life Cycle Database)	Commission européenne via le Centre commun de recherche (CCR, en anglais <i>Joint Research Centre</i> , JCR)	Industries chimiques et métallurgiques, production énergétique, scénario de fin de vie et transport.	eplca.jrc.ec.europa.eu/
Agri-footprint®	Blonk Consultants	Produits agricoles	www.agri-footprint.com/
Agri-BALYSE	ADEME	Produits agricoles	[273]
World Food LCA Database	Quantis et Agroscope	Production agroalimentaire	[274]

Malheureusement, les bases de données et les informations accessibles au public ne sont pas toujours suffisantes lors de la recherche de données. Il existe donc des techniques d'estimations pour combler ce manque.

III-2.2.2. Comment combler le manque de données

Selon la Commission Européenne, un procédé chimique est divisé en 5 étapes : approvisionnement en matières premières, synthèse, séparation et purification des produits, manutention et stockage, et, réduction des émissions [275]. Les informations détaillées sur les méthodes de production des produits chimiques sont difficilement accessibles au public. Les procédés sont souvent soumis au secret industriel protégeant ainsi le savoir-faire de l'entreprise. L'existence de brevets, de rapports et de livres techniques permet de connaître la stœchiométrie des réactions et les principales unités opérationnelles parfois accompagnées des conditions de réaction. Cependant, les demandes en énergie et en solvants ainsi que la génération de déchets et d'émissions sont rarement discutées. Pour compenser le manque de données, il est possible de

poser des hypothèses plausibles et justifiées qui conduisent à des estimations sur la consommation en matières premières, de solvant, d'énergie et sur les émissions liées à la production.

Estimations pour la production chimique:

Grâce aux travaux de Geisler et al. [276], des valeurs par défaut des principaux paramètres de procédés chimiques ont été déterminées à partir de la littérature, de collaboration avec des experts industriels, et par des méthodes heuristiques. Ces valeurs sont décrites dans le Tableau 11. Cette méthode n'est pas seule dans le domaine de l'ACV mais elle est la plus représentative d'un procédé unitaire de l'industrie chimique et est souvent citée dans les études de cas et dans les études de méthodologie [277–282].

Tableau 11: Principaux paramètres de procédés chimiques estimés par Geisler et al. [276]

Paramètre	Phase de la réaction	Milieu réactionnel	Type de solvant	Autre paramètre	Valeurs par défaut		Unité
					Meilleur des cas	Pire des cas	
Rendement				Pas de co-produits majoritaires	0,97 0,87	0,87 0,77	-
Taux de recyclage du solvant					0,95	0	-
Nombre de solvant par étape	Gazeuse	Aucun	Aucun		0	1	-
	Liquide	Organique	Organique*		1	2	-
		Aqueux	Eau		1	1	-
		Aqueux	Organique*		0	1	-
Masse totale d'un solvant par étape	Gazeuse	Aucune	Organique*		0	4	kg/kg _{produit}
		Aqueux	Eau		0	5	kg/kg _{produit}
	Liquide	Organique	Organique*		0,2	4	kg/kg _{produit}
		Aqueux	Eau		2	7	kg/kg _{produit}
		Aqueux	Organique*		0	4	kg/kg _{produit}
Facteur d'émission					10 ⁻⁷	0,001	-
Paramètres de réaction et manutention				Vapeur	1,2	7,7	kg/kg _{produit}
				Electricité	0,7	5,0	MJ/kg _{produit}
				Eau de refroidissement	70	730	kg/kg _{produit}
				Azote	0,06	0,4	N/m ² /kg _{produit}
Paramètres de recyclage des solvants				Vapeur	1,5	-	kg/kg _{produit}
				Electricité	0,2	-	MJ/kg _{produit}
				Eau de refroidissement	80	-	kg/kg _{produit}
				Azote	0,01	-	N/m ² /kg _{produit}

* Mélange équimolaire de toluène, d'acétone et de dichlorométhane

Toute production chimique se fait dans une infrastructure réglementée et adaptée au type de production. La base de donnéeecoinvent a développé un inventaire relatif au processus « *chemical plant* » qui comprend l'exploitation des terres causée par la construction (transformation et occupation), la phase opérationnelle, le démantèlement, les installations et les bâtiments [275]. Le processus « *chemical plant* » est basé sur une capacité de production de 50 000 tonnes par an pour une usine à durée de vie de 50 ans, de ce fait, la quantité de 4×10^{-10} unités par kilogramme de produit est une valeur standard.

La question de transport :

La modélisation des transports peut être optionnelle si sa contribution dans les résultats est négligeable. Cependant, il est recommandé de considérer toutes les étapes du cycle de vie pour améliorer la pertinence de l'ACV. Il est souvent indispensable de transporter des marchandises entre deux étapes de procédés que ce soit par voie aérienne, maritime, ferroviaire ou routière. Ecoinvent a créé un ensemble de données pour chacune des voies de transport avec une unité de référence d'un kilomètre par tonne. Lorsque le kilométrage n'est pas renseigné, une distance parcourue par un camion est présumée être de 100 km et de 200 à 600 km par transport ferroviaire [272].

Emissions liées au procédé unitaire :

Les émissions produites tout au long d'un procédé sont rarement mesurées par manque de moyens. Or si les installations ne sont pas correctement entretenues, des émissions vers l'air peuvent émaner lors du cycle de production. Lorsqu'aucune indication des émissions d'un procédé n'est donnée, il est nécessaire de procéder à une estimation. Hischier et al. [281] considère que 0,2% d'un composé chimique s'évapore lors de son utilisation. Cette valeur est supérieure à celles établies par Geisler et al. présentées précédemment dans le Tableau 11. Pour les substances qui ne porteraient pas préjudice à l'environnement (par exemple l'eau), ou qui ont une tension de vapeur faible (par exemple une huile végétale), aucune émission vers l'air n'est estimée lors de leur utilisation. Les émissions vers l'eau sont calculées en faisant la différence entre la masse initiale du composé et les émissions vers l'air, toujours selon Hischier et al. [281].

III-2.2.3. Allocation

En ACV, lorsqu'un système de production débouche sur plusieurs flux de produits, de matières et/ou d'énergies, les charges environnementales associées doivent être réparties de manière à représenter leur contribution respective aux impacts environnementaux. La norme ISO 14044 [6] définit la procédure d'allocation selon les lignes directrices suivantes :

- Dans la mesure du possible, l'allocation devrait être évitée de deux façons : (1) en divisant le procédé unitaire en deux ou plusieurs sous-procédés, ou, (2) en élargissant les frontières du système étudié afin d'inclure le système intrinsèque au(x) co-produit(s). Cette méthode est appelée « substitution ».

- Lorsque l'allocation ne peut pas être évitée, les flux entrants et sortants du système doivent être fractionnés entre les différents produits d'une manière qui reflète les relations physiques sous-jacentes entre eux.

- Dans le cas où la relation physique n'est ni établie ni utilisée comme base d'allocation, les flux entrants et sortants devraient être répartis entre les produits d'une manière qui reflète d'autres relations entre eux. Par exemple, les flux entrants et sortants peuvent être répartis entre co-produits, au prorata de leur valeur économique.

Les méthodes d'allocation basées sur le prorata sont décrites plus en détails le Tableau 12. La charge environnementale d'un produit issu d'un système multi-fonctionnel est calculée par rapport à l'allocation du produit.

Exemple : un procédé X donne un produit A et son co-produit B avec un ratio massique de 1kg de B pour 2 kg de A. L'allocation massique de A serait de 67% et celle de B serait de 33% (voir méthode dans le Tableau 12). Si le procédé X a un potentiel de réchauffement climatique global de 100 kg CO₂ eq., alors les charges environnementales sur le réchauffement climatique de A et B seraient de 67 et 33 kg CO₂ eq., respectivement.

L'ISO 14044 préconise d'effectuer une analyse de sensibilité lorsque plusieurs méthodes d'allocation sont applicables. Ce type d'analyse permet d'illustrer les conséquences de l'approche choisie.

Tableau 12: Description des méthodes d'allocation dans le cas d'un procédé multi-fonctionnel

Méthode d'allocation	Description
Prorata massique	L'allocation massique d'un produit, $\%mas$, est déterminée à partir des masses valorisées des produits et co-produits générés : $\%mas = m_p / (m_{CP} + m_p)$ où m_p est la masse du produit et m_{CP} la masse du co-produit. L'allocation massique peut être utilisée quand le ratio massique entre un produit et son co-produit est influençable par les masses des flux entrants.
Prorata volumique	L'allocation volumique d'un produit, $\%vol$, repose sur le même principe que l'allocation massique, mais avec des ratios volumiques et non massiques.
Prorata énergétique	L'allocation énergétique d'un produit, $\%E$, est déterminée à partir du contenu énergétique des produits et co-produits. Le contenu énergétique est pris comme étant l'énergie de combustion. Si E_p est le contenu énergétique par kilogramme de produit et E_{CP} par kilogramme de co-produit, alors $\%E$ est donné par la relation : $\%E = m_p \times E_p / (m_p \times E_p + m_{CP} \times E_{CP})$
Prorata économique	L'allocation économique d'un produit, $\%eco$, est calculée en fonction des valeurs économiques des produits et co-produits. Les valeurs économiques sont soit les prix du marché du produit soit des estimations par rapport aux propriétés intrinsèques du produit, à ses fonctionnalités ou encore à un produit équivalent déjà côté. Si la valeur économique est P_p par kilogramme de produit et P_{CP} par kilogramme de co-produit, alors le pourcentage économique est donné par la relation : $\%eco = m_p \times P_p / (m_p \times P_p + m_{CP} \times P_{CP})$

III-2.3. Evaluation des impacts environnementaux potentiels

III-2.3.1. Les approches d'analyse d'impact

Les données collectées pour la création de l'inventaire permettent de procéder à l'évaluation des impacts environnementaux potentiels. Les données sont analysées en cinq étapes recommandées par la norme ISO 14044 [6].

- Classification :

Les substances de l'inventaire sont d'abord classées dans les catégories d'impacts, par exemple les NO_x sont classés dans les catégories « formation d'ozone », « acidification » et « eutrophisation ».

- Caractérisation :

Une fois les substances classées, elles sont « caractérisées ». La caractérisation reflète la contribution relative des substances aux impacts environnementaux. Une valeur d'impact environnemental est alors obtenue à partir de l'équation suivante : $I = \sum_S (C_S \times M_S)$ où I est l'impact potentiel, C_S le facteur d'impact de la substance S pour l'impact I , M_S la quantité de la substance S ramenée à l'unité fonctionnelle, et, S le nombre de substances de l'inventaire qui contribuent à l'impact I . Cette méthode permet d'obtenir une valeur d'impact brute avec une unité propre à chaque impact, par exemple le potentiel d'acidification est exprimé en $kg SO_2 eq.$.

- Normalisation :

Il n'est pas possible de comparer les impacts environnementaux entre eux sur la base de leur unité respective. Pour savoir dans quelle(s) catégorie(s) d'impact(s) un système est le plus nuisible, il est nécessaire de procéder à une « normalisation ». L'impact quantifié est alors comparé à une certaine valeur de référence, par exemple l'impact environnemental annuel moyen d'un citoyen européen.

- Pondération :

La normalisation peut être complétée par la pondération qui attribue un coefficient à chacun des impacts pour donner une valeur d'impact en points, par l'équation suivante : $I_p = C_p \times I$ où I_p est l'impact pondéré, C_p le coefficient de pondération et I l'impact quantifié par la caractérisation. Le coefficient de pondération est une valeur arbitraire fixée par des experts et les règles de pondération ne sont pas universellement reconnues. Par conséquent l'étape de pondération peut être subjective et ne permet que la divulgation des résultats sur une base comparative de systèmes.

- Score :

Il est possible d'utiliser les impacts pondérés comme aide à la décision. Pour cela, les impacts sont agrégés et deviennent un score selon la formule suivante : $S = \sum_n I_{p,n}$ où S est le score, $I_{p,n}$ l'impact pondéré et n le nombre d'impacts. Tout comme la pondération, le calcul d'un score d'impact est accompagné d'incertitude et de subjectivité [269], [283].

III-2.3.2. Les méthodes d'analyse d'impacts

Les méthodes de calcul sont constituées d'un ensemble d'impacts qui illustre la totalité des effets d'un système sur l'environnement. Elles bénéficient généralement des mêmes principes de calcul mais les études permettant de déterminer les facteurs de caractérisation des impacts peuvent différer. En effet, les mécanismes environnementaux sont complexes à simuler et les modèles peuvent varier en fonction de la zone géographique étudiée, des calculs de prédiction du devenir des substances dans l'environnement. Des exemples de méthodes de calcul sont décrits succinctement dans le Tableau 13.

Tableau 13: Description de quelques méthodes de calcul fréquemment utilisées en ACV

Méthodes	Catégories d'impact	Spécificités	Zones géographiques des impacts locaux/régionaux	Développeurs
CML (toutes versions confondues)	<i>Midpoint</i>	Couvre aussi bien les impacts causés par les flux entrants (consommation des ressources, etc) que par les flux sortants (effet de serre, etc), en tout 10 catégories d'impact	Europe de l'ouest et monde entier	Centre des sciences environnementales de l'Université de Leiden [284][285]
EDIP 1997 et 2003	<i>Midpoint</i>	19 indicateurs de caractérisation (impacts) pour la version 2003, 16 pour la version 1997	Europe	l'Agence de Protection de l'Environnement Danoise [286]
Eco-Indicator 99	<i>Endpoint</i>	Couvre les dommages sur la santé humaine, la qualité des écosystèmes et les ressources	Europe	Pré Consultants [287]
IMPACT 2002+	<i>Midpoint / Endpoint</i>	14 catégories <i>midpoint</i> et 4 catégories <i>endpoint</i> . La méthode est basée sur Eco-Indicator 99 et CML 2002, mais intègre des sous-catégories de toxicité humaine et d'écotoxicité.	Europe	Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne (EPFL) [288]
ReCiPe	<i>Midpoint / Endpoint</i>	18 catégories <i>midpoint</i> et 3 catégories <i>endpoint</i>	Europe	Développée à partir de CML et Eco-Indicator [289]
TRACI 2.0	<i>Midpoint</i>	Couvre les impacts causés par les flux sortants (effet de serre, etc) avec un accent sur la santé humaine (effets cancérigènes et non cancérigènes) et par les flux entrants (consommation des ressources, des terres et de l'eau)	Etats-Unis	U.S. EPA (<i>Environmental Protection Agency</i>) [290]
IMPACT World +	<i>Midpoint / Endpoint</i>	10 catégories <i>midpoint</i> et certaines sous-catégories, et, 3 catégories <i>endpoint</i> et 2 autres optionnelles	Monde	Majoritairement développée à partir de IMPACT 2002+ et EDIP [291]

III-2.4. Interprétation

L'interprétation est la dernière étape d'une ACV. Cette phase inclut :

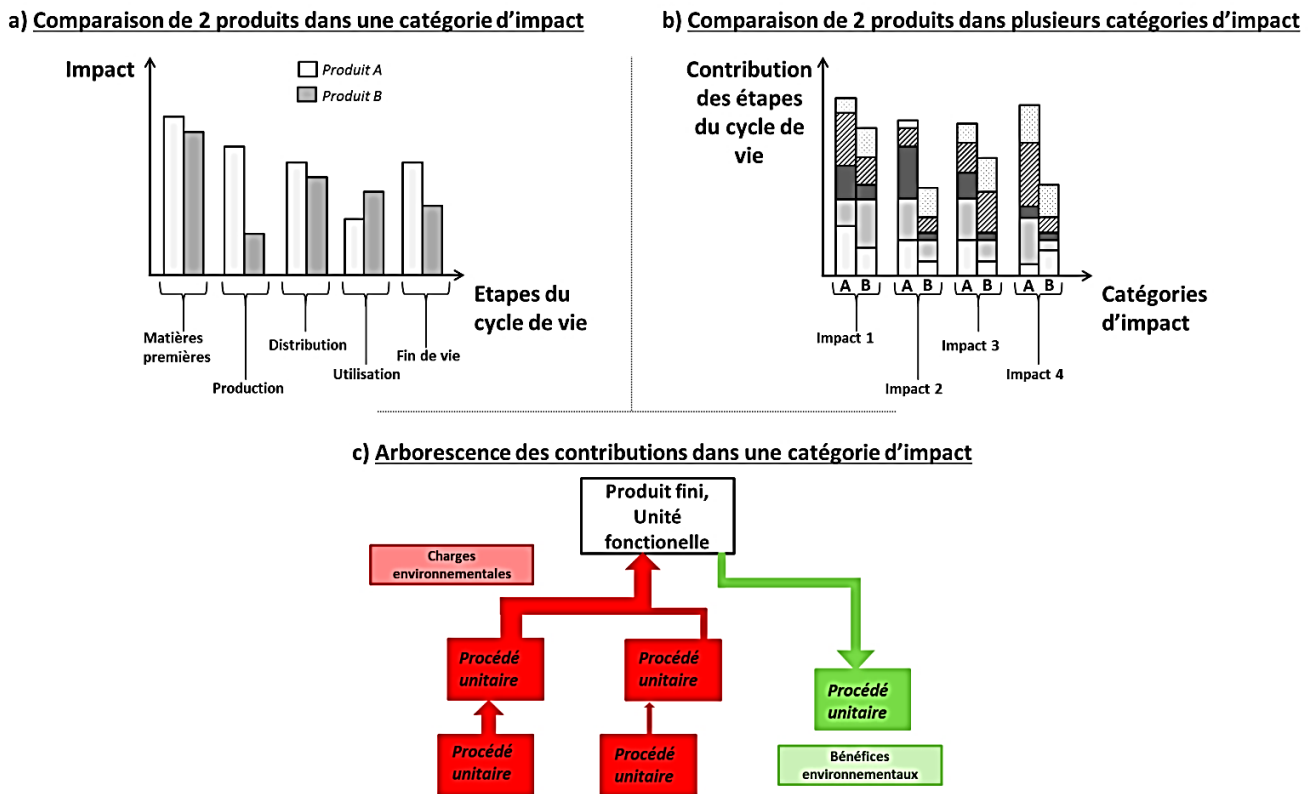
- L'analyse des résultats : identification des problèmes et/ou bénéfices environnementaux émanant du système étudié.
- L'évaluation de la qualité de l'étude : exhaustivité, sensibilité et cohérence.
- Le dégagement d'une conclusion et des limitations.
- Les recommandations.

En somme, l'interprétation comprend la recherche d'améliorations et peut conduire à modifier les étapes précédentes lorsque le but de l'étude n'est pas atteint.

III-2.5. Formats typiques des résultats d'ACV

L'ACV peut être appliquée à la fois dans le secteur public et le secteur privé. Dans le secteur public, une étude ACV est destinée à orienter des prises de décisions réglementaires et à faire connaître le domaine de l'évaluation environnementale. Quant au secteur privé, il a recours à l'ACV dans le but de minimiser ses impacts environnementaux que ce soit par motivation personnelle ou par respect des normes, d'orienter des choix de conception, et, d'assurer son positionnement concurrentiel. Lorsque les résultats d'ACV sont amenés à être validés puis divulgués, il existe différentes manières de les mettre en forme. La Figure 49a et Figure 49b présentent les résultats sous forme d'histogrammes soit pour une seule catégorie d'impact soit pour plusieurs. Une évaluation comparative sur plusieurs impacts permet de soulever les éventuels problèmes de transfert d'impact. Par exemple, si le produit A contribuait peu au réchauffement climatique mais énormément à l'exploitation des ressources naturelles alors il y aurait une émergence d'un compromis entre ces deux catégories d'impact. La Figure 49c représente une arborescence des contributions des différents procédés unitaires et de leurs sous-unités qui conduisent au produit fini. Cette arborescence permet d'identifier facilement les flux de grande influence dans tout le système étudié.

Figure 49: Illustration de 3 options de présentation des résultats en ACV



III-3. Les limites de l'ACV

Tout au long d'une étude ACV, des choix doivent être faits vis-à-vis des frontières du système, des données collectées et de la méthode de calcul. Chaque étape de l'ACV amène donc avec elle des incertitudes et des limites. Parmi les points critiqués, les suivants sont les plus récurrents concernant la méthodologie, les données et l'utilisation de l'ACV [283][292] :

Méthodologie :

- Les résultats dépendent de la zone géographique des données collectées. Par exemple, le choix du mix énergétique, qui varie d'un pays à un autre, influe grandement les résultats d'une ACV [293].
- Les hypothèses et les estimations faites dans l'inventaire des données se répercutent sur les résultats, d'où un besoin de transparence et de justifications de ces choix.
- Les impacts calculés sont qualifiés d'impacts potentiels et non pas d'impacts réels. De plus, il y a un risque de double comptage pour les substances contribuant à plusieurs catégories d'impact.

Données :

- L'accessibilité des données est limitée voire impossible (protection industrielle).
- Les données collectées sont parfois incomplètes et manquent de représentativité.
- La qualité des données collectées peut être obsolète (données erronées, approximation de valeurs, etc).

Utilisation de l'ACV :

- Utilisé dans le développement d'un produit, l'ACV requiert une grande quantité de données et de ressources
- Seuls les experts en ACV peuvent fournir ou interpréter une ACV valide.
- L'outil ACV peut être fastidieux, difficile et coûteux.

Cette liste des limites n'est pas exhaustive mais montre bien qu'une étude ACV se doit d'être transparente et que tous les choix faits par le praticien doivent être justifiés et cohérents.

III-4. L'analyse du cycle de vie au profit de la chimie verte

En s'inscrivant dans une démarche d'écoconception, on peut se prévenir des changements décidés tardivement qui entraîneraient des contraintes économiques, stratégiques, temporelles,

qualitatives et techniques. Elle peut alors servir de moteur à l'innovation et à la valorisation. Dans le cadre de ces travaux de thèse, l'ACV est utilisée comme un outil environnemental métrique servant à accompagner la synthèse de matériaux à partir de biomasse. L'idée générale est donc de produire un matériau en s'appuyant sur une stratégie de chimie respectueuse de l'environnement, communément appelée chimie verte.

Dans les années 1990, la chimie verte est devenue un concept utilisé par l'agence américaine de protection de l'environnement, plus communément appelée EPA (*Environmental Protection Agency*). La chimie verte est définie comme l'élaboration de produits et de procédés chimiques qui induit la réduction ou l'élimination de substances nocives. Cette définition s'appuie sur 12 principes établis par Paul Anastas et John Warner [3]. Ces 12 principes couvrent un vaste ensemble d'enjeux environnementaux et sont présentés dans le Tableau 14. Même s'ils sont décrits individuellement, certains des 12 principes de la chimie verte ont des similitudes ou des finalités communes.

Tableau 14: Récapitulatif des 12 principes de chimie verte [3]

	Idée générale	Description brève
1	Prévention de la pollution	Ce principe préconise les moyens d'éviter la production de déchets plutôt que le traitement des déchets après leur génération.
2	Economie d'atomes	Les méthodes de synthèse doivent maximiser l'utilisation des atomes dans la molécule finale. Dans cette approche les problèmes de séparation et de purification sont limités.
3	Synthèses moins dangereuses	Lors d'une synthèse, il est recommandé d'utiliser et de générer des substances ayant une toxicité faible ou inexistante envers l'Homme et l'environnement.
4	Produits chimiques plus sûrs	Ce principe a pour but la conception de molécules plus sélectives répondant aux besoins tout en minimisant sa toxicité.
5	Des solvants et des auxiliaires plus sécuritaires	L'utilisation de substances auxiliaires, par exemple les agents de séparation, devrait être dispensable au possible et inerte si elles sont employées.
6	Amélioration du rendement énergétique	La demande énergétique d'un procédé chimique devrait être déterminée et évaluée d'un point de vue environnemental. L'objectif de ce principe est de minimiser cette demande en énergie en jouant sur les différents paramètres du procédé (température, durée, etc).
7	Utilisation de ressources renouvelables	L'utilisation de ressources renouvelables devrait être préférée aux non renouvelables lorsque les moyens techniques et économiques le permettent.
8	Réduction de la quantité de produits dérivés	Les produits dérivés font surtout référence aux intermédiaires de synthèse qui engendrent la consommation de solvants et des déchets.
9	Catalyse	Ce principe préconise l'utilisation des procédés catalytiques de préférence aux procédés stœchiométriques avec la recherche de nouveaux réactifs plus efficaces et minimisant les risques en terme de manipulation et de toxicité.
10	Conception de substances dégradables	Les produits chimiques devraient être conçus en sorte que sa dégradation finale dans des conditions naturelles se fasse sans incidence sur l'environnement.
11	Analyse en temps réel de la lutte contre la pollution	Des méthodes analytiques devraient être mises en place afin de permettre en temps réel un suivi de procédé pour prévenir la pollution.
12	Chimie essentiellement sécuritaire pour la prévention des accidents	Le choix de la nature et de la forme (liquide, solide, gaz) devrait être fait de manière à prévenir les accidents, explosions, incendies et émissions de composés dangereux.

III-4.1. La complémentarité entre les principes de chimie verte

Le principe 1 vise à éviter la génération de pollutions qui sont souvent causées par la production de déchets. Ces déchets sont généralement des solvants non recyclés, qui causent aussi des pollutions par évaporation et fuites, des co-produits non traités et d'autres déchets auxiliaires. Les pollutions peuvent donc être prévenues en favorisant l'économie d'atomes (principe 2), en réduisant ou en évitant la consommation de solvants et d'auxiliaires (principe 5). Cette amélioration est possible via une optimisation des étapes de synthèse, c'est-à-dire en diminuant le nombre de produits intermédiaires (obtenus après des étapes de protection/déprotection, etc), comme préconisé par le principe 8, le nombre d'étapes et leur durée. Une des techniques envisageables est la catalyse (principe 9). La catalyse permet l'accélération ou la réorientation de la cinétique d'une réaction au moyen d'un catalyseur, et, peut améliorer la sélectivité de la réaction (principe 4). En procédant ainsi, la demande en énergie d'une synthèse ou d'un procédé serait amoindrie, respectant par conséquent le principe 6.

La sûreté des produits et des synthèses chimiques est un domaine aussi mentionné par les 12 principes de chimie verte. Pour qu'un produit chimique soit catégorisé comme non dangereux (principe 4), il doit être non toxique et biodégradable au possible (principe 10). La sûreté passe de même par l'aspect sécuritaire d'un procédé ou d'une synthèse. Le parti pris des conditions de synthèse dites douces (principe 3) permet de s'aligner sur le principe 12. De plus, l'analyse en temps réel suggéré par le principe 11 ajoute une autre dimension sécuritaire.

Le principe 7 qui recommande l'utilisation de ressources renouvelables n'a pas été lié à un autre principe de chimie verte ici. La raison est le manque de recul par rapport à cette pratique qui est plutôt récente. Il faut être prudent avec les termes « renouvelable », « naturel » et « biomasse » car ils ne veulent pas forcément dire non toxique et non polluant.

III-4.2. Aspect métrique des principes de chimie verte

Même si les principes de la chimie verte ont un aspect philosophique, il n'en existe pas moins des méthodes permettant de quantifier l'aspect « vert » d'un produit ou d'un procédé. Les méthodes les plus connues sont l'efficacité atomique, l'efficacité carbone, le facteur environnemental (E-facteur), et le rendement massique effectif.

Efficacité atomique [294]:

Elle est calculée en multipliant le rendement de la réaction par l'économie d'atomes. L'économie d'atomes (EA) est définie par ce qu'il reste « atomiquement » des réactifs dans le

produit final, selon l'équation : $EA = \frac{\text{masse moléculaire du produit}}{\text{masse moléculaire des réactifs}} \times 100$. Cette méthode applicable à toutes les réactions chimiques mais ne prend en compte les solvants et les réactifs en excès. Elle est néanmoins représentative du principe 2 de chimie verte.

Efficacité carbone [295]:

Elle a été développée par GlaxoSmithKline (GSK) pour l'industrie pharmaceutique et repose sur le squelette carboné des espèces mises en jeu. L'efficacité carbone (EC) est calculée par l'équation : $EC = \frac{\text{masse de carbone du produit}}{\text{masse de carbone des réactifs}}$. Cette méthode est une première approche vers une quantification du potentiel de réchauffement climatique de la réaction.

E-facteur [296]:

Le E-facteur est défini par le rapport de la masse de déchets par la masse de produit. Il permet de mettre en relief les déchets produits dans un procédé et répond ainsi aux principes 1 et 8 de la chimie verte. A titre d'exemple le domaine pharmaceutique a un E-facteur de cent à mille fois plus grand que la pétrochimie car la synthèse de médicament requiert plusieurs étapes de purification.

Rendement massique effectif [297]:

Le rendement massique effectif (RME) est calculé par l'équation : $RME = \frac{\text{masse du produit}}{\text{masse de réactifs dangereux}} \times 100$. La difficulté de cette méthode réside dans la définition d'une substance dangereuse, c'est-à-dire quels en sont les critères associés et quels niveaux de toxicité sont considérés. Cette méthode répond aux principes 3 et 5.

Bien que les méthodes d'évaluation présentées ci-dessus rendent possible la quantification des principes de chimie verte, elles omettent le paramètre énergétique, renouvelable et sécuritaire des réactions chimiques. Dans le milieu industriel, elles ne suffiraient pas à définir le caractère durable d'un procédé dans sa totalité [298].

III-4.3. La quantification des principes de chimie verte par l'analyse du cycle de vie

Les 12 principes de la chimie verte sont des éléments de départ pour définir une stratégie d'amélioration environnementale mais certains principes peuvent devenir contradictoires [299]. L'intégration de l'ACV lors d'une démarche en chimie verte permet d'évaluer les performances environnementales de manière globale et détaillée. Des conséquences inattendues sur l'environnement peuvent alors émerger d'une ACV. En effet, l'utilisation d'une forme

alternative d'énergie ne résulterait pas automatiquement en un procédé plus « vert », la production de liquides ioniques serait une source d'impacts non négligeable malgré l'efficacité chimique de ces solvants [300], et, les réactions catalytiques sont plus ou moins « vertes » en fonction du type de catalyseur employé [301].

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit s'inspirent d'une thèse effectuée précédemment au sein de l'ISM et discutant de polyECs issus de liqueur noire émulsifiée par l'huile de ricin. La question des bénéfices environnementaux des huiles végétales est donc discutée ci-dessous et sera soulevée dans le chapitre 2.

Cas des huiles végétales en ACV:

Le principe 7 en chimie verte vise l'utilisation de ressources renouvelables telles que les huiles végétales, en remplacement de produits ou de techniques pétrochimiques. Il existe plusieurs variétés d'huiles végétales qui diffèrent selon leur origine, leur nature, leur mode de production et d'extraction. Markevich et al. [302] ont notamment montré que le remplacement d'hydrocarbures par des huiles végétales (palme, soja et colza), pour la production d'hydrogène par vapocraquage, serait bénéfique pour l'environnement. Cependant, l'huile de colza contribue deux fois plus au réchauffement climatique que l'huile de soja. A masse égale, une cire à base d'huile de colza s'est aussi montrée plus impactante qu'un vernis pour le revêtement du bois [303]. Cependant, les performances et la durabilité de la cire végétale étant meilleures que celles du vernis, ses impacts sont plus faibles à unité fonctionnelle égale. La même observation a été faite par Miller et al. [304] lors de leur ACV comparative entre deux lubrifiants de roulage, un à base d'huile de soja et l'autre à base d'une huile minérale. L'utilisation d'huiles végétales permettent de réduire considérablement le potentiel de réchauffement climatique d'un système mais au détriment d'autres impacts environnementaux (eutrophisation, toxicité humaine, etc), causés par le mode de production et d'extraction. Ce compromis a été constaté par Uihlein et al. [305] et par l'EMPA, dans leur étude sur les biocarburants à partir d'huiles végétales [306]. Ils ont conclu qu'il était difficile de tirer une décision claire concernant les bénéfices environnementaux des huiles végétales.

Projet de recherche

Les matériaux multiporeux représentent une nouvelle catégorie de matériaux innovante alliant différentes propriétés fournies par la structure poreuse et la composition chimique des parois. Une des techniques novatrices de préparation est la carbonisation de polymères macroporeux. La polymérisation d'émulsions concentrées suivi d'une étape de carbonisation offre la possibilité de préparer des carbones multiporeux. En effet, la carbonisation permet de générer de la microporosité et de la mésoporosité qui viennent compléter la macroporosité déjà présente dans le matériau. Nous nous proposons d'adapter cette technique à la valorisation de la liqueur noire industrielle car ce coproduit papetier contient des biopolymères à fort taux en carbone facilement réticulables.

En s'appuyant sur les études citées dans ce chapitre, ces travaux de thèse ont pour premier objectif de préparer des émulsions directes de liqueur noire. En effet, la polymérisation/réticulation des fragments de biopolymères contenus dans la liqueur noire dans un milieu émulsionné est un challenge intéressant dans la préparation de polyECs. Le milieu alcalin dans lequel ces polymères cohabitent rend la liqueur noire adaptée à la chimie des polyEC-directs, qui sont moins développés que les polyEC-inverses. La conversion des polymères macroporeux en carbones multiporeux est une voie de recherche récente et intéressante pour ce projet de recherche. La valorisation de la liqueur noire rentre dans une démarche de chimie respectueuse de l'environnement. Afin de conserver cet aspect, il est important que le procédé de fabrication ait peu d'impact sur l'environnement. Il est possible d'éco-concevoir un procédé en s'aidant de l'ACV. L'ACV offre la possibilité d'analyser de nombreux paramètres en une seule étude, permettant ainsi une appréciation des améliorations possibles d'un procédé avant sa maturation. Pour la recherche appliquée dans le secteur public, l'ACV peut aider à l'insertion de nouvelles technologies en intégrant un aspect environnemental. C'est pourquoi, dans ces travaux de thèse, l'ACV est employée afin d'obtenir des pistes stratégiques sur la préparation de polyECs et carboECs à partir de liqueur noire.

La première stratégie visera les choix de formulation pour la synthèse des polyECs. Après validation de la faisabilité d'un point de vue chimique, les formulations validées seront évaluées par l'ACV afin d'exploiter la meilleure option d'un point de vue environnemental. La deuxième stratégie portera sur la comparaison des carboECs de liqueur noire avec son équivalent pétrochimique. Cette démarche permettra d'identifier les bénéfices et les charges environnementaux du procédé de fabrication développé au laboratoire, par rapport une voie classique pétrochimique.

CHAPITRE 2 :

**Utilisation de l'analyse du cycle de vie
comme outil d'éco-conception de polyECs
à partir de liqueur noire**

Préambule :

Le travail présenté dans ce chapitre concerne la préparation de polymères poreux à partir d'émulsions concentrées (polyECs) dont l'élément principal est la liqueur noire Kraft. La chimie des polyECs prend en considération plusieurs paramètres qui entrent en jeu dans la stabilisation des émulsions. Le premier objectif de ces travaux de thèse est donc d'étudier les formulations permettant d'obtenir des émulsions concentrées stables à partir de la liqueur noire. Les points clés de cette démarche de recherche sont le mécanisme de réticulation des biopolymères présents dans la liqueur noire, et l'influence de la phase dispersée et celle de l'agent émulsifiant. Les polyECs obtenus à partir des émulsions étudiées seront exploités selon leur morphologie et leur porosité. Dans le chapitre précédent, la notion d'écoconception a été discutée et sera mise en œuvre ici. Par le biais de la méthode d'analyse du cycle de vie (ACV), le procédé de fabrication à l'échelle du laboratoire sera évalué d'un point de vue environnemental. Cette démarche a pour but d'identifier les paramètres ayant une incidence importante sur l'environnement. La seconde partie de ce chapitre sera donc dédiée à l'évaluation environnementale des formulations retenues à l'ACV.

I- FORMULATION D'EMULSIONS DE LIQUEUR NOIRE

Le choix des différents constituants de l'émulsion, ainsi que de leurs proportions relatives est déterminant du point de vue de la stabilité des émulsions. La formulation d'une émulsion est l'étape initiale dans la préparation des polyECs.

I-1. Etude de la réticulation de la liqueur noire

I-1.1. Choix de l'agent réticulant

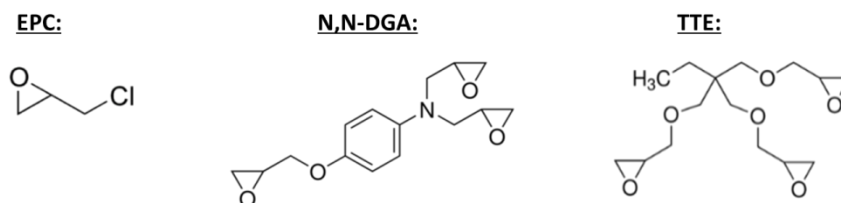
Le choix de l'agent réticulant repose sur l'optimisation du taux utilisé pour réticuler efficacement la liqueur noire. L'efficacité de la réticulation est décisive les tenues mécaniques des polyECs. En effet, un matériau partiellement réticulé peut être friable.

Trois molécules polyfonctionnelles, comportant des fonctions pouvant réagir avec les fonctions hydroxyles des biopolymères présents dans la liqueur noire, ont été envisagées (Figure 50):

- L'épichlorhydrine (EPC) : elle a précédemment prouvé son efficacité en tant qu'agent réticulant de la liqueur noire (voir chapitre 1A, section IV-2.).
- Le N,N-diglycidyl-4-glycidyl-oxyaniline (N,N-DGA) : il a été employé comme agent réticulant pour la préparation de polymères cationiques [307].

- Le 1-(2,3-époxypropoxy)-2,2-bis((2,3-époxypropoxy)méthyl)butane (*trimethylolpropane triglycidyl ether*, TTE) : il a aussi été choisi comme agent réticulant dans la conception de transistor à base de polymères [308].

Figure 50: Structures des agents réticulant



L'agent réticulant testé est ajouté à la liqueur noire (50 % m en matières sèches) à différentes concentrations (2 % m, 5 % m, 7 % m). La réticulation a été appréciée qualitativement après 48 h au vu de la solidification du mélange. Une gamme de température a été étudiée et est déclinée ainsi : 30 °C, 40 °C, 60 °C et 80 °C. La limite de la température de réticulation a été fixée à 80 °C car elle correspond au début de l'évaporation de l'eau présente dans la liqueur noire.

I-1.2. Résultats

Il s'est avéré que le montant minimum d'agent réticulant était de 7 % m pour réticuler la liqueur noire. La réaction de réticulation semble être thermo-dépendante car aucun agent réticulant n'est efficace à 30 °C, comme montré dans le Tableau 15.

Tableau 15: Etude qualitative de l'efficacité des agents réticulant en fonction de la température

Indice de réticulation : « + » = partielle ; « ++ » = totale ; « 0 » = nulle				
Réticulant	Températures de réticulation			
	30 °C	40 °C	60 °C	80 °C
EPC	0	0	++ (7 %m)	++ (7 %m)
N,N-DGA	0	0	0	0
TTE	0	0	0	+ (7 %m)

La réticulation de la liqueur noire semble être amorcée par toutes les molécules sauf le N,N-DGA. La présence du noyau aromatique dans sa structure le rend peu soluble dans la liqueur noire et ne peut donc réticuler les biopolymères. Le manque de solubilité a aussi été observé pour TTE. L'épichlorhydrine (EPC) joue le rôle d'agent réticulant si elle est présente à 7 % m dans la phase continue et si elle est soumise à une température de 60 °C. Il semblerait donc que seule l'EPC soit capable de réticuler les fragments de polymères présents dans la liqueur noire à basse température, grâce à sa solubilité en phase aqueuse et à la présence de l'atome de chlore qui améliore sa réactivité.

I-2. Etude de l'émulsification de la liqueur noire

I-2.1. Propriétés de la liqueur noire

La liqueur noire est considéré comme étant un fluide non-newtonien, c'est-à-dire que sa viscosité varie en fonction de la contrainte de cisaillement appliquée, ou du temps pendant lequel cette contrainte est appliquée [309]. La viscosité de la liqueur noire diminue avec un taux de cisaillement croissant, probablement à cause de l'effet de « démêlage » des fragments de lignine [310]. Par conséquent, la liqueur noire doit être émulsifiée avec un taux de cisaillement élevé et une pale d'agitation adaptée à la viscosité de la liqueur noire (voir section I-2.4.).

Lors de la préparation de liqueur noire à différentes concentrations en matières sèches, on a pu constater un gain en fluidité de la liqueur noire à des températures supérieures à 20 °C. La viscosité de la liqueur noire est donc thermo-dépendante, point important dans la préparation des émulsions.

D'autres caractéristiques générales de la liqueur noire sont disponibles dans le Tableau 16.

Tableau 16: Caractéristiques de la liqueur noire Kraft fournie par Smurfit Kappa [311]

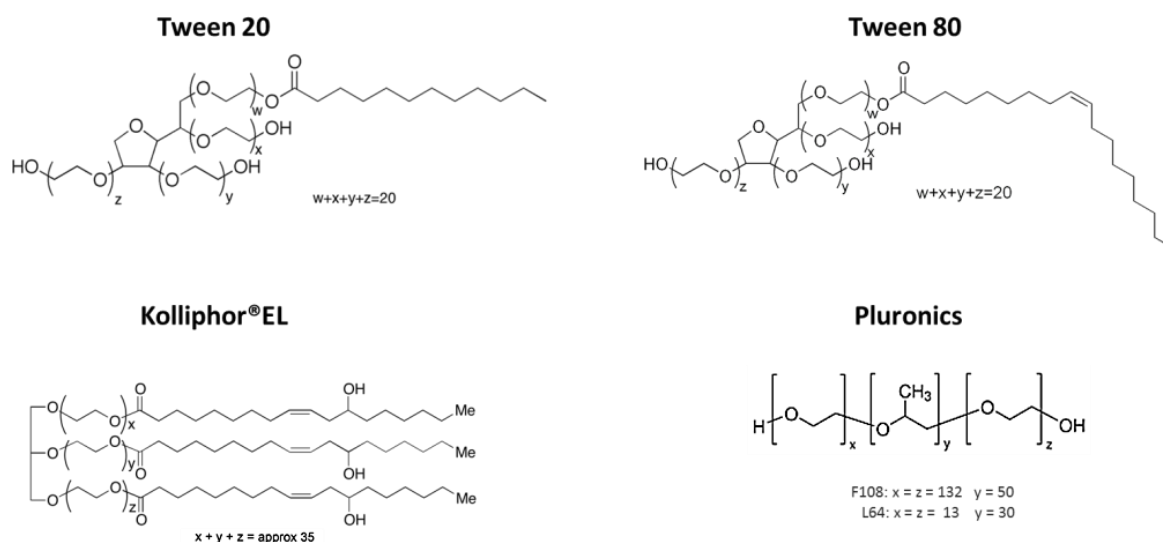
Taux de matières sèches (% m.)	Viscosité dynamique à 20 °C (mPa.s)	Densité (g/cm ³)	pH	Point d'ébullition (°C)
50	7000	1,3	14	105

I-2.2. Choix de l'agent émulsifiant

Pour stabiliser une émulsion H/E, il est nécessaire d'employer un émulsifiant hydrophile (HLB>8). Cependant, les interactions de l'émulsifiant envers les phases d'une émulsion changent en fonction de leur nature relative. Le type de phase dispersée (organique ou aqueuse) et le paramètre HLB de l'émulsifiant sont corrélés comme l'ont démontré Poulain et al. [312] et Chen et Ruckenstein [313] dans leurs travaux sur les émulsions H/E. Par conséquent, plusieurs formulations d'émulsions H/E concentrées ont été étudiées en faisant varier les quantités et les natures de l'émulsifiant et la phase dispersée.

Parmi la multitude d'agents émulsifiant commercialement disponibles, notre choix s'est porté sur les tensioactifs non ioniques nommés Kolliphor®EL (HLB=12-14), Tween 20 (HLB=17), Tween 80 (HLB=15), Pluronic F108 (HLB>24) et Pluronic L64 (12<HLB<18) car ils ont déjà efficacement stabilisé des mélanges complexes huile-dans-eau [125,314–316] (Figure 51).

Figure 51: Structure des agents émulsifiants



Les proportions de ces agents émulsifiants dans la phase continue ont été fixées à 4 % m, 6 % m, 8 % m, 10 % m, 12 % m, 17 % m. Seuls les pourcentages des fractions volumiques maximales conduisant à des émulsions stables seront présentés dans les résultats.

La stabilité d'une émulsion est jugée qualitativement en deux étapes expliquées dans la partie expérimentale.

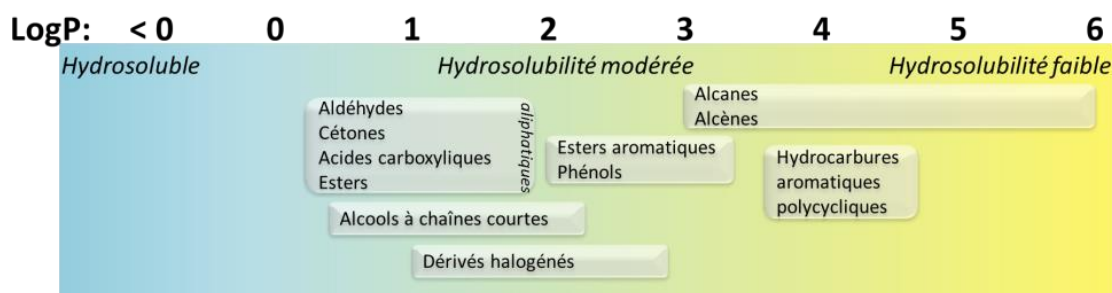
I-2.3. Choix de la phase dispersée

La sélection de la phase dispersée repose sur quatre critères majeurs :

- L'hydrosolubilité :

Pour assurer la stabilité de l'émulsion, la phase dispersée doit être la plus immiscible possible avec la liqueur noire. Parmi les indicateurs permettant d'appréhender les miscibilités mutuelles des deux phases, le coefficient de partage octanol/eau, appelé LogP, est considéré dans ces travaux de thèse. La différence de LogP entre deux solvants permet d'isoler la contribution des liaisons hydrogène du composé étudié. Le LogP de la liqueur n'est pas connu et serait difficile à déterminer à cause de la composition complexe de celle-ci. En revanche, les LogP des solvants à structure unique sont discutés dans la littérature ou peuvent être estimés par des logiciels de calculs tels que *OSIRIS Property Explorer* [317]. Une échelle d'hydrosolubilité a été établie à partir d'une étude étendue des LogP de plusieurs familles de composés [318] (Figure 52). Dans le cas d'émulsification de la liqueur noire, plus l'hydrosolubilité de la phase dispersée est faible (Figure 52, zone jaune) moins elle aura tendance à se dissoudre dans la phase continue.

Figure 52: Echelle du caractère hydrosoluble des composés chimiques en fonction du LogP



- La densité :

La différence de densité entre les deux phases d'une émulsion est un facteur de déstabilisation (chapitre 1A, section III-1.3.2.). Sachant que la densité de la liqueur noire à 50 %m en matières sèches est d'environ 1,3, la densité de la phase dispersée doit donc se rapprocher de cette valeur.

- La viscosité :

La viscosité est un paramètre important dans le domaine des émulsions. Elle a précédemment été montrée comme étant un facteur limitant de la fraction volumique d'une émulsion concentrée [313]. La liqueur noire à 50 %m en matières sèches possède une viscosité élevée de 7000 mPa.s. La viscosité de la phase dispersée doit donc être la plus éloignée possible de cette valeur.

- Le point d'ébullition :

La réticulation de la liqueur noire se fait idéalement à une température inférieure à 80 °C. Si la phase dispersée a un point d'ébullition inférieure ou égale à cette valeur, alors elle s'évaporerait avant la réticulation complète de l'émulsion risquant ainsi d'altérer la structure poreuse du polyEC.

Parmi le vaste choix de solvants commercialement disponibles, bon marché et pouvant répondre aux critères décrits au-dessus, une sélection de phases dispersées potentielles est présentée dans le Tableau 17. Aucun solvant n'ayant pu répondre à tous critères, des compromis ont donc été faits.

Tableau 17: Description des phases dispersées étudiées

Phases dispersées	Densité à 20 °C	Viscosité (η) à 20°C (mPa.s)	Log P	Point d'ébullition (°C)
Huile de ricin	0,96	950	>10	313
1,2-dichloroéthane	1,24	0,74	1,52	84
Huile de térébenthine	0,86	1,32	3,16	150-180
Toluène	0,87	0,59	2,49	110
Carbonate de 1,2-butylène	1,14	3,15	1,31	250
Benzoate de benzyle	1,11	8,29	3,97	324
α,α,α -trifluorotoluène	1,18	0,55	2,79	103
Octadécane	0,78	0,72	10,32	317

I-2.4. Choix de la méthode d'émulsification en fonction de la phase dispersée

Dans le chapitre 1A (section III-1.1.), différentes techniques d'émulsification ont été présentées. Elles permettent de fournir par cisaillement l'énergie nécessaire à la dispersion des gouttes dans la phase continue de l'émulsion.

La méthode classique d'émulsification à l'échelle du laboratoire est de mélanger les deux phases à l'aide d'une pale d'agitation. Les émulsions ont donc été réalisées dans un réacteur fermé à fond rond dans lequel l'agitation se fait par une tige munie d'une hélice. Plusieurs types d'hélices existent (voir chapitre 1A, section III-1.1.) mais une hélice transversale (Figure 53) est préférable dans le cas de la liqueur noire à cause de sa viscosité élevée. Le réacteur est relié à un pousse-seringue qui distribue progressivement la phase dispersée. Le pousse-seringue régule la vitesse d'insertion de la phase dispersée qui est déterminante dans la stabilité de l'émulsion et dans la dispersion des gouttes. A un débit d'addition trop élevé, les risques de crémage et d'inversion sont accentués. Le détail de l'étape d'émulsification de la liqueur noire est disponible dans la partie expérimentale. Les résultats d'émulsification sont reportés dans le Tableau 18.

Figure 53: Hélice transversale utilisée pour émulsifier la liqueur noire

Tableau 18: Méthode d'émulsification en fonction de la viscosité des phases dispersées

Phases dispersées	Viscosité (η) à 20 °C (cP)	Emulsificateur
Huile de ricin	950	Double pousse-seringue
1,2-dichloroéthane	0,74	Réacteur thermostaté
Huile de térébenthine	1,32	Réacteur thermostaté
Toluène	0,59	Réacteur thermostaté
Carbonate de 1,2-butylène	3,15	Réacteur thermostaté
Benzoate de benzyle	8,29	Réacteur thermostaté
α,α,α -trifluorotoluène	0,55	Réacteur thermostaté
Octadécane	0,72	Réacteur thermostaté

Dans le cas où la phase dispersée est très visqueuse ($\eta > 10$ mPa.s.), par exemple l'huile de ricin, l'émulsificateur double pousse-seringue élaboré au laboratoire a été utilisé (Tableau 18). Son principe consiste à faire passer l'émulsion dans un canal de quelques millimètres de diamètre par des mouvements de va-et-vient, dont la vitesse est contrôlée par un moteur. L'inconvénient de cette technique réside dans l'impossibilité de gérer le débit d'insertion de la phase dispersée. A moins d'arrêter l'émulsification durant la procédure, l'ajout de tous les composants de l'émulsion doit être fait simultanément, ce qui n'est pas sans risque d'inversion de l'émulsion (voir chapitre 1A, section III-2.3.).

I-2.5. Résultats

I-2.5.1. Etude de la fraction volumique maximale

L'objectif de cette étude est d'insérer le plus grand volume de phase dispersée possible car cela permet d'obtenir des matériaux plus poreux et interconnectés (voir chapitre 1A, section III-2.). Pour chaque solvant sélectionné, cinq agents émulsifiants ont été incorporés dans la liqueur noire à des concentrations allant de 4 à 17 %m. Les fractions volumiques ($\Phi_v = V_{phase\ dispersée} / V_{émulsion}$) maximales atteintes pour chaque phase dispersée sont présentées dans le Tableau 19. La fraction volumique maximale représente la concentration maximale à laquelle la stabilité de l'émulsion est assurée. La stabilité d'une émulsion est jugée qualitativement lors de l'émulsification, 24 h après l'émulsification, et après réticulation (voir partie expérimentale).

Tableau 19: Bilan des fractions volumiques maximales obtenues pour chaque phase dispersée en fonction de la nature de l'émulsifiant

Phases Dispersées	Emulsifiants									
	Kolliphor®EL		Tween 20		Tween 80		Pluronic F108		Pluronic L64	
	ϕ_v	%m	ϕ_v	%m	ϕ_v	%m	ϕ_v	%m	ϕ_v	%m
Huile de ricin	0,54	4	0,50	8	0,48	8	0,54	4	0,51	4
1,2-dichloroéthane	0,67	17	0,60	8	0,52	8	0,74	4	0,74	4
Huile de térébenthine	0,48	17	0,30	17	0,29	15	0,74	4	0,72	4
Toluène	0,43	10	0,35	10	0,20	12	0,50	4	0,46	4
Carbonate de 1,2-butylène	0,37	6	0,33	10	0,31	12	0,54	6	0,54	6
Benzoate de benzyle	0,26	10	0,44	10	0,42	12	0,45	4	0,45	4
α,α,α -trifluorotoluène	0,49	10	0,47	8	0,42	10	0,54	6	0,53	6
Octadécane	0,39	12	0,34	10	0,30	10	0,55	4	0,54	4

D'une manière générale, les fractions volumiques maximales atteintes varient d'un agent émulsifiant à un autre pour une même phase dispersée. Par exemple, le 1,2-dichloroéthane (DCE) a pu être inséré dans la phase continue à hauteur de 52 %v avec le Tween 80 et de 74 %v avec le Pluronic F108. En observant les fractions volumiques (ϕ_v) obtenues pour chaque solvant, il est possible de classer les agents émulsifiants en fonction de leur pouvoir émulsifiant et stabilisant pour les émulsions de liqueur noire : Tween 80 < Tween 20 < Kolliphor®EL < Pluronic L64 < Pluronic F108. Seul, le benzoate de benzyle ne répond pas à ce constat, car dans son cas le Kolliphor®EL est le moins efficace des agents émulsifiant. Les fractions volumiques maximales atteintes ne peuvent pas être corrélées avec le paramètre HLB des agents émulsifiants car ce dernier ne suit pas le même ordre de grandeur présenté au-dessus. Selon leur paramètre HLB, le classement des pouvoirs émulsifiants des tensioactifs étudiés pour une émulsion H/E est : Kolliphor®EL < Tween 80 < Pluronic L64 < Tween 20 < Pluronic F108. Théoriquement plus un émulsifiant a un HLB élevé, plus il va être en mesure de stabiliser des émulsions H/E. Il a été démontré ici qu'en fonction de la nature de la phase organique dispersée, cette théorie ne s'applique pas strictement.

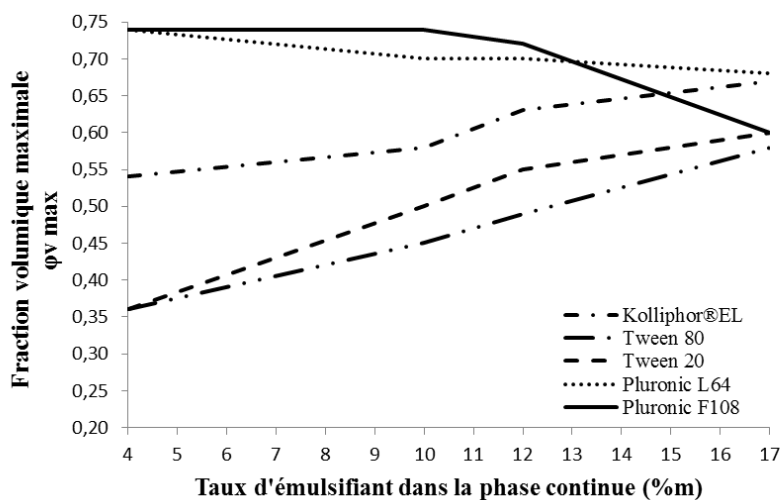
1-2.5.2. Influence de la concentration en agent émulsifiant

Les émulsions les plus concentrées ont été obtenues en utilisant le 1,2-dichloroéthane et l'huile de térébenthine (Tableau 19). Cependant, les émulsions de térébenthine commençaient à déphaser au bout de 24 h après l'émulsification, probablement à cause de sa faible densité (0,86) par rapport à celle de la liqueur noire (1,3). Par conséquent, le 1,2-dichloroéthane a été choisi

comme phase dispersée pour étudier l'influence de la concentration en agent émulsifiant sur la fraction volumique de l'émulsion de liqueur noire.

Des émulsions « 1,2-dichloroéthane/liqueur noire » ont été réalisées avec différentes concentrations en agent émulsifiant dans la phase continue. La Figure 54 montre l'évolution des fractions volumiques des émulsions « 1,2-dichloroéthane/liqueur noire » en fonction de la nature de l'agent émulsifiant et de sa concentration. Pour le Kolliphor®EL, le Tween 20 et le Tween 80, la concentration des émulsions croît avec la concentration de l'agent émulsifiant dans la phase continue. Le phénomène inverse est observé pour les agents émulsifiant à base de polymères triblocs de la gamme des Pluronic, car ils augmentent la viscosité de la liqueur noire empêchant ainsi l'insertion de 1,2-dichloroéthane en grande quantité dans la phase continue. Malgré cet inconvénient, le Pluronic F108 est le plus efficace pour obtenir des émulsions hautement concentrées.

Figure 54: Influence du taux d'émulsifiant sur la fraction volumique totale d'une émulsion 1,2-dichloroéthane /liqueur noire



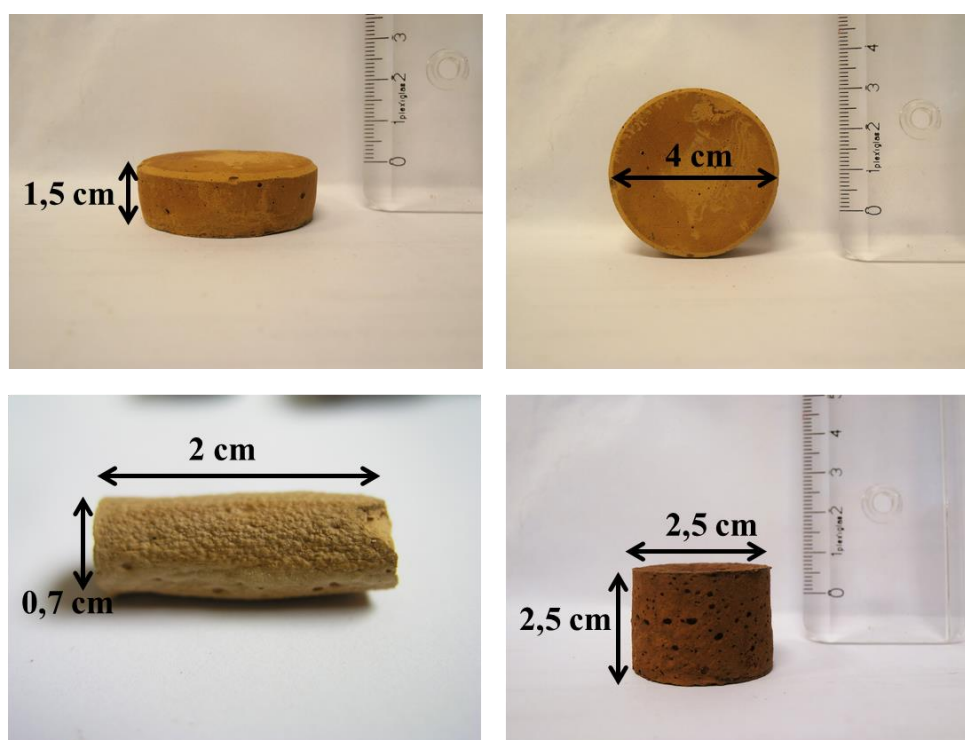
I-2.6. Conclusion

Afin d'obtenir des polyECs à partir de liqueur noire, celle-ci doit être dans un premier temps émulsifiée puis réticulée. Des tests de réticulation ont montré que l'épichlorhydrine reste le meilleur agent réticulant permettant d'obtenir une phase solide et robuste à partir de la liqueur noire. Quant à l'émulsification de la liqueur noire, elle a été étudiée selon la nature de la phase dispersée et l'agent émulsifiant. Toutes les phases dispersées étudiées ont permis d'obtenir des émulsions stables, quel que soit l'agent émulsifiant utilisé. On a pu montrer que la concentration de l'émulsion variait fortement d'un agent émulsifiant à un autre. Les fractions volumiques maximales ont été atteintes avec le Pluronic F108, il a donc été retenu dans la formulation des émulsions de liqueur noire dans la suite de ces travaux de thèse.

II- SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POLYECs DE LIQUEUR NOIRE

Les émulsions présentées dans le Tableau 19 dont l'agent émulsifiant est le Pluronic F108 ont été réticulées par l'épichlorhydrine (EPC) à 60 °C. Les phases dispersées ont été retirées de la matrice polymère par échange de solvant. Le solvant utilisé est un alcool hydrosoluble (méthanol, éthanol ou propanol) afin d'extraire à la fois la phase dispersée et l'eau qui est présente dans la matrice polymère. Après séchage les polyECs finaux se présentent sous forme de monolithes légers et robustes (Figure 55).

Figure 55: Monolithes de polyECs de dimensions variées

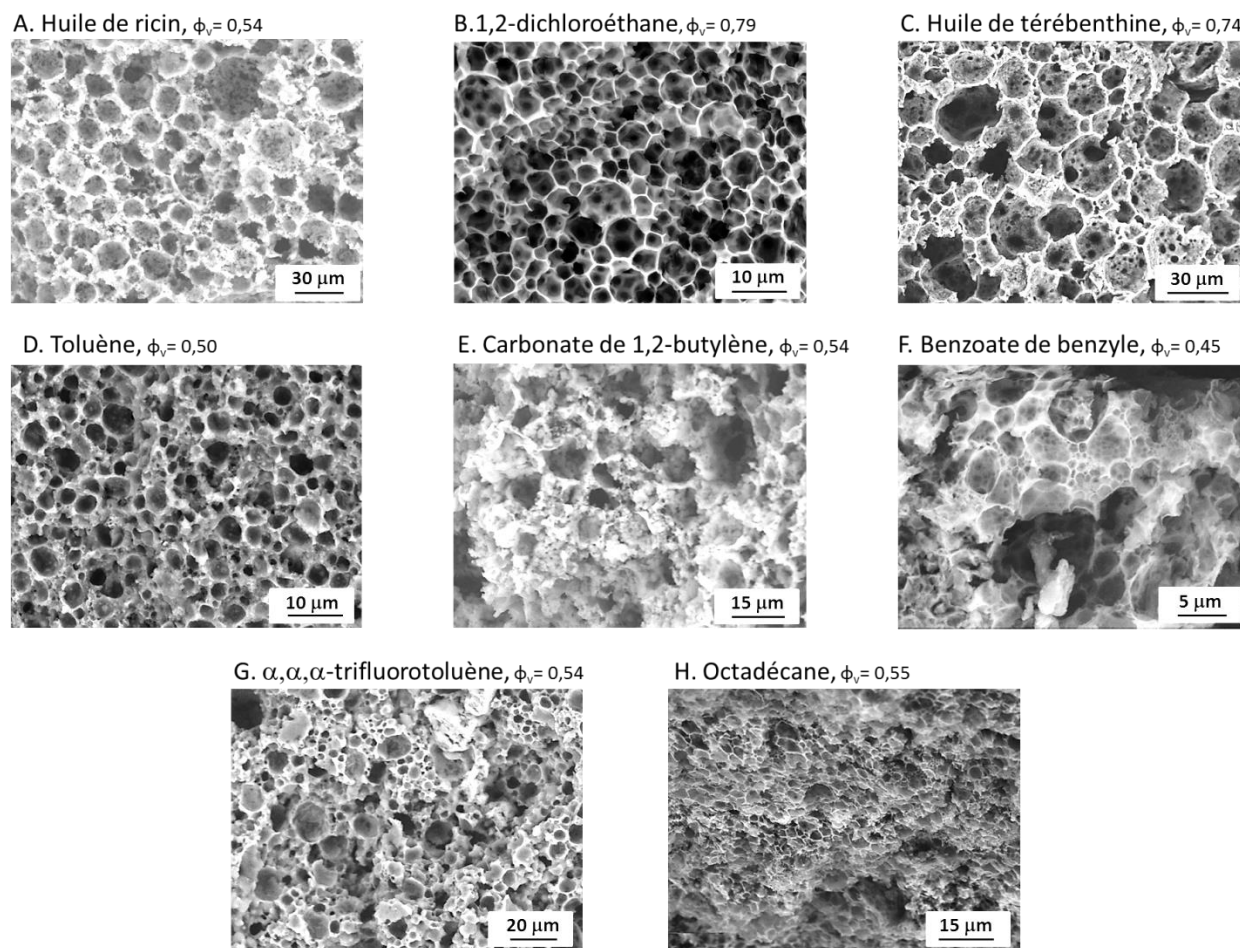


II-1. Influence de la nature de la phase dispersée sur la morphologie des polyECs

II-1.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Le but est d'étudier l'influence de la phase dispersée sur la morphologie des matériaux finaux. Les morphologies des polyECs secs ont été observées au microscope optique à balayage (MEB) (voir partie expérimentale) et sont présentées dans la Figure 56.

Figure 56: Clichés MEB de la morphologie des polyECs en fonction de la nature de la phase dispersée



Comme le montre la Figure 56, les morphologies des polyECs, impliquant le carbonate de 1,2-butylène (E), le benzoate de benzyle (F) et l'octadécane (H), ne correspondent pas à la morphologie standard, dite microcellulaire, des polyECs (poly(styrène-co-divinylbenzène)). Lorsqu'une émulsion commence à se déstabiliser, les gouttes perdent leur géométrie sphérique et régulière. Par conséquent, si l'émulsion se déstabilise durant la polymérisation de la phase continue, la structure du polyEC sec ne sera pas microcellulaire. Les polyECs E, F et H montrent donc des signes de déstabilisation des émulsions précurseurs lors de la réticulation. Le manque de stabilité des émulsions précurseurs de ces polyECs est probablement causé par la différence entre la densité de la phase dispersée et celle de la liqueur noire (Tableau 17).

Les polyECs A, B, C, D et G possèdent une morphologie microcellulaire. Cependant, un manque de régularité dans la taille des cavités (macropores) est observé pour les polyECs C, D et G, qui présentent à la fois des gammes variées de grosses et de petites cavités. Parmi les cinq polyECs microcellulaires discutés ici, seuls les polyECs B et C semblent être interconnectés. Cette interconnectivité est probablement due à la fraction volumique maximale dépassant 0,70.

Cependant, en raison de leur reproductibilité et de la régularité de leur morphologie, seuls les polyECs A et B ont été considérés comme satisfaisants.

II-1.2. Conclusion

L'étape de réticulation est déterminante sur la stabilisation des émulsions. L'apport de chaleur au système peut en effet entraîner des phénomènes de déstabilisation tels que l'inversion, le crémage ou encore la floculation. A l'issue de la réticulation, les phénomènes de crémage et de floculation peuvent passer inaperçus à l'œil nu, d'où le besoin d'analyser la morphologie au sein même du matériau. On a pu constater que l'emploi du carbonate de 1,2-butylène, du benzoate de benzyle et de l'octadécane comme phases dispersées, ne permettait pas de préparer des émulsions concentrées stables lors de la réticulation. Les polyECs résultants présentaient en effet des structures non microcellulaires. L'huile de ricin, le 1,2-dichloroéthane, l'huile de térébenthine, le toluène et l' α,α,α -trifluorotoluène sont les solvants les plus capables de former des émulsions relativement stables durant la réticulation résultant en polyECs microcellulaires. Cependant, seuls l'huile de ricin et le 1,2-dichloroéthane permettent d'obtenir les polyECs à morphologie régulière recherchée.

II-2. Comparaison entre l'huile de ricin et le 1,2-dichloroéthane en tant que phases dispersées

II-2.1. Révélation de la porosité

Pour révéler la porosité du polyEC, un échange de solvant est effectué afin d'extraire à la fois la phase dispersée et l'eau de la liqueur noire.

L'huile de ricin est extraite du monolithe après réticulation avec l'éthanol car celui-ci est le seul solvant capable de solubiliser cette huile et l'eau emprisonnée dans les parois du monolithe. Le mélange résiduel de ce « lavage » est séparé par évaporateur rotatif. L'éthanol est ainsi récupéré à 98 % et contient des azéotropes éthanol/eau (96 %m éthanol/ 4 %m eau). L'éthanol est réutilisé pour d'autres échanges de solvant. L'huile de ricin n'a pas pu être recyclée à cause de sa réactivité au contact du milieu basique de la liqueur noire (réaction de saponification).

Dans le cas du 1,2-dichloroéthane, l'existence d'azéotropes 1,2-dichloroéthane/méthanol (40 %m 1,2-dichloroéthane, 60 %m méthanol) et 1,2-dichloroéthane/éthanol (50 %m 1,2-dichloroéthane, 50 %m méthanol) a limité le choix du solvant de lavage au *n*-propanol car celui-ci ne forme aucun azéotrope avec le 1,2-dichloroéthane et permet de le solubiliser ainsi que l'eau résiduelle des parois. Le *n*-propanol et le 1,2-dichloroéthane sont séparés par distillation fractionnelle sur une colonne à bande tournante à pression atmosphérique (voir partie

expérimentale). Le 1,2-dichloroéthane est récupéré avec un rendement de 80 ± 2 % et le *n*-propanol à 98 ± 1 %. Le rendement de distillation du 1,2-dichloroéthane est plus faible que celui du *n*-propanol car il existe un azéotrope 1,2-dichloroéthane /eau (43 %m 1,2-dichloroéthane, 57 %m eau) difficile à décanter en sortie de distillation. Il existe aussi un hétéroazéotrope *n*-propanol/eau (43 %m *n*-propanol, 57 %m eau) mais sa température d'ébullition étant plus élevée que celle de l'azéotrope 1,2-dichloroéthane /eau, il est peu favorisé à la distillation. Le 1,2-dichloroéthane et le *n*-propanol sont ensuite séchés sur du sulfate de magnésium et réutilisés.

II-2.2. Analyse des porosités générées par l'huile de ricin et le 1,2-dichloroéthane

Pour comparer l'huile de ricin et le 1,2-dichloroéthane en tant que phases dispersées, des émulsions concentrées à 54 %v en phase dispersée ont été préparées car cette concentration représente la fraction volumique maximale atteinte avec 4 %m de Pluronic F108 dans le cas de l'huile de ricin. Les porosités et les densités des polyECs obtenus à partir d'émulsions « huile de ricin (HR)/liqueur noire » (PEC_{0,54}-HR) et « 1,2-dichloroéthane (DCE)/liqueur noire » (PEC_{0,54}-DCE) sont présentées dans le Tableau 20.

Tableau 20: Comparaison des densités et des porosités des polyECs « 1,2-dichloroéthane/liqueur noire » (PEC_{0,54}-DCE) et « huile de ricin/liqueur noire » (PEC_{0,54}-HR)

	PEC _{0,54} -DCE	PEC _{0,54} -HR
Densité apparente, ρ_{ap} (g/cm ³) ^a	$0,73 \pm 0,2$	$0,47 \pm 0,2$
Densité du squelette, ρ_{sq} (g/cm ³) ^b	$1,53 \pm 0,01$	$1,50 \pm 0,01$
Porosité attendue (%) ^c	54	54
Porosité expérimentale (%) ^d	52 ± 2	69 ± 3

^a calculée par l'équation suivante : $\rho_{ap} = \rho_{sq}(1 - P)$, où P est la porosité expérimentale

^b déterminée par pycnométrie à l'hélium

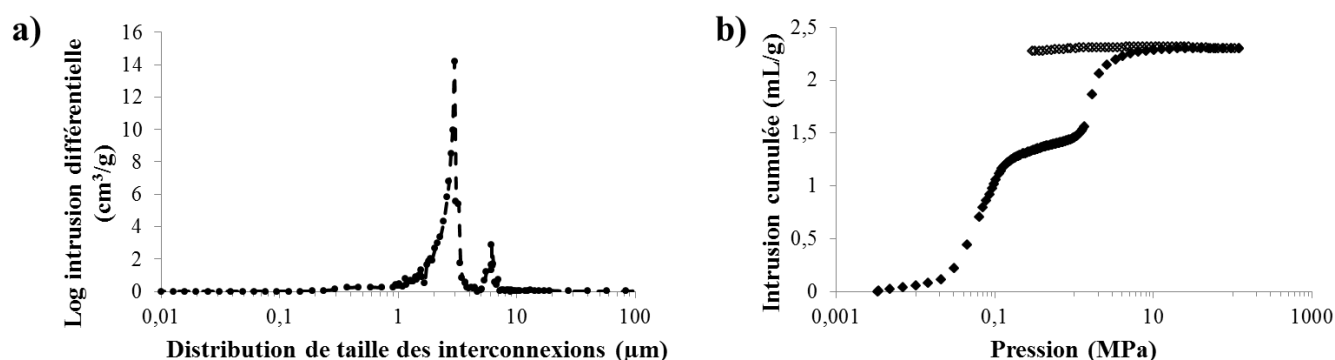
^c correspond à la fraction volumique de l'émulsion précurseur

^d déterminée par porosimétrie à intrusion de mercure

Les densités du squelette des polyECs sont conformes à la densité moyenne de matériaux poreux issus de la liqueur noire [87]. La porosité des polyECs doit normalement correspondre à la fraction volumique des émulsions précurseurs, c'est-à-dire environ 54 %. PEC_{0,54}-HR possède une porosité d'environ 69 % soit 15 % de plus par rapport à la valeur attendue. Dans le cas du PEC_{0,54}-HR, le gain en porosité par rapport à la porosité attendue est probablement causé lors de l'extraction de l'huile de ricin. Cette extraction s'effectue par un lavage à chaud à l'éthanol, qui par extraction de l'eau et d'espèces non réticulées présentes dans les parois du monolithe, crée

une seconde porosité dans les parois. Cette seconde porosité est observable sur les courbes d'intrusion de mercure et de distribution de taille des interconnexions (Figure 57). Dans la Figure 57a, deux familles de taille des interconnexions sont observées à environ 2 μm et 6 μm . La Figure 57b confirme la présence de ces deux familles car elle présente deux grands niveaux d'intrusion du mercure, le premier jusqu'à 1,4 mL/g et le deuxième jusqu'à 2,3 mL/g.

Figure 57: a) distribution de taille des interconnexions de $\text{PEC}_{0,54}\text{-HR}$ et b) la courbe d'intrusion de mercure correspondante

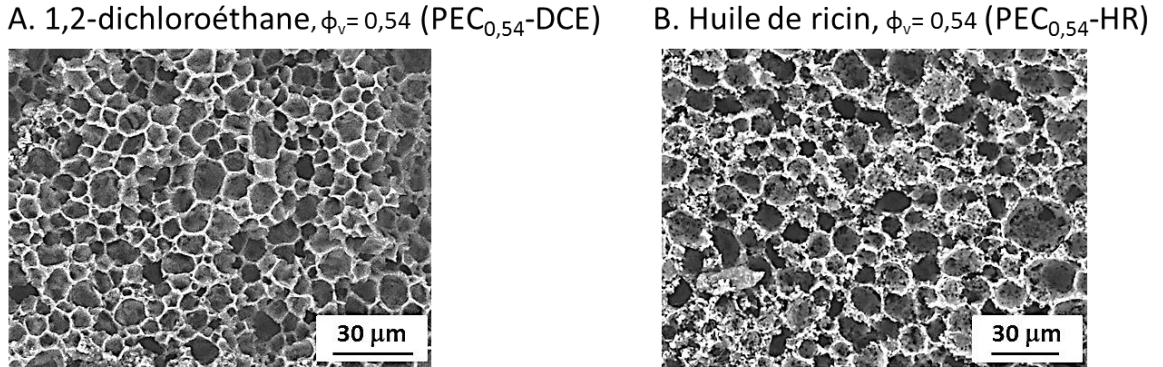


Contrairement à $\text{PEC}_{0,54}\text{-HR}$, la porosité de $\text{PEC}_{0,54}\text{-DCE}$ est en adéquation avec la valeur attendue puisqu'elle est d'environ 52 %. Que ce soit dans le cas du 1,2-dichloroéthane ou de l'huile de ricin, les polyECs sont macroporeux et présentent une surface spécifique BET inférieure à 2 m^2/g . La seconde porosité générée dans $\text{PEC}_{0,54}\text{-HR}$ n'a donc que peu d'impact sur la surface spécifique du matériau.

II-2.3. Analyse des morphologies des polyECs générées par l'huile de ricin et le 1,2-dichloroéthane

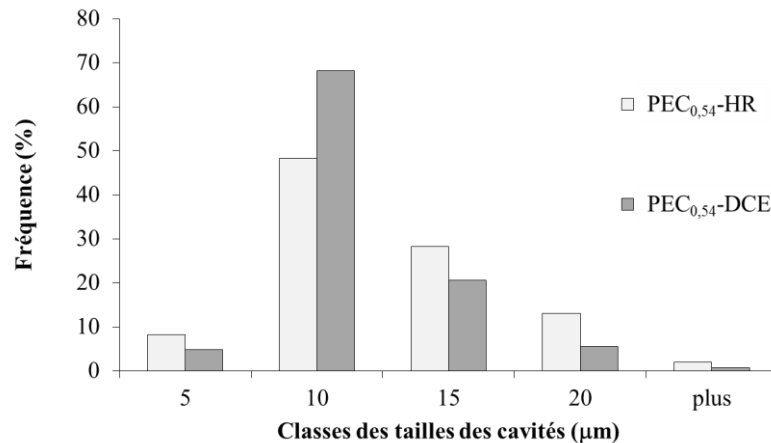
A concentrations égales, les émulsions « huile de ricin (HR)/liqueur noire » ($\text{PEC}_{0,54}\text{-HR}$) et « 1,2-dichloroéthane (DCE)/liqueur noire » ($\text{PEC}_{0,54}\text{-DCE}$) permettent d'obtenir des polyECs à morphologies similaires, présentées dans la Figure 58. Les cavités des polyECs ne semblent pas être interconnectées mais l'analyse par intrusion au mercure révèle une certaine connectivité (Figure 57). La morphologie des polyECs diffère au niveau des parois du monolithe. En effet, les parois de $\text{PEC}_{0,54}\text{-HR}$ sont moins lisses et ont un aspect « rongé » probablement causé par le lavage à l'éthanol qui dissout une partie de matrice solide.

Figure 58: Clichés MEB des morphologies des polyECs issus d'émulsions de liqueur noire avec l'huile de ricin et le 1,2-dichloroéthane



La taille des cavités de PEC_{0,54}-HR et PEC_{0,54}-DCE a été étudiée à partir des clichés MEB (voir partie expérimentale). Les distributions de taille des cavités ont pu être déterminées par une analyse statistique conduite sur plus de cent cavités (Figure 59).

Figure 59: Distribution de taille des cavités des polyECs issus d'émulsions de liqueur noire avec l'huile de ricin et le 1,2-dichloroéthane



Les classes des tailles des cavités constatées sont 5 μm ($D_{\text{cavités}} \leq 5 \mu\text{m}$), 10 μm ($5 \mu\text{m} < D_{\text{cavités}} \leq 10 \mu\text{m}$), 15 μm ($10 \mu\text{m} < D_{\text{cavités}} \leq 15 \mu\text{m}$), 20 μm ($15 \mu\text{m} < D_{\text{cavités}} \leq 20 \mu\text{m}$) et au-delà ($D_{\text{cavités}} > 20 \mu\text{m}$). Les tailles des cavités des deux polyECs sont globalement proches. Néanmoins, les diamètres des cavités de PEC_{0,54}-DCE sont essentiellement centrés sur la classe « 10 μm ». Dans le cas de PEC_{0,54}-HR, les diamètres de cavités sont plus répartis entre les différentes classes, ce qui montre un manque de régularité par rapport à PEC_{0,54}-DCE.

II-2.4. Conclusion

Le choix de la phase dispersée dans la formulation d'émulsions à partir de liqueur noire s'est porté sur l'huile de ricin et le 1,2-dichloroéthane car ces deux milieux permettent de préparer des émulsions stables et concentrées débouchant sur des matériaux cellulaires interconnectés. A concentrations égales, les émulsions précurseurs à base d'huile de ricin et de 1,2-dichloroéthane conduisent à des matériaux similaires présentant cependant des différences. Le défaut de régularité et la porosité secondaire de PEC_{0,54}-HR marquent cette différenciation. La caractérisation de PEC_{0,54}-HR et de PEC_{0,54}-DCE permettent de comparer les matériaux sur leur propriétés poreuses mais dans une démarche d'éco-conception, l'aspect environnemental doit être considéré. La recyclabilité des solvants est un premier paramètre. L'huile de ricin n'est pas recyclable dans notre procédé car elle est transformée en un savon très impur à l'issue du procédé. Le 1,2-dichloroéthane, inerte vis-à-vis de la liqueur noire, est facilement recyclable ainsi que son solvant d'extraction, le *n*-propanol. En ne se basant que sur ce critère de recyclabilité, le choix de la phase dispersée se porterait sur le 1,2-dichloroéthane. Cependant, ce critère ne représente qu'un aspect du procédé de fabrication des polyECs de liqueur noire. Il est donc nécessaire de procéder à une analyse plus complète du procédé avant de définir quelle est la meilleure stratégie de conception des polyECs.

III- MISE EN ŒUVRE DE L'ANALYSE DU CYCLE DE VIE DANS LA COMPARAISON DE POLYECS ISSUS DE LA LIQUEUR NOIRE

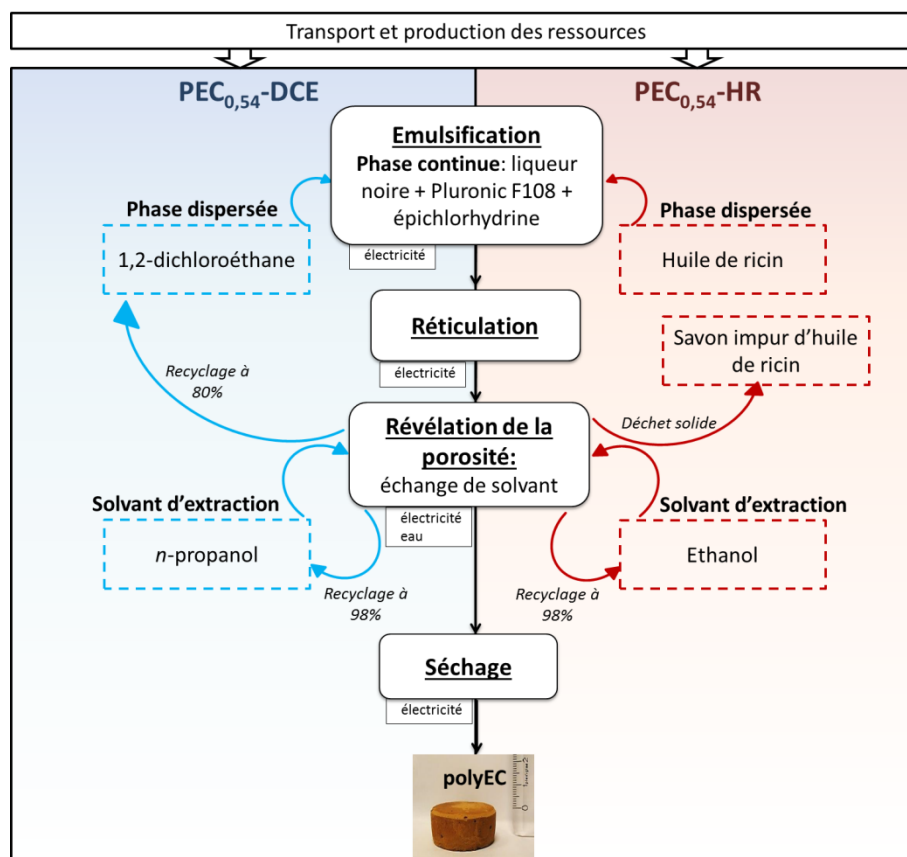
III-1. Objectifs et champ d'étude

L'analyse du cycle de vie (ACV) a été choisie comme outil de comparaison environnementale de la préparation de 1 kg de polyEC. L'ACV présentée ici est partielle car elle ne prend en considération que les phases de fabrication des ressources et du produit étudié, en laissant de côté les phases de distribution, d'utilisation et de fin de vie. Les matériaux étudiés par l'ACV sont décrits ci-dessous :

- PEC_{0,54}-DCE : polymères poreux issus de la polymérisation d'une émulsion directe de liqueur noire concentrée à 54 % en 1,2-dichloroéthane, et dont la phase continue est composée de 89 %m de liqueur noire, 7 %m d'épichlorhydrine et 4 %m de Pluronic F108.
- PEC_{0,54}-HR : polymères poreux issus de la polymérisation d'une émulsion directe de liqueur noire concentrée à 54 % en huile de ricin, et dont la phase continue est composée de 89 %m de liqueur noire, 7 %m d'épichlorhydrine et 4 %m de Pluronic F108.

Le but de cette ACV est d'évaluer les impacts environnementaux engendrés par l'utilisation de l'huile de ricin et du 1,2-dichloroéthane pour la préparation de polyECs de liqueur noire. La phase de conception des polyEC est divisée en quatre étapes présentées dans la Figure 60. Dans le cas du PEC_{0,54}-HR, l'émulsification et la révélation de la porosité sont opérées différemment que dans le cas du PEC_{0,54}-DCE, et nécessitent des matières premières différentes (sauf pour la phase continue). L'application de l'ACV au procédé de préparation de polyECs de liqueur noire s'effectue ici à l'échelle de laboratoire. Chaque étape a donc été adaptée à l'unité fonctionnelle, c'est-à-dire la production de 1 kg de polyECs. La production des polyECs représente les processus en aval et prend en compte les consommations d'énergie, d'eau et de produits chimiques, ainsi que les émissions vers l'air. Cette ACV inclut aussi les processus en amont tels que la production de l'énergie, des produits chimiques et les transports des matières premières.

Figure 60: Procédé de fabrication des polyECs de liqueur noire à l'échelle de laboratoire



La modélisation est réalisée avec le logiciel SimaPro 8 comprenant des bases de données dont certaines ont été présentées dans le chapitre 1B, section II-2.2.1..

III-2. Inventaire

La phase d'inventaire se divise en deux parties : un inventaire à l'échelle du laboratoire et un inventaire des processus en amont.

III-2.1. Inventaire à l'échelle du laboratoire

Les étapes du procédé de fabrication des polyECs de liqueur noire requièrent des produits chimiques, de l'électricité et de l'eau. Toutes les consommations associées à la fabrication de PEC_{0,54}-DCE et PEC_{0,54}-HR sont reportées dans le Tableau 21. La consommation électrique de chaque appareil a été prélevée sur dix expériences par un mesureur de puissance. Les masses de produits chimiques ont été fixées en supposant que les pesées effectuées par l'opérateur soient précises à 0,1 g près. Dans le cas de l'utilisation du *n*-propanol, du 1,2-dichloroéthane, de l'épichlorhydrine et de l'éthanol, une estimation de leur volatilisation dans l'air a été faite selon les recommandations d'Hischier et al.[281], c'est-à-dire que 0,2 %m du composé chimique est émis dans l'air. La méthode de Geisler et al. [276] (voir chapitre 1B, section II-2.2.2.) a été mise de côté pour cette estimation car elle est plutôt adaptée aux procédés industriels.

Tableau 21: Inventaire à l'échelle du laboratoire pour la préparation de 1 kg de polyEC

Étapes	Entrées	Sorties
<i>PEC_{0,54}-DCE</i>		
Emulsification	Liqueur noire: 903,0 g 1,2-dichloroéthane: 1222,0 g Pluronic F108: 40,6 g Electricité: 0,44 kWh Epichlorhydrine: 71,0 g	1,2-dichloroéthane émis dans l'air: 2,4 g Epichlorhydrine émise dans l'air: 0,2 g
Réticulation	Electricité: 2,57 kWh	-
Révélation de la porosité	<i>n</i> -propanol: 2060,0 g Eau: 40 m ³ Electricité: 15 kWh	<i>n</i> -propanol émis dans l'air: 41,2 g 1,2-dichloroéthane émis dans l'air: 244,0 g <i>n</i> -propanol recyclé: 2019,0 g 1,2-dichloroéthane recyclé: 975,0 g
Séchage	Electricité: 3,2 kWh	PolyEC : 1,0 kg
<i>PEC_{0,54}-HR</i>		
Emulsification	Liqueur noire: 1080,0 g Huile de ricin: 1111,0 g Pluronic F108: 48,5 g Electricité: 0,11 kWh Epichlorhydrine: 84,9 g	Epichlorhydrine émise dans l'air: 0,2 g
Réticulation	Electricité: 2,57 kWh	-
Révélation de la porosité	Ethanol: 3450,0 g Eau: 80 m ³ Electricité: 30,4 kWh	Ethanol émis dans l'air: 69,0 g Ethanol recyclé: 3381,0 g Savon impur d'huile de ricin: 1152,0 g
Séchage	Electricité: 3,2 kWh	PolyEC : 1,0 kg

III-2.2. Inventaire des processus en amont

III-2.2.1. Processus en amont disponibles dans les bases de données ACV

La base de données ecoinvent contient l'inventaire du cycle de vie de la production de la plupart des produits chimiques utilisés dans le procédé : le *n*-propanol, le 1,2-dichloroéthane, l'épichlorhydrine et l'éthanol. Les valeurs des entrées et des sorties associées à leur procédé de fabrication industrielle ont été déterminées par des études menées sur plusieurs usines chimiques européennes [272,275,319]. Fréquemment référencée et mise à jour, la base de données ecoinvent a donc été sollicitée dans cette étude pour les composés chimiques cités au-dessus.

La production de l'électricité et de l'eau utilisées au laboratoire sont disponibles dans ecoinvent 3.0. Etant donné que les expériences ont eu lieu en France, le mix énergétique français a été choisi pour la modélisation. L'eau consommée au laboratoire concerne l'eau nécessaire au refroidissement dans les montages de chauffage à reflux (révélation de la porosité par l'éthanol et distillation des solvants). Pour la modélisation, la fiche de donnée d'ecoinvent spécifique aux eaux de refroidissement a été utilisée.

III-2.2.2. Procédés de fabrication des composés chimiques non disponibles dans les bases de données ACV

i- Pluronic F108

Même si le Pluronic F108 est commun aux deux systèmes étudiés, la quantité requise dans chaque cas est différente. La production de cet agent émulsifiant est donc prise en compte dans cette ACV. Le procédé de fabrication des tensioactifs Pluronic est détenu par la société BASF et aucune information concernant les conditions de fabrication n'a pu être obtenue. Sachant que le Pluronic F108 est fabriqué à partir de la réticulation de deux monomères, l'oxyde de propylène et l'oxyde d'éthylène [320], un inventaire a été créé en utilisant les conditions stœchiométriques de la réaction et en appliquant la méthode de Geisler et al. [276] (Tableau 22). Les transports ont été ajoutés selon les recommandations de Frischknecht et al.[321].

Tableau 22: Inventaire de la production de Pluronic F108 basé sur des estimations

Entrées		Sorties	
Oxyde d'éthylène (g)	636,6	Pluronic (kg)	1
Oxyde de propylène (g)	39,7	Oxyde d'éthylène (air) (g)	$63,7 \cdot 10^{-6}$
Acétone (g)	49,0	Oxyde de propylène (air) (g)	$39,7 \cdot 10^{-7}$
Toluène (g)	78,0	Acétone (air) (g)	2,5
Dichlorométhane (g)	72,0	Toluène (air) (g)	3,9
Azote (N/m ²)	0,06	Dichlorométhane (air) (g)	3,6
Vapeur (kg)	1,2		
Chaleur (MJ)	0,7	produits recyclés	
Eau (kg)	70,0	Acétone (g)	46,6
Usine (p)	$4 \cdot 10^{-10}$	Toluene (g)	74,1
Transport (km)		Dichlorométhane (g)	68,4
- camion			
- train	600		

ii- Huile de ricin

Les données disponibles concernant la production agricole de la plante de ricin et de la production de son huile sont rares. Une étude ACV sur la synthèse de biocarburants à partir d'huile de ricin a été trouvée dans la littérature [322,323]. L'inventaire de classification des substances résultant de cette étude prend en compte la phase d'extraction de l'huile de ricin et la partie agricole sans l'utilisation de pesticides ni de fertilisants (Tableau 23).

Tableau 23: Inventaire des substances générées par la production d'huile de ricin [204,324]

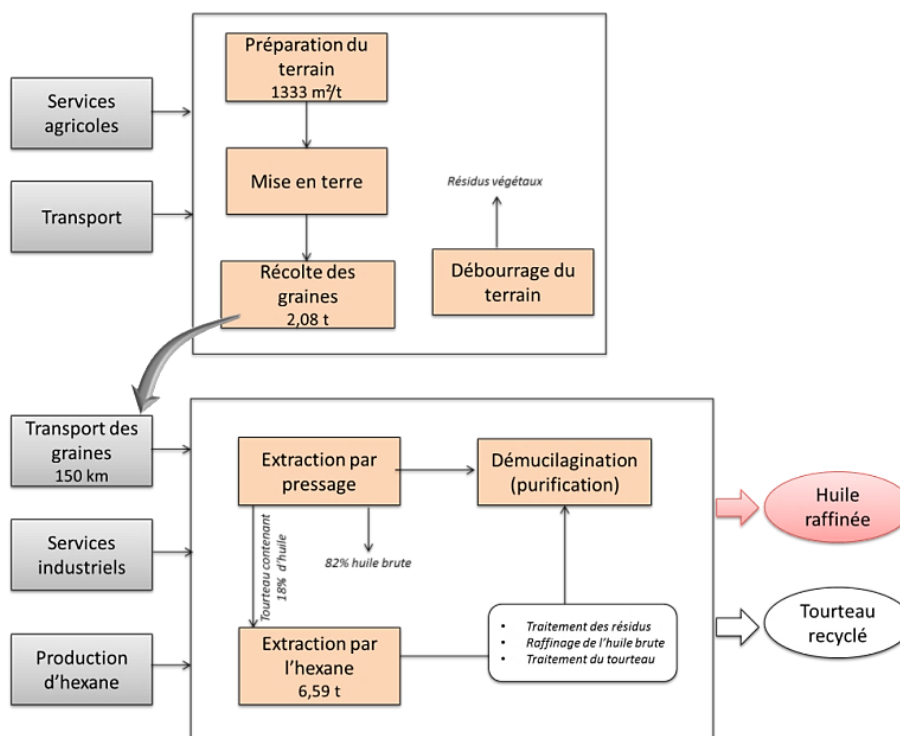
Substances	TOTAL		
	Phase agricole	Extraction de l'huile	
Emissions vers l'air (kg)	Hydrocarbures	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$
	CO	$9,8 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$
	NO ₂	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$
	PM ₁₀	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$
	PM _{2,5}	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$
	SO ₂	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$
	CH ₄	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
	N ₂ O	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$
	CO ₂	-35,6	1,1
	COVNM	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$
	Benzène	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$4,3 \cdot 10^{-9}$
	Formaldéhyde	$5,8 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-8}$
	HCl	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
	HF	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
	NH ₃	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-8}$
Emissions vers l'eau (kg)	DBO5*	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$
	DCO**	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
	Métaux	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$8,3 \cdot 10^{-7}$
	Azote	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$
	NO ₃ ⁻	$2,1 \cdot 10^{-9}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$
Energie (MJ/kg)	24,9	56,4	

*Demande biochimique en oxygène au bout de 5 jours

**Demande chimique en oxygène

Les détails de l'inventaire des entrées n'ont pas pu être obtenus à partir de cette étude. Cependant, une partie des processus mis en jeu a pu être reconstituée (Figure 61). Le modèle énergétique utilisé dans la modélisation est le mix énergétique de la Colombie établi à partir de données disponibles dans la littérature [325].

Figure 61: Schéma simplifié de la production d'une tonne d'huile de ricin en Colombie

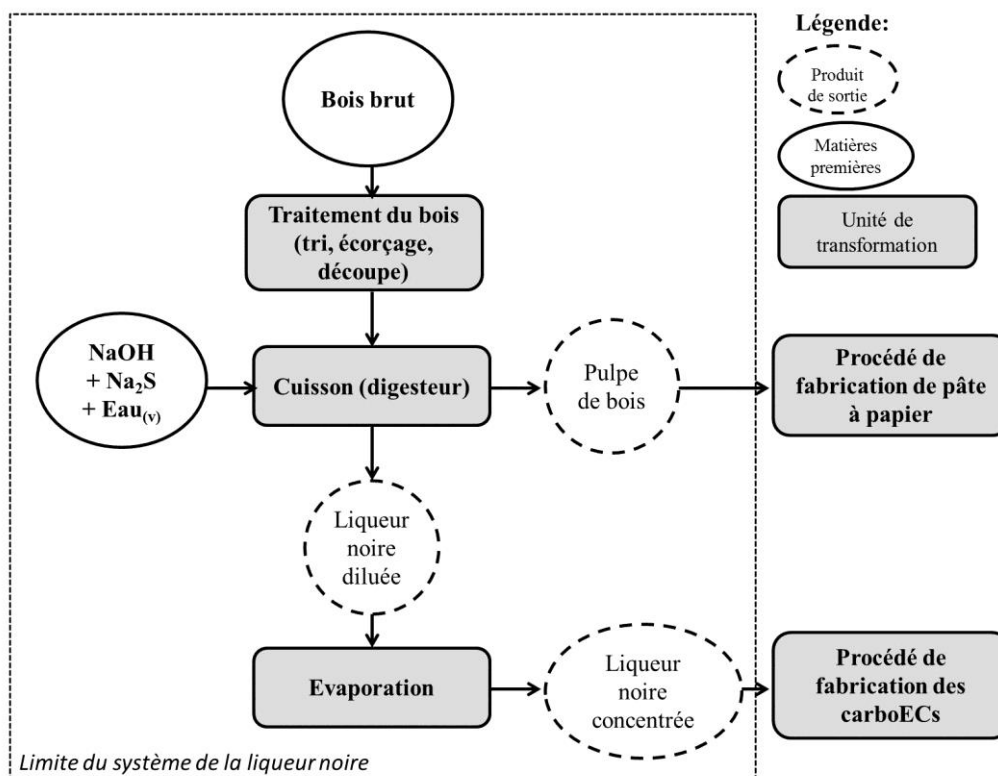


iii- Liqueur noire

Même si la liqueur noire est commune aux deux systèmes étudiés, la quantité requise dans chaque cas est différente. Sa production est donc prise en compte dans cette ACV. La liqueur noire est issue du procédé Kraft lors de la dissolution du bois. Elle est simultanément produite avec la pulpe de bois destinée à la fabrication du papier. Dans un premier temps le bois est conditionné mécaniquement pour enlever les écorces et la sciure résiduelle puis il est envoyé dans le digesteur (Figure 62). A cette étape, le bois est dissout par un mélange de soude (NaOH), de sulfure de sodium (Na₂S) et de vapeur d'eau. A la sortie du digesteur, la pulpe de bois est envoyée dans le circuit de préparation de pâte à papier alors que son co-produit, la liqueur noire, est traité dans un but de valorisation chimique et énergétique. Pour modéliser la production de liqueur noire, deux options sont envisageables : la première est d'utiliser un modèle existant du procédé complet de la production de pâte à papier incluant le cycle de recyclage; la deuxième option est de modéliser, à partir de données collectées, les étapes conduisant à la production de la liqueur noire en produit principal et de la pulpe en co-produit. La première option ne semble pas adaptée à notre système car elle prend en compte la transformation de la liqueur noire qui

nécessite de l'énergie supplémentaire et des installations spécifiques. Avec la deuxième option, la liqueur noire est considérée comme le produit final d'un procédé de fabrication, représentant ainsi la solution la plus adéquate à cette étude. La liqueur noire a donc été modélisée selon le système décrit dans la Figure 62:

Figure 62: Schéma du procédé de fabrication de la liqueur noire en tant que produit final



Les données nécessaires à la modélisation de la production de liqueur noire ont été extraites d'un document de référence sur la production papetière en Europe, réalisé par le Centre Commun de Recherche de la Commission Européenne [326]. L'inventaire de la production de pulpe de bois/liqueur noire établi à partir de ce document est présenté ci-dessous (Tableau 24):

Tableau 24: Inventaire de la production d'une tonne de pulpe de bois/liqueur noire Kraft

Entrées		Sorties	
Eau (m ³)	100,0	<i>air</i>	
Sulfate de magnésium (kg)	0,5	Gaz malodorants (kg)	3,8
Hydroxyde de sodium (kg)	25,0	COV (kg)	0,4
Persulfate de sodium (kg)	10,0	Soufre (kg)	0,2
Rondins de bois de conifères écorcés (m ³)	6,0	<i>eau</i>	
Electricité (kWh)	175	BOD5 (kg)	10,4
Chaleur (sciures de bois) (MJ)	6900	DCO (kg)	16,0
Papeterie (p)	4.10 ⁻¹⁰	Cadmium (g)	0,03
		Cuivre (g)	0,5
		Chrome (g)	0,2
		Nickel (g)	0,4
		Zinc (g)	5,0
		<i>sol</i>	
		Ecorces (kg)	6,0
		Boues (kg)	10,0
		<i>produits</i>	
		Pulpe de bois (t)	1,0
		Liqueur noire (t)	1,5

III-2.3. Méthode d'allocation

Lorsqu'un procédé débouche sur plusieurs produits et co-produits, il pertinent de répartir les charges environnementales. Dans cette ACV, la production de la liqueur noire nécessite une méthode d'allocation car le système « pulpe à papier » présente deux produits en sortie, la pulpe de bois et la liqueur noire. Pour déterminer les impacts de la liqueur noire il faut connaître sa charge environnementale par rapport à celle de la pulpe. Il existe plusieurs méthodes de répartition des impacts entre les produits et co-produits d'un procédé. Ces méthodes d'allocation peuvent être basées sur le caractère physique (massique, énergétique) ou économique du produit (voir chapitre 1B, section II-2.2.3.).

III-2.3.1. Allocation massique

La répartition des impacts entre les produits du procédé de fabrication de la pâte à papier a dans un premier temps été faite par prorata massique selon l'équation : $\%mas = m_{LN} / (m_{LN} + m_P)$ où $\%mas$ représente le pourcentage de la charge environnementale totale affectée à la liqueur noire, m_{LN} la masse de liqueur noire et m_P la masse de pulpe. En général, pour une tonne

de pulpe produite à partir de bois de feuillus environ 1,5 t de liqueur noire Kraft concentrée sont générés [327], ce qui donne $\%mas = 60 \%$. Par extrapolation les impacts potentiels de la liqueur noire sont calculés à partir de la formule suivante : $I_{LN} = I_t \times \%mas$, où I_{LN} est la valeur d'impact de la liqueur noire et I_t la valeur d'impact totale du procédé papetier.

III-2.3.2. Allocation économique

Le choix de la méthode d'allocation est cruciale sur l'issue de l'ACV [328]. Il est donc recommandé de comparer plusieurs possibilités de répartition en fonction de la nature des produits du système. Par conséquent, l'allocation économique a aussi été appliquée à la liqueur noire.

Dans la plupart des papeteries européennes, la liqueur noire est intégrée dans un circuit de valorisation énergétique et chimique. La liqueur noire est alors transformée à la fois en énergie et en produits chimiques (Na_2S , NaOH). L'allocation des ressources consommées et des émissions polluantes de la production de la liqueur noire est déterminée proportionnellement aux valeurs économiques respectives des divers produits pouvant être issus de la transformation de cette liqueur. Pour une tonne de liqueur noire transformée, 162 kWh d'électricité, 20 kg de NaOH et 6 kg de Na_2S sont engendrés [326]. Le pourcentage économique associé à la liqueur noire est calculé selon l'équation suivante : $\%eco = m_{LN} \times P_{LN} / (m_{LN} \times P_{LN} + m_P \times P_P)$ où P_{LN} est la valeur commerciale de la liqueur noire et P_P le prix de vente de la pulpe en janvier 2015 [329]. La valeur commerciale de la liqueur noire est déterminée à partir des prix de l'électricité en France au 1^{er} semestre 2012 pour un gros industriel électro-intensif [330] et des composés NaOH et Na_2S [331],[332]. La valeur commerciale de la liqueur noire est alors d'environ 53 €/t qui est une valeur proche de celle trouvée dans la littérature pour une liqueur noire concentrée à 80 % [333]. L'allocation économique de la liqueur noire, appelée ici $\%eco1$, est alors de 5,8 % et celle de la pulpe est de 94,2 %. L'inconvénient majeur de la méthode d'allocation économique est la variation tarifaire qui dépend de plusieurs facteurs décrits dans le Tableau 25. Pour limiter la marge d'incertitude liée au choix des prix du marché des produits, la liqueur noire peut être évaluée commercialement par les biopolymères qu'elle contient. Basées sur leurs pouvoirs calorifiques respectifs, les valeurs commerciales de la lignine et des hémicelluloses présentes dans la liqueur noire ont été estimées à 99 \$/t et 50 \$/t, respectivement, par van Heiningen en 2006 [333]. En prenant en compte la concentration de chaque biopolymère [334], une valeur commerciale de la liqueur noire à 80 % de matière sèche est estimée à 30 \$/t soit 28 €/t (taux de change au 18/03/2015 : 1 € = 1,06 US\$). A partir de ce prix, le pourcentage économique calculé est de 3,1 % pour la liqueur noire, appelé ici $\%eco2$, et 96,9 % pour la pulpe.

Tableau 25: Facteurs influant la tarification des produits issus de la régénération de la liqueur noire au sein d'une papeterie

Facteurs influents	Electricité	Pulpe	NaOH/Na ₂ S
Disponibilité des ressources exploitées	X	X	X
Coût des ressources exploitées	X	X	X
Politiques de développement énergétique	X		
Configuration économique du pays	X		
Intervention gouvernementale	X	X	X
Balance entre l'offre et la demande	X	X	X
Conditions météorologiques		X	
Rendement de production		X	X

III-3. Evaluation des impacts environnementaux potentiels

III-3.1. Méthode d'évaluation des impacts

La méthode utilisée ici pour calculer les impacts environnementaux potentiels liés aux inventaires établis est la méthode CML 2001 v2.05 car elle est fréquemment utilisée pour des études comparatives de bioprocédés [335,336]. Les catégories d'impacts étudiées sont :

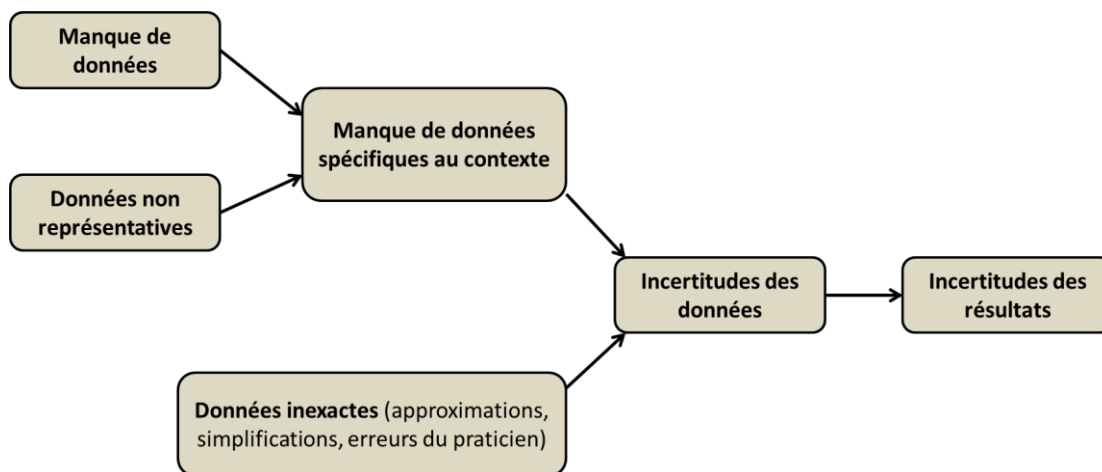
- Appauvrissement des ressources abiotiques (ARA)
- Potentiel de réchauffement climatique (PRC)
- Potentiel de dégradation de la couche d'ozone (PDCO)
- Potentiel d'oxydation photochimique (POPC)
- Potentiel de toxicité pour l'Homme (PTH)
- Potentiel d'écotoxicité aquatique (eau douce) (PECA1)
- Potentiel d'écotoxicité aquatique (marine) (PECA2)
- Potentiel d'écotoxicité terrestre (PECT)
- Potentiel d'eutrophication (PE)
- Potentiel d'acidification (PA)
- Utilisation des terres (UT)

La définition de ces catégories d'impact est disponible dans le chapitre 1.

III-3.2. Analyse d'incertitudes

Les simplifications, les approximations, le manque de données et les choix effectués lors de la construction du modèle amènent des incertitudes dans les résultats ACV (Figure 63). Ces incertitudes sont généralement le reflet du degré de qualité des données. Les incertitudes et leur propagation au cours de la procédure peuvent compromettre la fiabilité des résultats d'ACV, il est donc important de les prendre en compte et de les quantifier [269].

Figure 63: Types de données qui conduisent aux incertitudes des résultats [337]



La qualité des données peut se mesurer par une approche qualitative qui estime la capacité d'une donnée à fournir l'information représentative du système étudié et dans les conditions fixées par le contexte. Weidema et Wænes [338] ont développé des indicateurs de qualité qui correspondent à des degrés d'incertitudes et ont montré que des données de basse qualité avaient une influence majeure sur les incertitudes liés au modèle et les valeurs moyennes des impacts calculés (Tableau 26). La source des données est évaluée en six catégories : fiabilité, représentativité de l'échantillon, corrélation temporelle, corrélation géographique, corrélation technologique et taille de l'échantillon. Chaque catégorie est divisée en cinq degrés de qualité auxquels correspondent un facteur d'incertitude [321]. Un écart-type peut alors être calculé par la formule suivante:

$$S = \exp(\sqrt{([\ln(U1)]^2 + [\ln(U2)]^2 + [\ln(U3)]^2 + [\ln(U4)]^2 + [\ln(U5)]^2 + [\ln(U6)]^2 + [\ln(Ub)]^2)}),$$

où Ub est le facteur d'incertitude de base appliqué aux entrées et sorties liés à la disponible dans [321].

Cette méthode a été appliquée aux modèles de procédés créés pour cette ACV (Pluronic F108, huile de ricin et liqueur noire). Pour les modèles des procédés fournis par ecoinvent v3.0, l'écart-type est déjà inclus dans la fiche de données. Concernant les données relatives aux mesures en laboratoire, elles ont été évaluées par séries de dix et les écarts-types correspondants ont été calculés par la formule suivante:

$S = \sqrt{\sum(x - x_m)^2/10}$, où x est la mesure et x_m la mesure moyenne.

Les données du laboratoire suivent une distribution normale qui est la loi de probabilité la plus utilisée en statistique. tandis que les données relatives aux procédés en amont suivent par défaut une distribution lognormale [339].

Dans cette étude, les incertitudes sont calculées directement dans le logiciel SimaPro 8 à partir des écarts-types et des distributions renseignées. Les incertitudes sont définies dans un certain intervalle de confiance qui représente les chances d'obtenir une valeur juste. La Figure 64 montre les niveaux de confiance dans le cas d'une distribution normale. Dans cette étude ACV, les incertitudes sont calculées selon un avec un intervalle de confiance de 68% et sont ensuite intégrées aux résultats sous forme de barres verticales.

Figure 64: Intervalles de confiance pour la loi normale

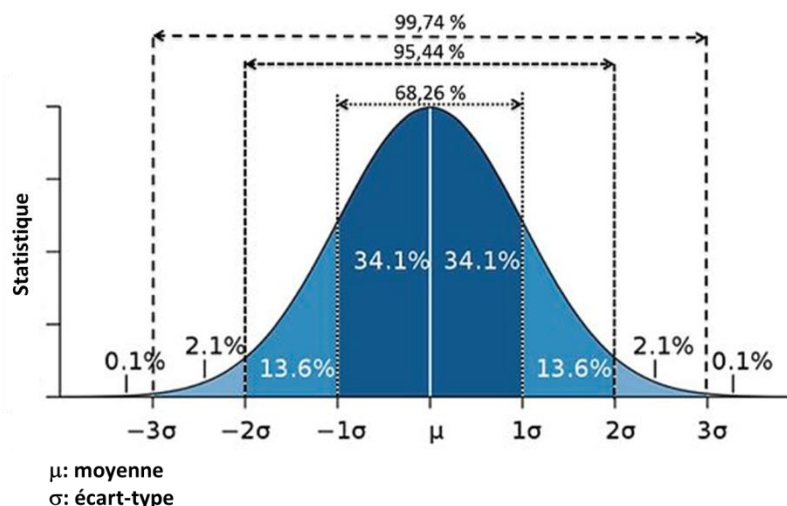


Tableau 26: Matrice de qualification des données et les facteurs d'incertitudes associés [338] [321]

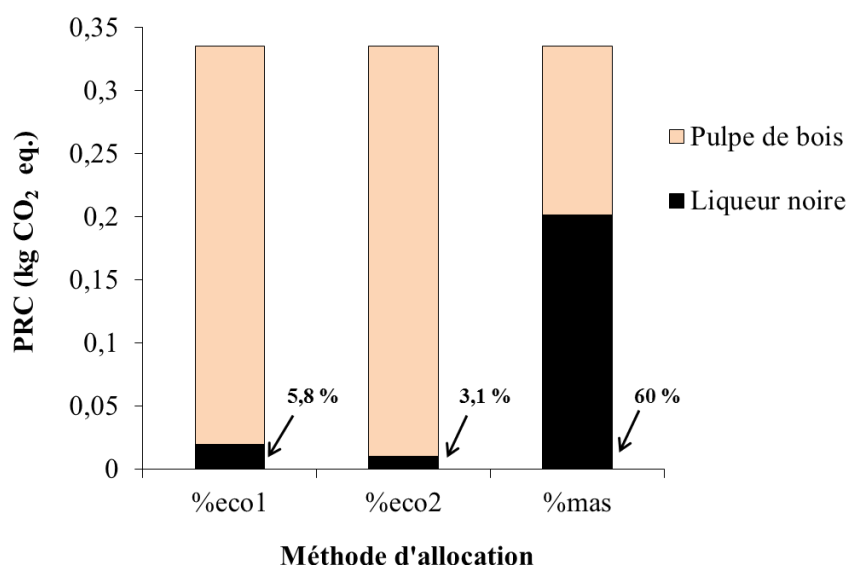
Indicateurs	1	2	3	4	5
Fiabilité (méthode d'acquisition)	Données vérifiées et basées sur des mesures	Données vérifiées et basées sur des estimations ou données calculées à partir de mesures	Données calculées et partiellement basées sur des estimations	Données estimées par des experts industriels ou données dérivées d'informations théoriques (stoechiométries, enthalpies, etc)	Données estimées par des personnes non qualifiées
U1	1,00	1,05	1,10	1,20	1,50
Représentativité de l'échantillon	Données issues de mesures continues durant une période adéquate et sur un échantillon de sites suffisant pour niveler les fluctuations normales	Données représentatives de plus de 50 % des sites pertinents du marché sur une période adéquate pour niveler les fluctuations normales	Données issues de périodes courtes mais à partir de mesures continues et sur un échantillon de sites suffisant	Données issues d'un seul site ou issues de périodes courtes mais sur un échantillon de sites suffisant	Représentativité inconnue ou données issues d'un échantillon de sites insuffisant et sur une période courte
U2	1,00	1,02	1,05	1,10	1,20
Corrélation temporelle	Moins de 3 ans de différence avec l'année d'étude	Moins de 6 ans de différence avec l'année d'étude	Moins de 10 ans de différence avec l'année d'étude de différence avec l'année d'étude	Moins de 15 ans de différence avec l'année d'étude	Plus de 15 ans de différence avec l'année d'étude ou année inconnue
U3	1,00	1,03	1,10	1,20	1,50
Corrélation géographique	Données locales	Données moyennées sur une zone géographique étendue	Données issues d'une zone géographique similaire à celle de l'étude ou d'une zone restreinte	/	Zone géographique inconnue ou ne correspondant pas à l'étude
U4	1,00	1,01	1,02		1,10
Corrélation technologique	Données de sociétés, de processus et de matériaux de l'étude	/	Données de processus ou de matériaux identiques à l'étude mais de différentes sociétés	Données de processus ou de matériaux ressemblants et de technologies différentes	Données de processus ou de matériaux ressemblants à l'échelle du laboratoire ou de technologies très différentes
U5	1,00		1,20	1,50	2,00
Taille de l'échantillon	>100 mesures continues	>20	>10	≥ 3	Inconnue
U6	1,00	1,02	1,05	1,10	1,20

III-3.3. Résultats

III- 3.3.1. Influence de la méthode d'allocation appliquée à la liqueur noire

Une comparaison des méthodes d'allocation est illustrée par la en prenant en compte les valeurs absolues du potentiel de réchauffement climatique (PRC). Si la production de 1 kg de pulpe représente 100 % du PRC alors les liqueurs noires calculées par %eco1, %eco2 et %mas représentent respectivement 5,8 %, 3,1 % et 60 % du PRC. Ces taux de contribution conduisent aux valeurs de RC suivantes : 0,019, 0,001 et 0,201 kg CO₂ eq., respectivement.

Figure 65: Comparaison du potentiel de réchauffement climatique de la liqueur noire par rapport à la pulpe en fonction de la méthode d'allocation



L'hétérogénéité des valeurs du potentiel de PRC montre que le choix de la méthode d'allocation est un paramètre très influent sur l'interprétation des résultats. Lorsque l'allocation massique est appliquée, la liqueur noire présente un potentiel d'impact 10 fois plus grand qu'avec %eco 1 et 20 fois plus grand qu'avec %eco2. Cette méthode prenant en compte les ratios massique des produits et co-produits doit donc être utilisée avec précaution. En effet des études ont montré que lorsque le ratio massique des produits et co-produits ne peut pas être modifié en faveur des co-produits alors il est préférable d'utiliser une allocation économique [340].

L'allocation basée sur la valeur commerciale renvoie à la vraie raison économique de la production de liqueur noire en déterminant comment les co-produits peuvent être utilisés [341]. Cette méthode peut être alors intéressante dans une optique de commercialisation du produit. Cependant, il existe des disparités quant à la façon d'appliquer cette méthode. En effet, pour %eco1, la valeur commerciale de la liqueur noire a été calculée à partir des produits qu'elle pourrait générer si elle était recyclée au sein d'une papèterie, alors que %eco2 a été calculée en fonction des composants principaux (lignine et hémicelluloses) de la liqueur noire. Si liqueur

noire utilisée provient d'une usine munie d'un système de recyclage des déchets, alors l'application %eco1 est conseillée. Dans le cas où la liqueur noire n'est pas traitée sur place, la méthode d'allocation %eco2 devrait être appliquée.

III-3.3.2. Comparaison globale des impacts environnementaux potentiels en fonction des allocations de la liqueur noire

On a montré que le choix de la méthode d'allocation a une influence importante sur les valeurs d'impact de la liqueur noire. On s'attend donc à voir une variation dans les résultats d'impacts du procédé de préparation des polyECs. Les impacts potentiels bruts des PEC_{0,54}-DCE et PEC_{0,54}-HR sont présentés dans le .

Tableau 27: Valeurs absolues des impacts potentiels des polyECs en fonction de l'allocation attribuée à la production de liqueur noire

Catégorie d'impact	Abr.	Unité *	PEC _{0,54} -DCE			PEC _{0,54} -HR		
			%eco1	%eco2	%mas	%eco1	%eco2	%mas
Appauvrissement des ressources abiotiques	ARA	kg Sb eq	1,3.10 ⁻⁴	1,0.10 ⁻⁴	6,8.10 ⁻⁴	3,2.10 ⁻⁴	2,8.10 ⁻⁴	9,8.10 ⁻⁴
Potentiel de réchauffement climatique	PRC	kg CO ₂ eq	3,0	3,3	3,2	-11,9	-11,9	-11,6
Potentiel de dégradation de la couche d'ozone	PDCO	kg CFC-11 eq	1,1.10 ⁻⁶	1,1.10 ⁻⁶	1,1.10 ⁻⁶	4,2.10 ⁻⁶	4,2.10 ⁻⁶	4,2.10 ⁻⁶
Potentiel d'oxydation photochimique	POPC	kg C ₂ H ₄ eq	3,4.10 ⁻²	3,4.10 ⁻²	3,4.10 ⁻²	5,8.10 ⁻²	5,8.10 ⁻²	5,8.10 ⁻²
Potentiel de toxicité pour l'Homme	PTH	kg 1,4-DB eq	2,6	2,6	2,7	7,7	7,7	7,9
Potentiel d'écotoxicité aquatique (eau douce)	PECA1	kg 1,4-DB eq	3,9.10 ⁻¹	3,9.10 ⁻¹	0,4	1,3	1,3	1,3
Potentiel d'écotoxicité aquatique (marine)	PECA2	kg 1,4-DB eq	3,6.10 ⁻¹	3,6.10 ⁻¹	3,9.10 ⁻¹	1,7	1,7	1,8
Potentiel d'écotoxicité terrestre	PECT	kg 1,4-DB eq	3,4.10 ⁻⁴	3,4.10 ⁻⁴	3,7.10 ⁻⁴	1,6.10 ⁻³	1,6.10 ⁻³	1,7.10 ⁻³
Potentiel d'eutrophication	PE	kg PO ₄ ³⁻ eq	5,5.10 ⁻³	5,5.10 ⁻³	6,2.10 ⁻³	2,1.10 ⁻²	2,1.10 ⁻²	2,1.10 ⁻²
Potentiel d'acidification	PA	kg SO ₂ eq	1,5.10 ⁻²	1,5.10 ⁻²	1,7.10 ⁻²	9,6.10 ⁻²	9,6.10 ⁻²	9,8.10 ⁻²
Utilisation des terres	UT	m ² a	5,5.10 ⁻¹	3,3.10 ⁻¹	5,0	9,7.10 ⁻¹	7,1.10 ⁻¹	6,3

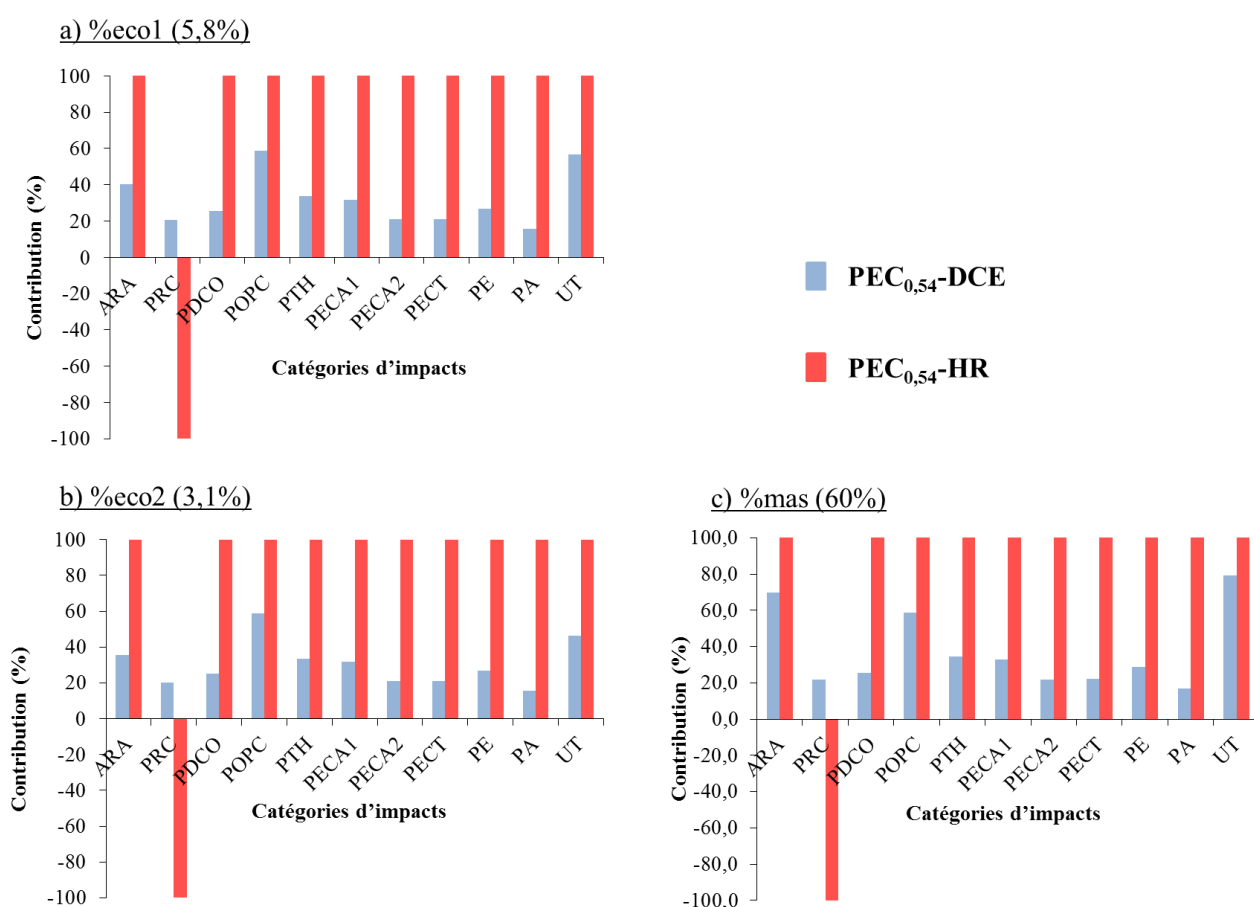
* le descriptif des unités est disponible dans la partie expérimentale

Afin de comparer les catégories d'impact entre elles, les valeurs brutes de chaque impact indiquées dans le Tableau 27 sont ramenées à un pourcentage selon la formule suivante : $%I_i = (IP_i \times 100) / IP^*$ où IP_i est la valeur absolue de l'impact potentiel du polyEC i et IP^* la valeur absolue de l'impact potentiel la plus élevée entre les deux polyECs (Figure 66).

Pour toutes les catégories d'impact, le PEC_{0,54}-HR présente des valeurs brutes plus grandes que PEC_{0,54}-DCE. Ce constat est fait quelle que soit l'allocation attribuée à la production de la

liqueur noire. Cependant, le ratio des valeurs d'impacts de $PEC_{0,54-DCE}$ et $PEC_{0,54-HR}$ n'est pas obligatoirement croissant avec les valeurs d'allocation dans toutes les catégories d'impact. Les deux catégories les plus affectées par le choix de l'allocation sont l'appauvrissement des ressources abiotiques (ARA) et l'utilisation des terres (UT) (Figure 66a et b). Cela signifie que la production de liqueur noire a des impacts majeurs dans ces deux catégories. Concernant les autres catégories d'impacts, d'autres processus sont plus impactants que la liqueur noire.

Figure 66: Comparaison des impacts potentiels de $PEC_{0,54-DCE}$ et $PEC_{0,54-HR}$ en fonction de l'allocation attribuée à la production de liqueur noire



Dans la suite de cette étude, les impacts potentiels présentés correspondent au cas où l'allocation de la liqueur noire est de 5,8 % (%eco1) car la liqueur noire employée durant ces travaux de thèse provient d'une usine qui la recycle en énergie et produits chimiques (Smurfit Kappa, Cellulose du Pin).

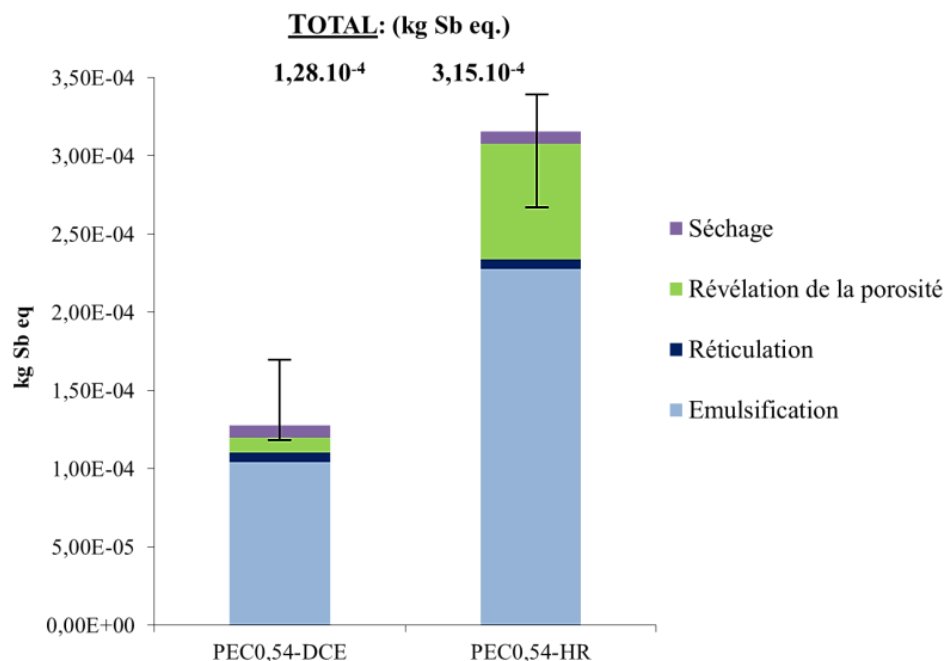
III-3.3.3. Comparaison des polyECs dans chaque catégorie d'impact

L'évaluation d'impacts potentiels en fonction de la méthode d'allocation de la production de liqueur noire a montré que d'autres processus étaient aussi voire plus contributeurs. Il est essentiel d'identifier ces processus dans chaque catégorie d'impacts.

i- Appauvrissement des ressources biotiques (ARA)

Les contributions des étapes de préparation des polyECs dans l'impact ARA sont présentées dans la Figure 67.

Figure 67: Comparaison des polyECs dans la catégorie « appauvrissement des ressources abiotiques »



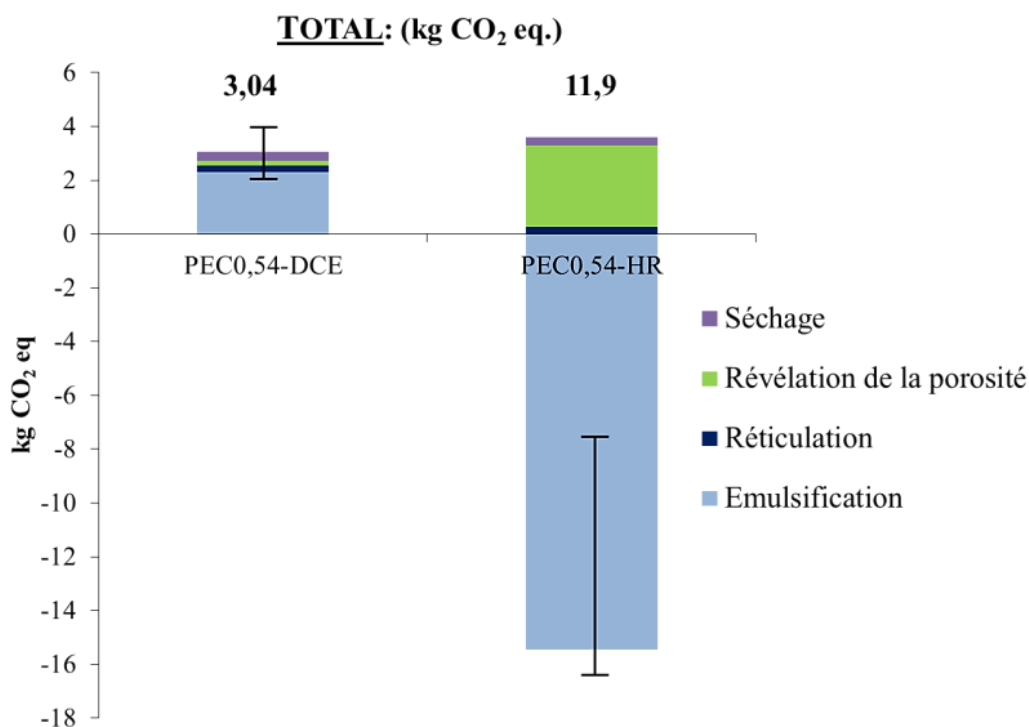
En matière de contribution à long terme d'épuisement des ressources abiotiques (par exemple, les combustibles fossiles, les métaux, les minerais, etc), la production de la liqueur noire est la plus consommatrice. La liqueur noire est issue de la dissolution du bois dont la culture (sylviculture) nécessite beaucoup de ressources fossiles (fuel, pétrole, etc) pour la récolte, l'écorçage et le transport du bois. Par conséquent, l'étape d'émulsification est la plus contributrice de l'appauvrissement des ressources abiotiques, que ce soit dans le cas de PEC_{0,54}-DCE ou de PEC_{0,54}-HR. Cependant, l'émulsification dans la préparation de PEC_{0,54}-HR est deux fois plus consommatrice de ressources que l'émulsification de PEC_{0,54}-DCE. La production d'huile de ricin est en effet énergivore et donc consommatrice de ressources fossiles.

L'étape de révélation de la porosité de PEC_{0,54}-HR est aussi un paramètre néfaste à la préservation des ressources car cette étape requiert une certaine quantité d'énergie. En somme, la préparation PEC_{0,54}-HR est globalement deux fois et demi plus contributrice que la préparation de PEC_{0,54}-DCE, à cause l'utilisation d'huile de ricin et une révélation de la porosité énergétiquement défavorable.

ii- Potentiel de réchauffement climatique (PRC)

Les contributions des étapes de préparation des polyECs dans l'impact PRC sont présentées dans la Figure 68. Le réchauffement climatique fait référence aux émissions de gaz à effet de serre dans l'atmosphère. L'étape d'émulsification de PEC_{0,54}-HR résulte en une valeur négative de PRC. Lorsqu'une valeur d'impact est négative, cet impact est évité. Dans de PEC_{0,54}-HR, la production de graines de ricin est consommatrice de CO₂ via le processus de photosynthèse nécessaire à la croissance de la plante (Tableau 23).

Figure 68: Comparaison des polyECs dans la catégorie « potentiel de réchauffement climatique »



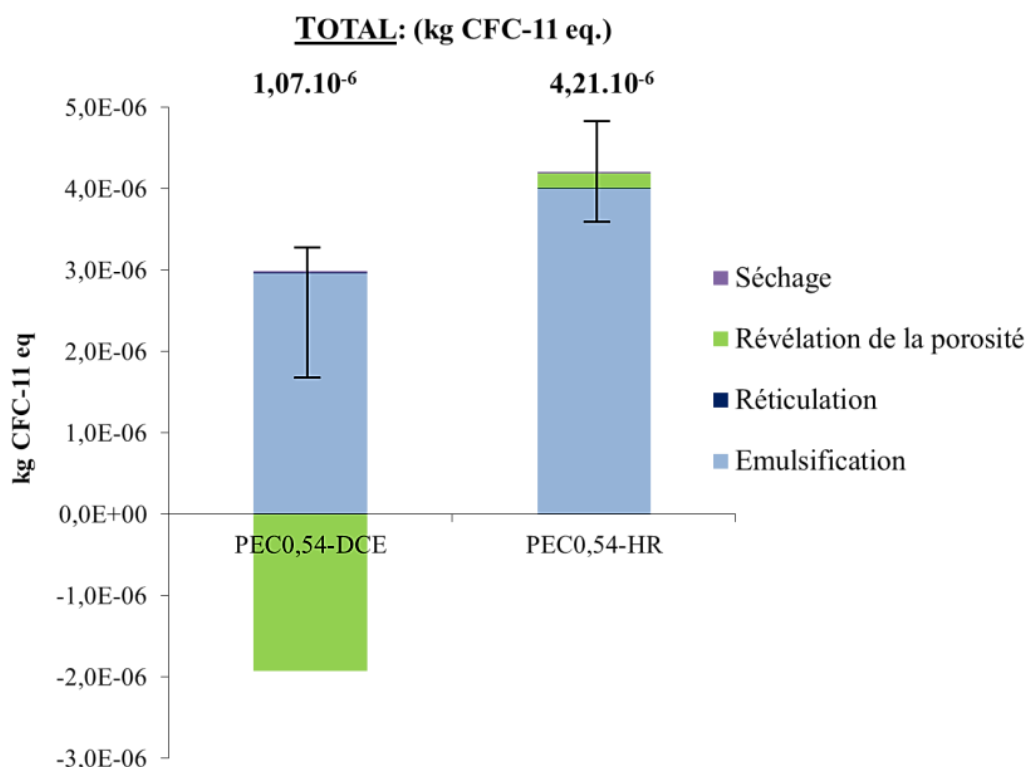
Dans le contexte de cette ACV, la valeur négative de PRC de l'étape d'émulsification est partiellement compensée par l'étape de révélation de la porosité. Cette étape est la plus énergivore et consommatrice de solvant sur l'ensemble des étapes. Le mix énergétique français a été utilisé pour la modélisation du procédé et est responsable de rejets de CO₂, CH₄ et N₂O, considérés comme gaz à effet de serre.

Même si la préparation de PEC_{0,54}-DCE présente un PRC plus faible que la préparation de PEC_{0,54}-HR, la production du 1,2-dichloroéthane contribue majoritairement au potentiel de réchauffement climatique associé au produit (environ 70 % du PRC de PEC_{0,54}-DCE).

iii- Potentiel de dégradation de la couche d'ozone (PDCO)

Les contributions des étapes de préparation des polyECs dans l'impact PDCO sont présentées dans la Figure 69.

Figure 69: Comparaison des polyECs dans la catégorie « potentiel de dégradation de la couche d'ozone »

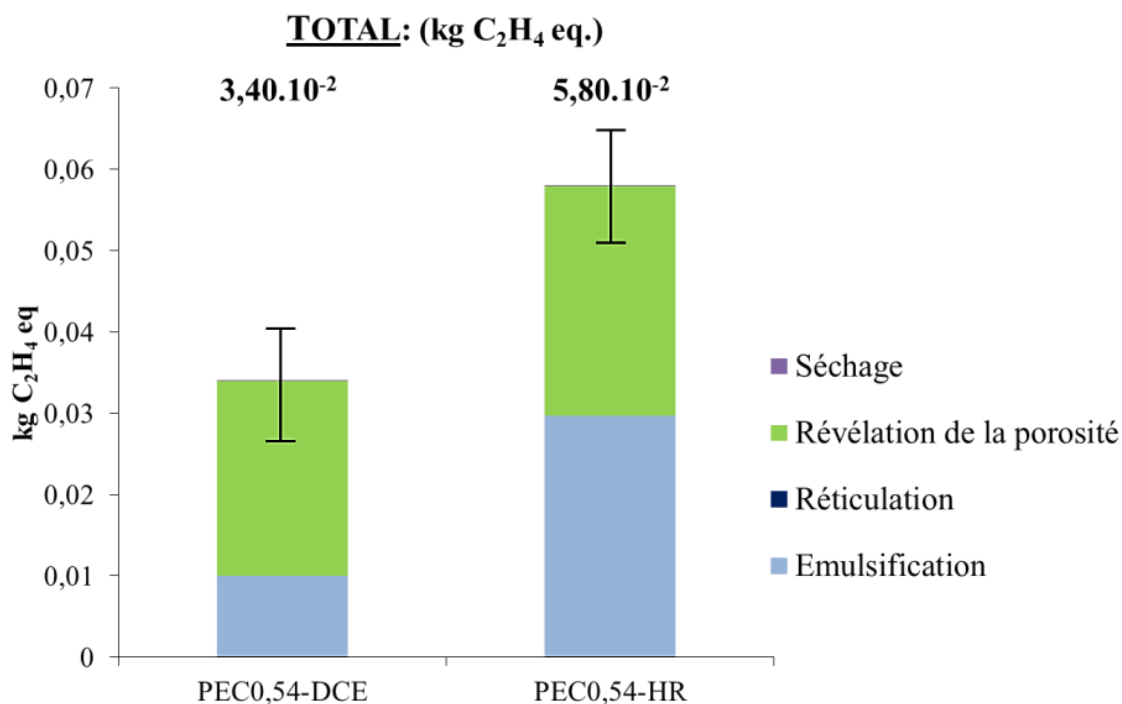


Le potentiel de dégradation de la couche d'ozone (ozonosphère) concerne majoritairement les émissions de gaz chlorés (voir chapitre 1B, section I-2.1.3). L'utilisation du 1,2-dichloroéthane dans la préparation de polyECs de liqueur noire peut alors être un sujet à controverse. La mise en place d'une boucle de recyclage a permis la récupération et la réutilisation de ce solvant, évitant ainsi son rejet dans l'environnement et une consommation additionnelle dans les prochaines productions. Ce recyclage résulte en un bénéfice environnemental représenté par une valeur négative de PDCO issue de l'étape de révélation de la porosité. En revanche, ce bénéfice n'exclut pas la participation du 1,2-dichloroéthane à la dégradation de l'ozonosphère. Cette participation est accompagnée par celle de l'utilisation d'épichlorhydrine, agent réticulant de la liqueur noire.

La préparation de PEC_{0,54}-HR reste la plus contributrice de la dégradation de l'ozonosphère car l'extraction de l'huile de ricin requiert une certaine quantité d'hexane dont la production par distillation d'hydrocarbures (naphta) est émettrice de gaz à fort PDCO.

iv- Potentiel d'oxydation photochimique (POPC)

Dans cette catégorie, les COVs, le CO et les NOx sont impliqués dans le phénomène de pollution photochimique (voir chapitre 1B, section I-2.2.1). Les contributions des étapes de préparation des polyECs dans l'impact POPC sont présentées dans la Figure 70.

Figure 70: Comparaison des polyECs dans la catégorie « potentiel d'oxydation photochimique »

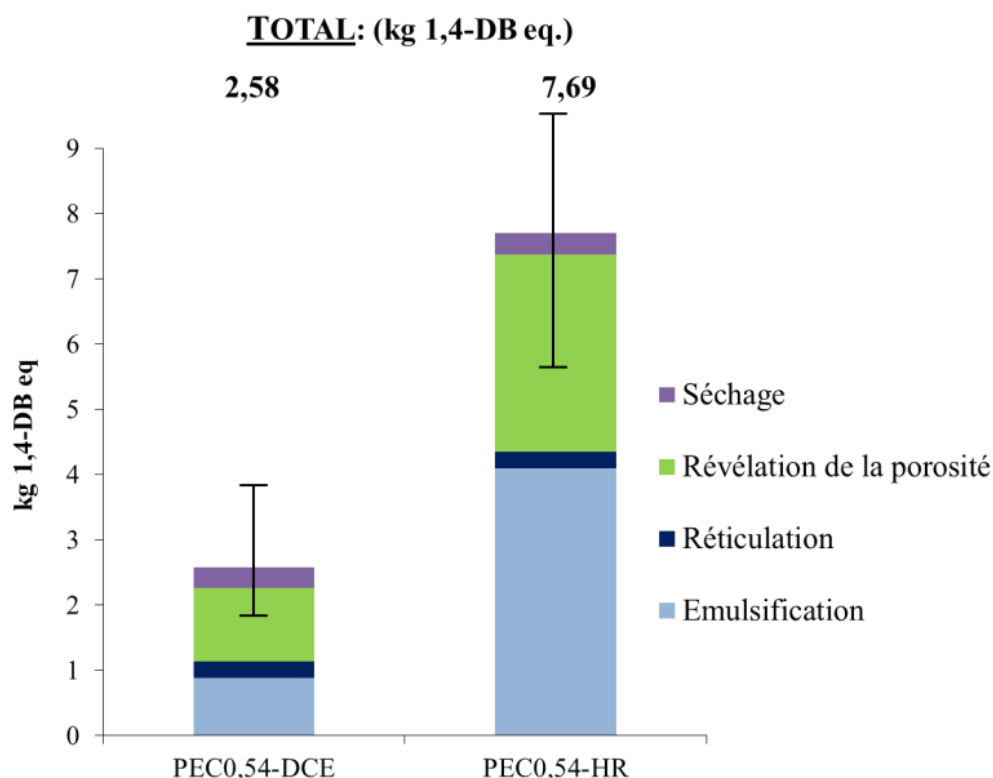
Les valeurs de POPC des deux polyECs sont assez rapprochées. L'étape d'émulsification de PEC_{0,54}-DCE est cependant moins contributrice que celle de PEC_{0,54}-HR. Dans les deux cas, la production de Pluronic F108 à partir d'oxydes d'éthylène et d'oxydes de propylène génère un haut POPC mais dans le cas de PEC_{0,54}-HR, l'extraction de l'huile de ricin par l'hexane amplifie sa participation à la pollution photochimique.

L'étape de révélation de la porosité est un facteur majeur dans cette catégorie d'impact. L'utilisation de solvants tels que l'éthanol (dans le cas de PEC_{0,54}-HR) et du *n*-propanol (dans le cas de PEC_{0,54}-DCE) en est la raison principale, malgré leur recyclage. Les émissions directes causées par le recyclage du 1,2-dichloroéthane et du *n*-propanol contribuent aussi à cette catégorie d'impact.

v- Potentiel de toxicité pour l'Homme (PTH)

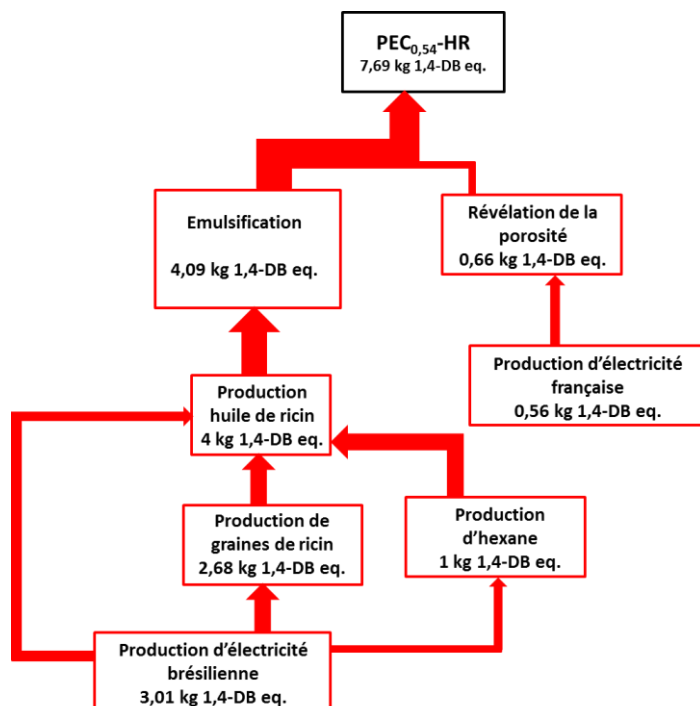
Les contributions des étapes de préparation des polyECs dans l'impact PTH sont présentées dans la Figure 71.

Figure 71: Comparaison des polyECs dans la catégorie « potentiel de toxicité pour l'Homme »



En comparant les deux préparations des polyECs, la consommation d'électricité française semble être le paramètre le plus dommageable sur la santé humaine via les émissions de chrome VI (Cr VI), d'arsenic (As) et d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), entre autres. Parmi toutes les étapes du procédé de fabrication des polyECs, la révélation de la porosité est la plus néfaste à cause de sa demande en énergie et des émissions directes issues du recyclage (Figure 72). La préparation de PEC_{0,54}-HR est plus dommageable que celle de PEC_{0,54}-DCE car le lavage à l'éthanol du matériau consomme plus d'électricité (montage à reflux). De plus, la production d'huile de ricin est encore un contributeur d'impact sur la santé humaine car elle est assez énergivore et consommatrice d'hexane (Figure 72).

Figure 72: Arborescence des contributions des processus majeurs de PEC_{0,54}-HR dans la catégorie PTH



vi- Potentiel d'écotoxicité aquatique (eau douce et eau marine) (PECA1 et PECA2)

Les contributions des étapes de préparation des polyECs dans les impacts PECA1 et PECA2 sont présentées dans la Figure 73 et la Figure 74.

Figure 73: Comparaison des polyECs dans la catégorie « potentiel d'écotoxicité aquatique (eau douce) »

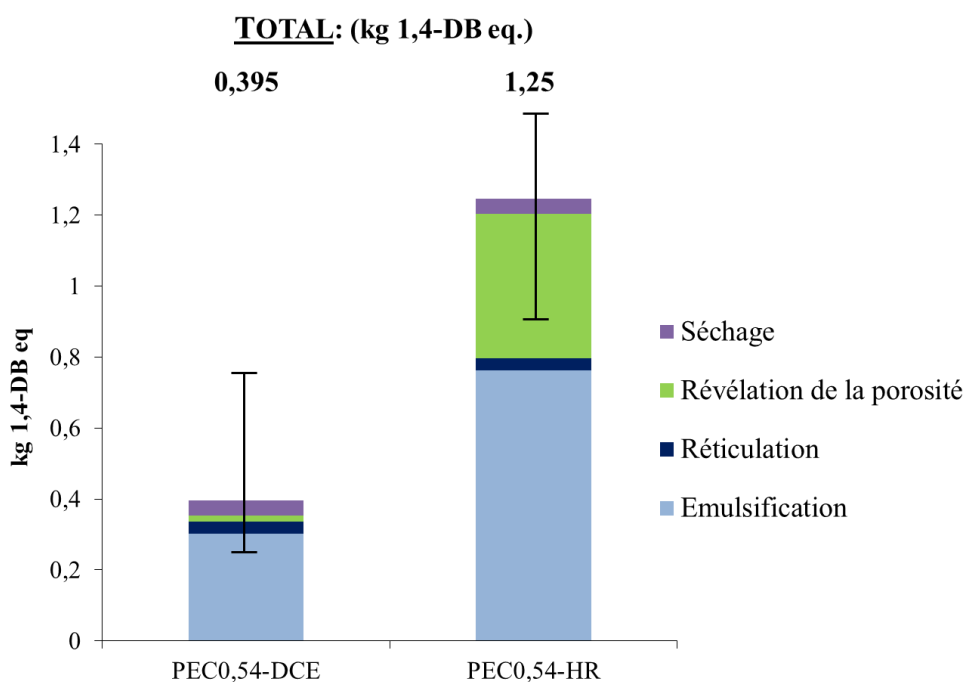
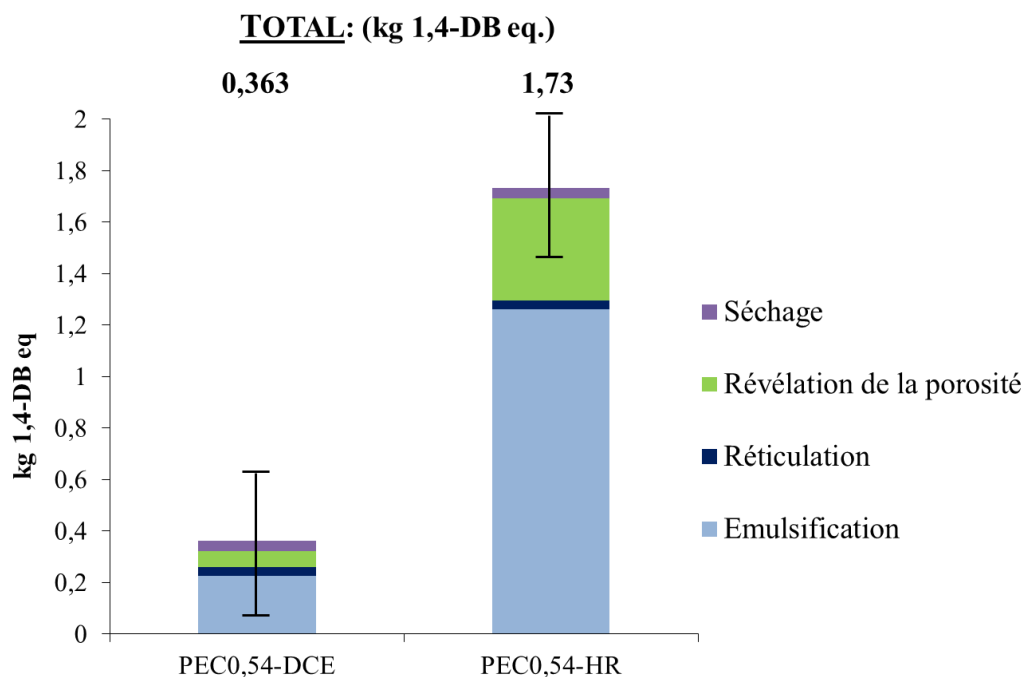


Figure 74: Comparaison des polyECs dans la catégorie « potentiel d'écotoxicité aquatique (eau marine) »



Les potentiels d'écotoxicité aquatique, qu'elle concerne l'eau douce ou l'eau marine, représente les impacts des substances toxiques sur les écosystèmes aquatiques. Les étapes d'émulsification dans la préparation des polyECs sont contributrices de ces impacts. Dans le cas de PEC_{0,54}-HR, la production de l'huile de ricin est mise en cause, pour les même raison citées auparavant. Quant au 1,2-dichloroéthane, sa production est aussi un paramètre influent sur les PECA 1 et 2 de PEC_{0,54}-DCE. Le 1,2-dichloroéthane est produit à partir de la chloration de l'éthylène. Or le réactif chloré est issu du procédé chlore-alcali (électrolyse de NaCl en solution par électrode de mercure) fortement demandeur en énergie selon la technologie [342,343]. Cette énergie utilisée est indirectement responsable de déchets miniers (lignite) qui nuisent aux écosystèmes [344]. Comme dans le cas de la toxicité pour l'Homme, le choix du mix énergétique français est conséquent en ce qui concerne l'écotoxicité aquatique.

vii- Potentiel d'écotoxicité terrestre (PECT)

Les contributions des étapes de préparation des polyECs dans l'impact PECT sont présentées dans la Figure 75.

Les écosystèmes terrestres sont aussi bien touchés par les émissions vers le sol que vers l'air et vers l'eau contrairement aux écosystèmes aquatiques qui sont moins sensibles aux émissions vers l'air par exemple. Les émissions de CO engendrées dans la production du *n*-propanol et les émissions liées au mercure utilisé dans le procédé chore-alcali, qui est un processus lié à la production du 1,2-dichloroéthane, sont largement réduites grâce à la boucle de recyclage du *n*-

propanol et du 1,2-dichloroéthane. La révélation de la porosité dans le cas de PEC_{0,54}-DCE est alors une étape bénéfique (Figure 75, Figure 76).

Figure 75: Comparaison des polyECs dans la catégorie « potentiel d'écotoxicité terrestre »

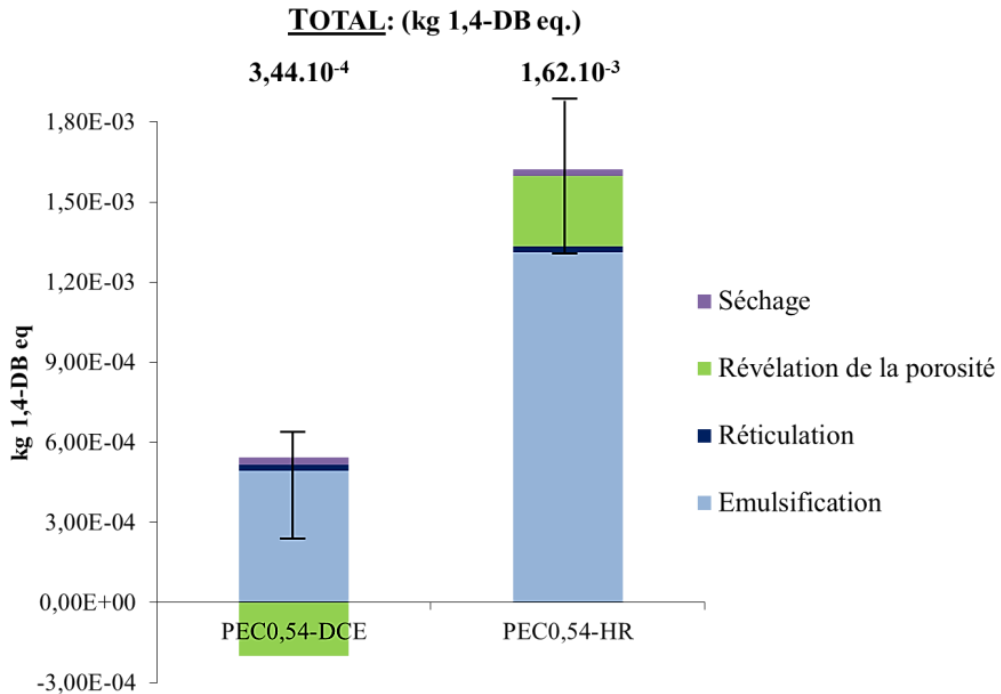
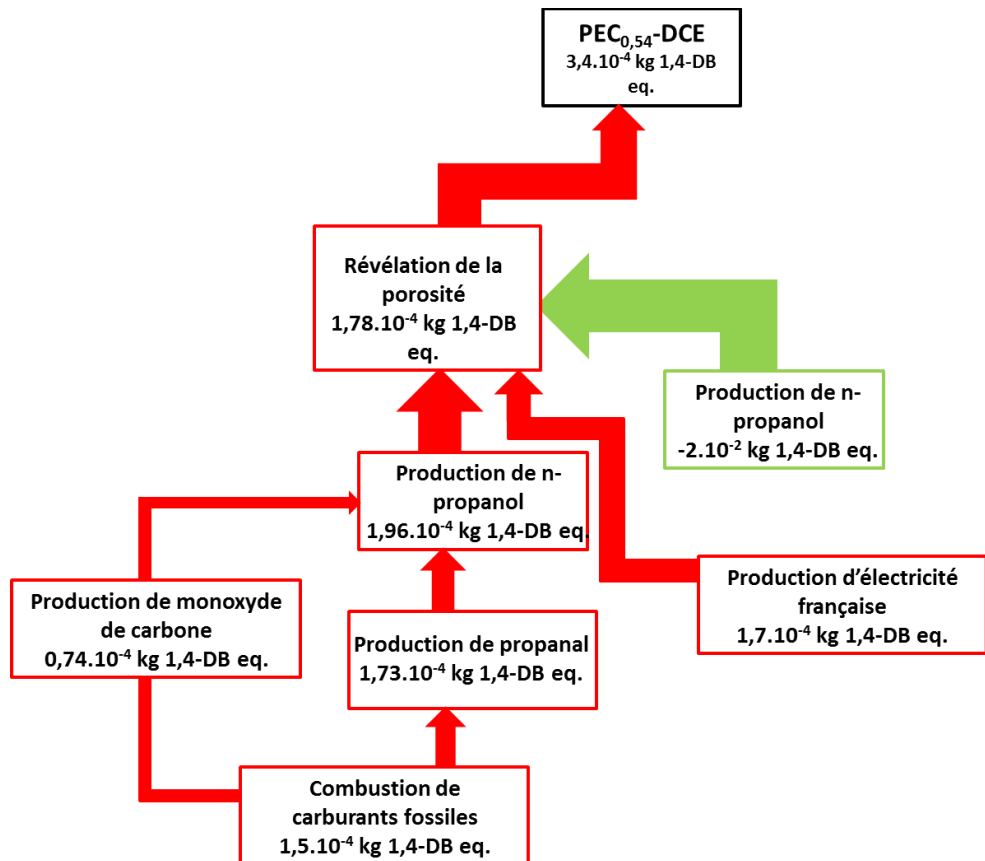


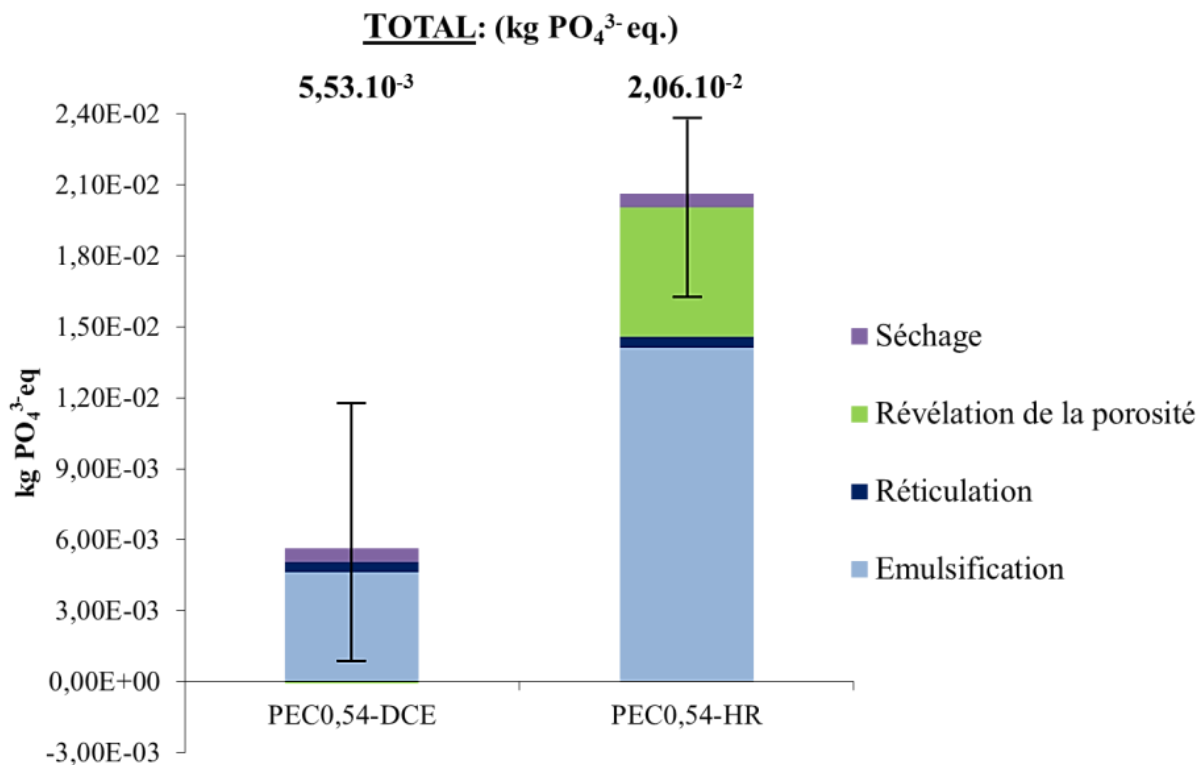
Figure 76: Arborecence des contributions des processus majeurs de PEC_{0,54}-DCE dans la catégorie PECT



viii- Potentiel d'eutrophisation (PE)

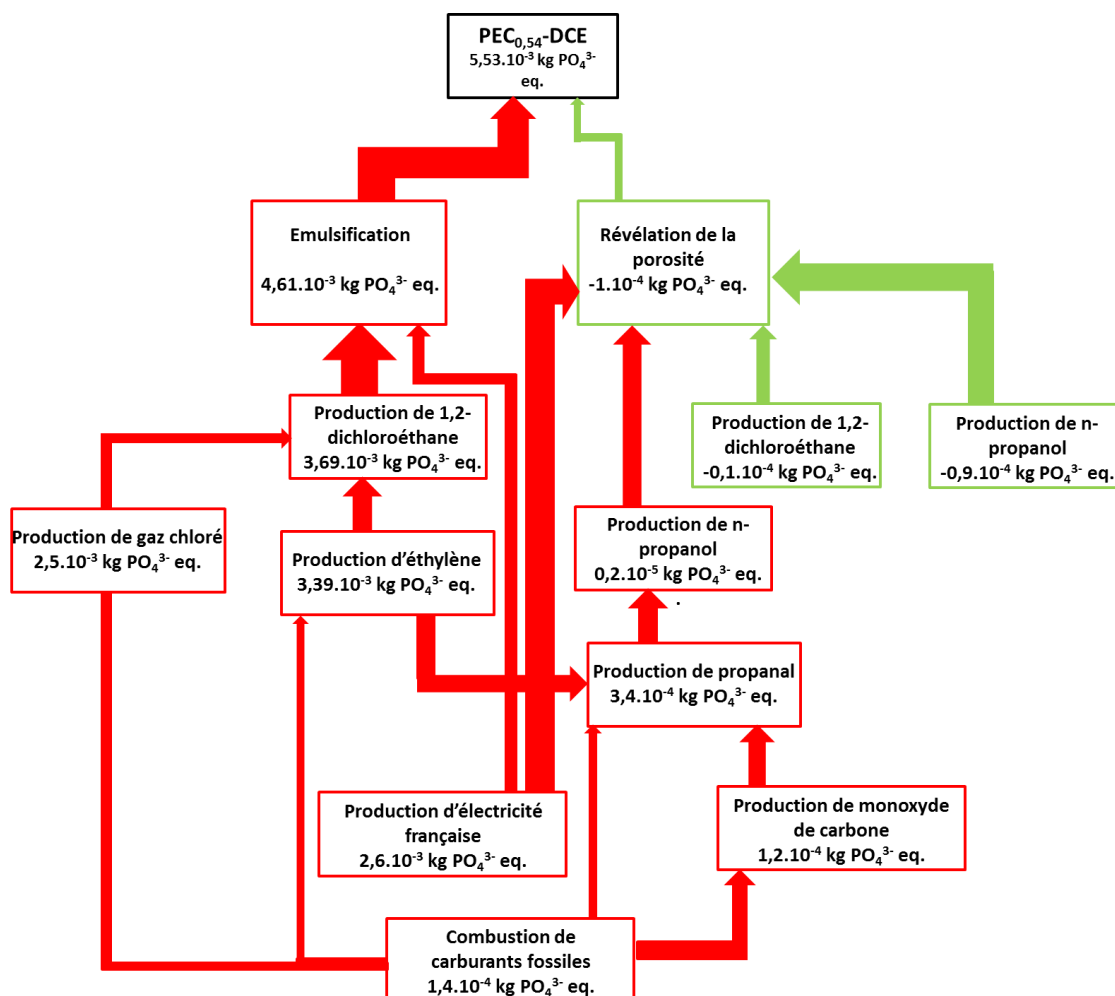
Les contributions des étapes de préparation des polyECs dans l'impact PE sont présentées dans la Figure 77.

Figure 77: Comparaison des polyECs dans la catégorie « potentiel d'eutrophisation »



Le PE de la préparation de PEC_{0,54}-DCE est quasiment quatre fois plus faible que celui de la préparation de PEC_{0,54}-HR. Même si la production du 1,2-dichloroéthane est ici mise en jeu, la contribution de ce solvant est tout même réduite par la boucle de recyclage du procédé lors de la révélation de la porosité (Figure 78).

Figure 78: Arborecence des contributions des processus majeurs de PEC_{0,54}-DCE dans la catégorie PE

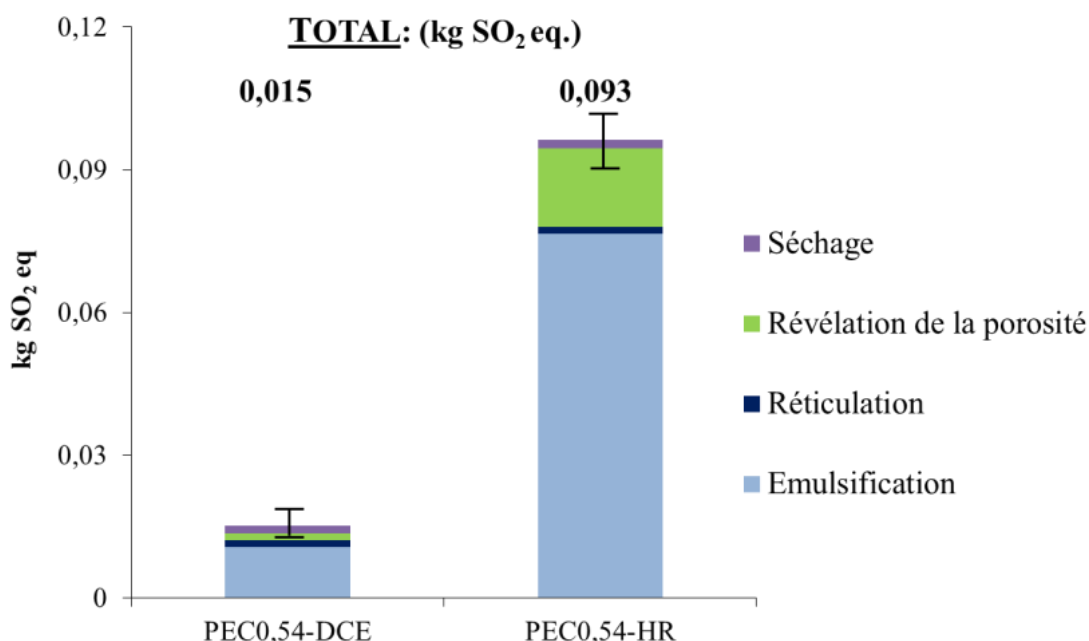


ix- Potentiel d'acidification (PA)

Les contributions des étapes de préparation des polyECs dans l'impact PE sont présentées dans la Figure 79.

Le PA de la préparation de PEC_{0,54}-HR est six fois plus que le PA de la préparation de PEC_{0,54}-DCE. Comme pour la majorité des catégories d'impacts, la méthode de production de l'huile de ricin est fortement impliquée. L'électricité mise en jeu et la production industrielle de l'hexane émettent des substances acidifiantes telles que SO₂, NO_x and NH₃.

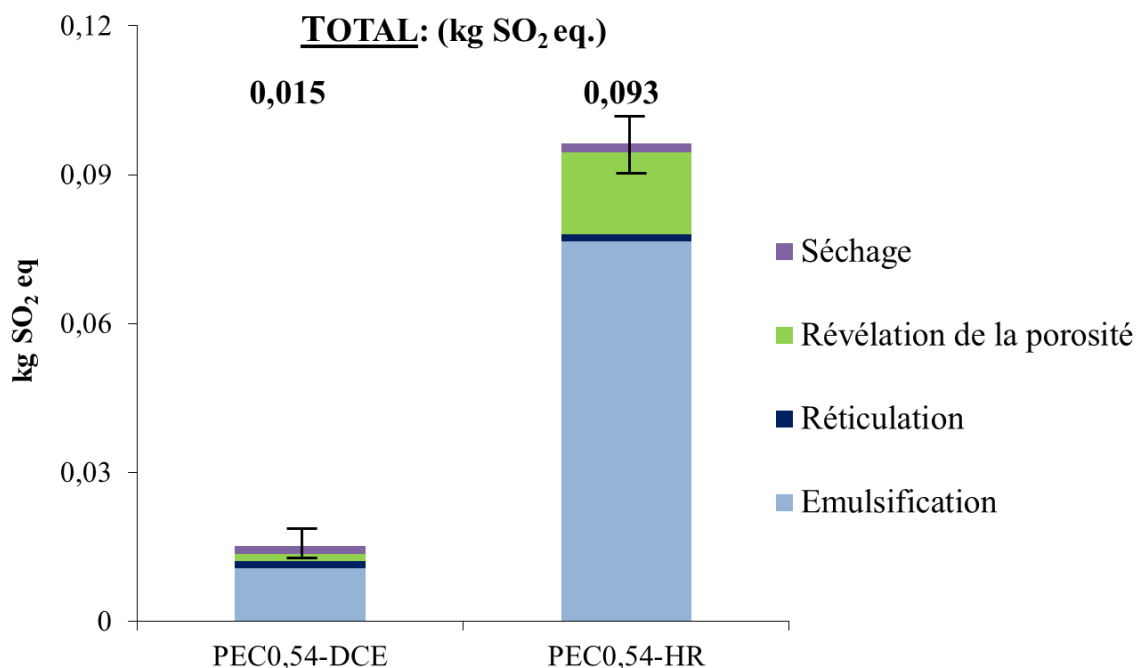
Figure 79: Comparaison des polyECs dans la catégorie « potentiel d'acidification »



x- Utilisation des terres (UT)

Les contributions des étapes de préparation des polyECs dans l'impact PE sont présentées dans la Figure 80.

Figure 80: Comparaison des polyECs dans la catégorie « utilisation des terres »



L'utilisation des terres est une catégorie d'impacts qui est touchée par le choix de la méthode d'allocation. La production de la liqueur noire est donc une des causes principales de l'exploitation des terres engendrée par la préparation des polyECs de liqueur noire. Dans le cas

de PEC_{0,54}-HR, les terres utilisées pour la culture de plante de ricin et la production d'électricité brésilienne (à dominance hydraulique) engendrent une valeur de UT plus élevée que dans le cas de PEC_{0,54}-DCE. Comme pour PEC_{0,54}-HR, l'étape d'émulsification est le contributeur majeur à cause des installations industrielles nécessaire à la production du 1,2-dichloroéthane. Le domaine agricole et la production industrielle de produits chimiques sont les facteurs d'exploitation des terres dans cette étude.

III-4. Interprétation

III-4.1. Constat général

En termes d'étapes de procédé, l'émulsification est majoritairement contributrice de plusieurs impacts potentiels à cause de la nature des matières premières. Révéler la porosité par échange de solvant est aussi une étape déterminante sur les impacts environnementaux à cause de son besoin en solvant et en électricité. Cependant, la mise en place d'une boucle de recyclage conduit à certains bénéfices environnementaux, plus prononcés dans le cas de PEC_{0,54}-DCE que dans le cas de PEC_{0,54}-HR.

En considérant les résultats globaux de l'ACV, l'utilisation du 1,2-dichloroéthane plutôt que l'huile de ricin dans la préparation de polyECs de liqueur noire est préférable. Grâce à la boucle de recyclage mise en place dans le procédé et à une consommation modérée en électricité, la polymérisation d'émulsions « 1,2-dichloroéthane/liqueur noire » est moins impactante dans toutes les catégories d'impacts sauf concernant le réchauffement climatique. L'emploi d'une huile végétale telle que l'huile de ricin offre le bénéfice environnemental d'une production de CO₂ amoindrie par la phase de culture de la plante. Cependant, l'exploitation agricole, la production d'électricité locale et la méthode d'extraction industrielle de l'huile de ricin ont raison de ce caractère renouvelable et bénéfique envers le changement climatique. L'utilisation des ressources renouvelables est recommandée par les principes de la chimie verte (principe 7) mais grâce à l'ACV cette recommandation peut être mitigée. Est-il préférable d'employer un solvant issu de la biomasse dont la production est néfaste pour l'environnement, ou un solvant chloré issu de la pétrochimie mais facilement recyclable ?

III-4.2. Recommandations

L'ACV a pu mettre en évidence certains paramètres déterminants sur le profil environnemental des matériaux synthétisés dans ces travaux de thèse. De là, il est possible d'émaner des recommandations :

- Choix des matières premières :

L'utilisation d'un solvant pétrochimique pour l'émulsification de la liqueur noire est préférable dans cette étude. L'emploi d'une huile végétale est intéressant si l'objectif est de réduire uniquement le potentiel de réchauffement climatique (PRC) du procédé, à condition que le procédé d'extraction de l'huile soit peu néfaste à l'environnement. Les autres composants ont montré peu d'influence sur les résultats et suscite donc pas d'interrogation sur leur éventuel remplacement.

- Conditions expérimentales :

La consommation énergétique est fortement impliquée dans cette étude, que ce soit dans les processus en amont ou à l'échelle laboratoire. Les consommations en électricité au laboratoire peuvent être abaissées en diminuant les temps de réticulation, de lavage, de distillation (recyclage) et de séchage. Seul le temps d'émulsification est délicat à changer car pour assurer une bonne stabilité, il est recommandé d'ajouter progressivement la phase dispersée dans la phase continue. Dans un contexte d'une mise à l'échelle pilote, une optimisation du procédé d'un point énergétique est indispensable.

III-5. Conclusion

La modélisation du procédé de fabrication des polyECs de liqueur noire a nécessité un nombre important de données. Ces données, qu'elles soient issues de la base de données ecoinvent, de la littérature, d'estimations et de mesures en laboratoire, ont permis de déterminer les profils environnementaux de PEC_{0,54}-DCE et de PEC_{0,54}-HR. Les résultats ont montré que l'allocation de la liqueur noire, qui est la matière première principale de ces matériaux, a une influence notable sur les valeurs d'impacts. Etant donné que l'allocation économique renvoie à la vraie raison économique de la production du produit en déterminant les possibilités de valorisation, cette méthode a été privilégiée dans ce travail.

Des paramètres importants comme la production d'électricité et des matières premières ont été identifiés. Il s'est avéré que l'utilisation de l'huile de ricin est environnementalement néfaste comparé au 1,2-dichloroéthane dans le contexte de fabrication de polyECs de liqueur noire. D'une part la production de cette huile est particulièrement dommageable à l'environnement, et d'autre part elle n'a pas pu être recyclée et réutilisée, contrairement au 1,2-dichloroéthane.

IV- BILAN DU CHAPITRE

La préparation d'émulsions à base de liqueur noire a été rendue possible par une étude faisant intervenir plusieurs paramètres tels que l'agent émulsifiant et la phase dispersée. Les émulsions

les plus stables avant et après réticulation par l'épichlorhydrine ont été obtenues en utilisant le Pluronic F108, en tant qu'agent émulsifiant, et l'huile de ricin ou le 1,2-dichloroéthane, en tant que phases dispersées. Ces émulsions ont servi de précurseurs pour la préparation de matériaux polymères à porosité hiérarchisée et à la morphologie microcellulaire.

En valorisant la liqueur noire, co-produit industriel, les polyECs sont des matériaux issus de la biomasse. Cela leur confère un aspect écologique. Cet aspect est seulement vrai si le procédé de fabrication des polyECs a peu d'impact sur l'environnement. Dans une démarche d'éco-conception, l'analyse du cycle de vie (ACV) a par conséquent été utilisée pour évaluer ces impacts environnementaux et identifier les paramètres contributeurs. Les résultats d'ACV ont montré que le facteur énergétique était un point clé pour l'optimisation du procédé, d'un point de vue environnemental, à plus grande échelle. De plus, grâce à l'ACV, la nature de la phase dispersée s'est révélée être un contributeur majeur des impacts environnementaux du procédé de fabrication des polyECs. Contrairement à ce qu'indiquent les principes de la chimie verte, l'emploi d'une ressource renouvelable, dans notre cas une huile végétale, n'est pas une meilleure stratégie d'éco-conception que l'emploi d'un solvant issu de la pétrochimie.

Pour la suite de ces travaux de thèse, l'étude des matériaux poreux à partir de liqueur noire sera centrée sur les émulsions « 1,2-dichloroéthane/liqueur noire ».

CHAPITRE 3 :

Obtention de carbones poreux à partir de polymères poreux issus de la liqueur noire

Préambule :

Les polyECs étudiés dans le chapitre précédent présentent un inconvénient majeur qui est leur caractère hygroscopique. Comme le montre la Figure 81 une pellicule de moisissure a tendance à se développer à la surface du matériau. Cette observation a été corrélée avec l'évolution de la masse au cours du temps. Les masses de cinq échantillons de polyECs ont été mesurées tous les deux mois sur 8 mois et augmentaient d'environ 2 % à chaque pesée. La prise en eau dépend bien évidemment du taux d'humidité ambiant.

Figure 81: Aspect extérieur des polyECs avant et après vieillissement



Une manière de remédier à l'instabilité biologique des polyECs de liqueur noire consiste à transformer la matrice polymère en matrice carbonée. Ce chapitre concerne l'étude de la carbonisation des polyECs de liqueur noire, de façon à s'affranchir des contraintes climatiques et d'augmenter les propriétés poreuses, tout en gardant la forme microcellulaire interconnectée qui fait la spécificité de ces matériaux.

La première partie de ce chapitre concerne l'étude de la concentration des émulsions « 1,2-dichloroéthane/liqueur noire » afin d'analyser l'influence de ce paramètre sur les caractéristiques du matériau carboné, qui constituera la deuxième partie de ce chapitre.

I- CARBONISATION DES POLYECs

L'objectif est d'étudier l'effet de la carbonisation sur les polyECs ainsi que l'influence leur propriétés poreuses sur celles des carbones poreux finaux.

I-1. Gamme de porosité des polyECs à carboniser

L'influence de la concentration en phase dispersée a été étudiée pour des émulsions de formulation suivante :

- Phase continue : 89 %m liqueur noire, 7 %m épichlorhydrine, 4 %m Pluronic F108.
- Phase dispersée : 1,2-dichloroéthane (DCE)

Les émulsions de fractions volumiques en phase dispersée égales à 0,54, 0,64 et 0,74 sont codifiées par EC_{0,54}, EC_{0,64} et EC_{0,74} respectivement, et les polyECs correspondants sont codifiés par PEC_{0,54}-LN, PEC_{0,64}-LN et PEC_{0,74}-LN.

I-1.1. Analyse des densités et des porosités totales des polyECs

Les densités des polyECs sont reportées dans le Tableau 28, ainsi que les porosités correspondantes.

Tableau 28: Comparaison des porosités des polyECs en fonction de la fraction volumique de l'émulsion précurseur

	PEC _{0,54} -LN	PEC _{0,64} -LN	PEC _{0,74} -LN
Densité apparente, ρ_{ap} ^a	0,73 ± 0,3	0,54 ± 0,2	0,41 ± 0,2
Densité du squelette, ρ_{sq} ^b	1,53 ± 0,01	1,52 ± 0,01	1,52 ± 0,01
Porosité attendue (%) ^c	54	64	74
Porosité expérimentale (%) ^d	52 ± 2	64 ± 3	73 ± 2

^a calculée par l'équation suivante : $\rho_{ap} = \rho_{sq}(1 - P)$, où P est la porosité expérimentale

^b déterminée par pycnométrie à l'hélium

^c correspond à la fraction volumique de l'émulsion précurseur

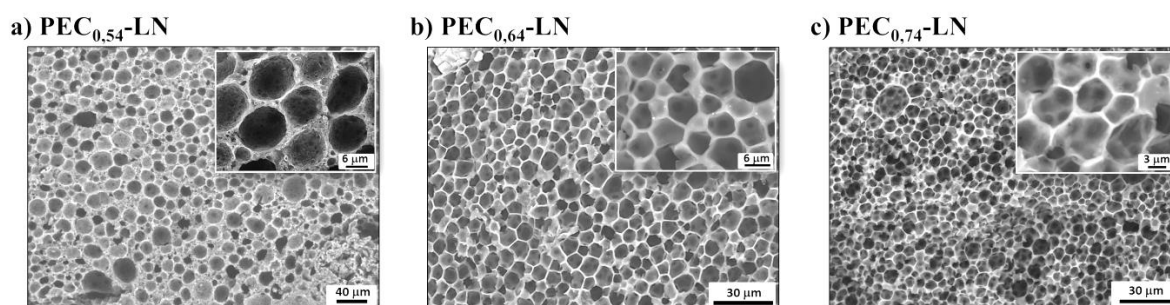
^d déterminée par porosimétrie à intrusion de mercure

Les densités des squelettes des polyECs PEC_{0,74}-LN, PEC_{0,64}-LN et PEC_{0,54}-LN varient peu d'un échantillon à un autre. Les densités apparentes des échantillons décroissent en augmentant la concentration de l'émulsion précurseur. La porosité expérimentale correspond à la porosité attendue qui est conditionnée par la concentration de l'émulsion. Plus la concentration de l'émulsion précurseur est élevée plus le polyEC est poreux. Nous pouvons alors affirmer que la phase dispersée, le 1,2-dichloroéthane, ne s'est pas ou s'est peu volatilisée durant l'émulsification et la réticulation. L'extraction du 1,2-dichloroéthane de la matrice polymère est aussi admise efficace.

I-1.2. Analyse de la morphologie des polyECs

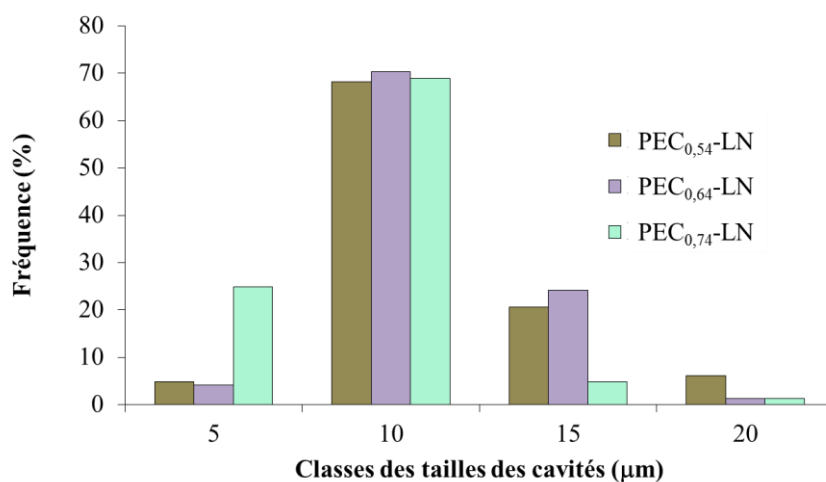
Les morphologies des polyECs ont été observées au microscope électronique à balayage. Trois fragments bien distincts prélevés dans chaque échantillon ont été étudiés à différents grossissements. La Figure 82 présente la morphologie des structures poreuses dominantes au cœur des polyECs PEC_{0,74}-LN, PEC_{0,64}-LN et PEC_{0,54}-LN.

Figure 82: Morphologie des polyECs observée au MEB



Quelle que soit la concentration de l'émulsion précurseur, les polyECs possèdent une macroporosité représentée par des cavités sphériques. Ces cavités forment un réseau de macropores, dit microcellulaire, d'une certaine régularité. La régularité d'une morphologie microcellulaire dépend la distribution de taille des cavités qui la compose. Grâce à une analyse statistique conduite sur plus de cent cavités, les distributions de taille des cavités ont pu être déterminées et sont détaillées dans la Figure 83.

Figure 83: Distribution de taille des cavités (macropores) en fonction de la fraction volumique



L'analyse de la taille des cavités démontre que la majorité d'entre elles ont un diamètre compris entre 5 et 10 µm (Figure 83). PEC_{0,74}-LN, PEC_{0,64}-LN et PEC_{0,54}-LN possèdent respectivement 69 %, 70 % et 68 % des cavités dont le diamètre est situé dans cette intervalle. PEC_{0,64}-LN et PEC_{0,54}-LN comptabilisent quatre à cinq fois plus de cavités comprises entre 10 et 15 µm de diamètre que PEC_{0,74}-LN. A l'inverse, PEC_{0,74}-LN présente six fois plus de cavités de diamètre inférieur à 5 µm que PEC_{0,64}-LN et PEC_{0,54}-LN. La taille des cavités diminuent donc avec l'augmentation de la concentration de l'émulsion précurseur. La cause de ce phénomène peut être attribuée à la durée de cisaillement qui fragmente la phase dispersée de l'émulsion en plus petites gouttes.

I-1.3. Interconnexions des polyECs

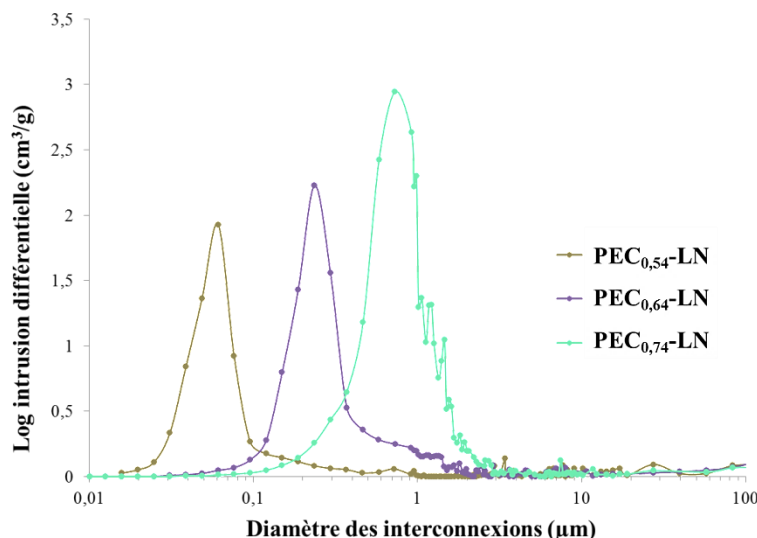
Entre chaque goutte de l'émulsion se trouve une épaisseur de phase continue qui diminue lorsque la concentration en phase dispersée augmente. Lors de la réticulation, cette épaisseur se rompt aux points les plus minces créant des interconnexions. Ces interconnexions peuvent être observables au MEB si leur diamètre est suffisamment grand. Dans le cas échéant, les interconnexions peuvent être caractérisées par leur pourcentage de présence, I (%) (degré d'interconnexion), par la méthode suivante :

$$I (\%) = \frac{\text{Surface des interconnexions}}{\text{Surface de la cavité}} = \frac{N \times f \times S_{\text{interconnexion}}}{\pi \times D^2} = \frac{N \times f \times \pi \times (d/2)^2}{\pi \times D^2} = \frac{N \times f \times d}{4 \times D^2}$$

où N est le nombre d'interconnexion de la cavité estimé au MEB, f le facteur de correction égal à 2,3 (voir partie expérimentale), D le diamètre de la cavité et d le diamètre moyen des interconnexions. Les degrés d'interconnexion calculés sont : 0,71 %, 1,15 % et 1,95 % pour PEC_{0,54}-LN, PEC_{0,64}-LN et PEC_{0,74}-LN respectivement. Le pourcentage d'interconnexion est donc croissant avec la fraction volumique des émulsions précurseurs.

La distribution de taille des interconnexions a été déterminée par la porosimétrie à intrusion de mercure. Une seule grande famille de taille d'interconnexions a été constatée pour chaque fraction volumique étudiée (Figure 84). Cependant, les distributions ne sont pas centrées sur la même valeur. En effet, PEC_{0,54}-LN possède des interconnexions de diamètres situés autour de 0,05 µm alors que les diamètres des interconnexions de PEC_{0,64}-LN et PEC_{0,74}-LN sont centrés sur 0,25 µm et 0,9 µm, respectivement. Ainsi, la taille des interconnexions augmente avec la fraction volumique de l'émulsion précurseur.

Figure 84: Distribution de taille des interconnexions des polyECs en fonction de la fraction volumique de l'émulsion précurseur



I-1.4. Conclusion

La morphologie et la porosité des polyECs de liqueur noire sont définies par la géométrie des gouttes, leur ratio dans la phase continue et la stabilité des émulsions précurseurs. En effet, en augmentant la fraction volumique de l'émulsion, la porosité totale du matériau, la taille et le pourcentage des interconnexions augmentent, à l'inverse les tailles des cavités ont tendance à diminuer. Par conséquent, plus l'émulsion est concentrée, plus la circulation des fluides dans le polyEC sera aisée. Cette affirmation est vraie si la morphologie du matériau est bien microcellulaire, c'est-à-dire si l'émulsion précurseur est stable pendant la réticulation.

I-2. Programme de carbonisation

Le programme de carbonisation repose sur les paramètres suivants :

- Conditions du milieu :

Les conditions du milieu sont représentées par la pression, la nature du milieu (oxydante ou réductrice) et la température. Typiquement, une carbonisation se fait à pression atmosphérique (1 bar) mais il est possible de réduire cette pression à l'aide d'une pompe adaptée. Dans ces travaux de thèse, deux conditions de pression ont été étudiées : 1 bar et 3 mbar. La nature du milieu dépend du gaz de balayage. Sous atmosphère oxydante, la combustion du matériau est inévitable. Il est donc nécessaire de faire un balayage avec un gaz inerte tel que l'azote (N₂). Quant aux conditions thermiques, elles sont expliquées ci-dessous.

- Rampe de température :

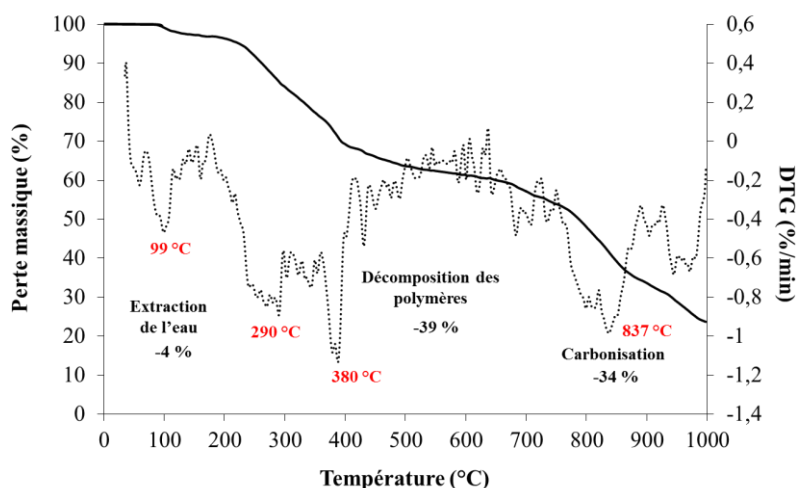
Elle doit être la plus lente possible afin de ne pas dégrader le monolithe par une surpression à l'intérieur de la porosité à la génération de gaz de dégradation. Dans cette étude, la rampe est fixée à 1 °C/min.

- Paliers de température :

Les paliers de température correspondent au départ d'espèces particulières. Afin de connaître les paliers adaptés au matériau à carboniser, une analyse thermogravimétrique (ATG) est nécessaire. Dans cette étude, une analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie de masse (ATG/SM) sous atmosphère inerte a été effectuée sur PEC_{0,74}-LN. Les résultats d'ATG/SM montrent la présence de trois phases majeures (Figure 85). La première phase concerne la perte d'eau (4 %m) contenue dans les parois du polyEC entre 100 °C et 200 °C. Au-delà de cette température les espèces organiques commencent à se dégrader jusqu'à 400 °C. La perte de masse

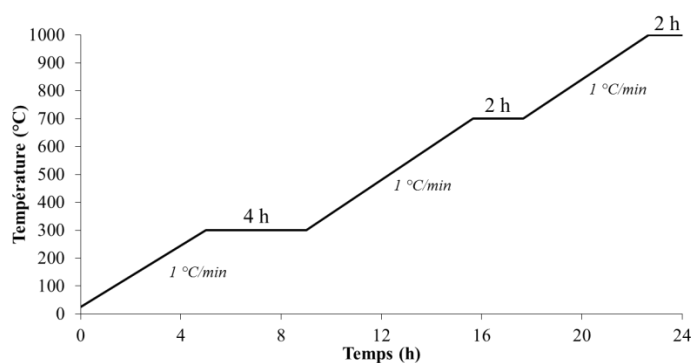
totale associée est de 39 %m et correspond à la volatilisation d'espèces réduites (CH_4 , H_2S , etc). A partir de 700 °C, des réactions d'oxydation ont lieu grâce à l'oxygène présent dans la matrice du polyEC. La perte de masse constatée est 34 % et correspond au départ de CO et CO_2 .

Figure 85: Pertes de masse du polyEC de liqueur noire en fonction de la température par analyse thermogravimétrique



Les résultats d'ATG/SM fournissent des informations sur le comportement du matériau durant la carbonisation. La carbonisation de la liqueur noire a été peu discutée dans la littérature pour la production de matériaux poreux. Néanmoins, Zhao et al. [197] ont préparé des charbons actifs à partir de liqueur noire à des températures maximales comprises entre 500 °C et 900 °C, et une rampe de température de 10 °C/min. S'inspirer de ces conditions de carbonisation serait une erreur car les polyECs n'ont plus la même composition que la liqueur noire. En effet, après lavage et séchage, la matrice des polyECs ne contient a priori plus d'eau et est débarrassée d'éventuelles impuretés hydrosolubles. Par conséquent, le programme de carbonisation des polyECs a été établi à partir de travaux portant sur la transformation de la lignine en matériaux carbonés [345–348], et corrélés avec les résultats d'ATG/SM (Figure 86).

Figure 86: Programme de carbonisation du carboEC de liqueur noire



Dans un premier temps le polyEC est chauffé jusqu'à 300 °C pour permettre l'évaporation totale de l'eau résiduelle contenue dans les parois. La température est maintenue à 300 °C pendant 4 h afin de dégrader les biopolymères. La décomposition thermique de la lignine est complexe et régie par des coupures de chaînes latérales en parallèle avec des réactions de réticulation [345]. Un second palier a été fixé à 700 °C car il correspond à la zone de formation du carbone amorphe. Enfin, un dernier palier à 1000 °C est nécessaire pour achever la formation du carbone amorphe par des réarrangements intermoléculaires.

I-3. Propriétés poreuses des carboECs

Les carboECs résultant de la carbonisation de PEC_{0,54}-LN, PEC_{0,64}-LN et PEC_{0,74}-LN seront codifiés par CEC_{0,54}-LN, CEC_{0,64}-LN et CEC_{0,74}-LN, respectivement.

I-3.1. Rendements en cendres

Lors de la carbonisation, les espèces chimiques qui composent les parois du monolithe subissent diverses réactions et réarrangements qui entraînent leur volatilisation (voir chapitre 1A, section IV-2.). Le départ des gaz formés entraîne une perte massique. Le rendement en cendres représente l'efficacité de la carbonisation à produire à moindre perte un matériau carboné. Il est calculé par l'équation suivante : $r_c = (m_{finale}/m_{initiale}) \times 100$; où m_{finale} est la masse du matériau carboné en fin de carbonisation, et $m_{initiale}$ la masse de l'échantillon avant la carbonisation. Ce rendement dépend à la fois de la composition du précurseur et des conditions de carbonisation. Dans cette étude, la carbonisation a été effectuée à pression atmosphérique (1 bar) et sous pression réduite (3 mbar). La carbonisation est également accompagnée d'une perte volumique (Figure 87). Cette perte volumique est appelée ici retrait volumique. Les rendements des carbonisations et les pertes volumiques associées sont résumés dans le Tableau 29 :

Tableau 29: Rendements en cendres et retraits volumiques de la carbonisation des polyECs de liqueur noire

	Rendements en cendres (%)		Retraits volumiques (%)	
	1 bar	3 mbar	1 bar	3 mbar
CEC_{0,54}-LN	27 ± 2	23 ± 1	27 ± 1	28 ± 1
CEC_{0,64}-LN	26 ± 1	21 ± 1	29 ± 2	31 ± 2
CEC_{0,74}-LN	24 ± 2	20 ± 2	30 ± 2	31 ± 1

Sous pression réduite le rendement en cendres est moins élevé de 4 à 5 % qu'à pression atmosphérique. En réduisant la pression du milieu, la combustion des espèces est accélérée

résultant en une perte de masse plus conséquente qu'à pression atmosphérique. Les rendements reportés dans le Tableau 29 sont plus élevés que les rendements de carbonisation des polyECs de poly(acrylonitrile) [178], similaires à ceux des polyECs de poly(1,1-dichloroéthène) [183], mais plus faibles que dans le cas des poly(résorcinol-co-formaldéhyde) carbonisés [175]. Le rendement en cendres des carboECs de liqueur noire est bien inférieur à celui de la carbonisation de la lignine Kraft [345].

On a montré précédemment que plus l'émulsion était concentrée plus le polyEC résultant était poreux et interconnecté (sections I-1.). Cette caractéristique permet alors soulever la question de circulation du gaz dans la structure poreuse lors de la carbonisation. Plus le matériau est poreux et interconnecté, plus le dégazage des produits formés (CH_4 , H_2S , CO , etc) sera facilité, favorisant ainsi la transformation du polyEC en carbone poreux. A l'issue de la carbonisation à pression atmosphérique, les retraits volumiques de $\text{CEC}_{0,54}\text{-LN}$, $\text{CEC}_{0,64}\text{-LN}$ et $\text{CEC}_{0,74}\text{-LN}$ sont de $27 \pm 1 \%$, $29 \pm 2 \%$, $30 \pm 2 \%$, respectivement. En appliquant une pression réduite, ces valeurs de retrait volumique augmentent d'environ 1 % pour les trois carboECs.

Figure 87: Aspects des matériaux avant et après carbonisation



I-3.2. Analyse des densités et des porosités totales des carboECs

La densité du squelette des matériaux dépend de la composition de la matrice solide. Lorsque la matrice biopolymère des polyECs est transformée en carbone, sa densité change. Les densités du squelette des carboECs $\text{CEC}_{0,54}\text{-LN}$, $\text{CEC}_{0,64}\text{-LN}$ et $\text{CEC}_{0,74}\text{-LN}$ ont été mesurées par la porosimétrie à intrusion de mercure et sont égales à $1,98 \pm 0,01$, $1,99 \pm 0,01$, $1,99 \pm 0,01$, respectivement. Ces valeurs de densité sont typiques des structures carbonées.

Il est possible de prédire la porosité totale des carboECs à partir des densités des polyECs précurseurs et des carboECs, et de la porosité des polyECs précurseurs. La porosité initiale (polyEC) est égale à :

$$P_i = 1 - \frac{\rho_{ap,i}}{\rho_{sq,i}} = 1 - \frac{m_i}{V_{total,i} \times \rho_{sq,i}}, \text{ où } \rho_{ap,i} \text{ est la densité apparente du}$$

polyEC, $\rho_{sq,i}$ sa densité squelettale, m_i sa masse, et $V_{total,i}$ son volume. La porosité finale (carboEC), notée P_f , est exprimée de la même manière : $P_f = 1 - \frac{\rho_{ap,f}}{\rho_{sq,f}} = 1 - \frac{m_f}{V_{total,f} \times \rho_{sq,f}}$, où la masse m_f du carboEC est égale à la masse m_i du polyEC multipliée par le rendement en cendres, noté r_c . En exprimant la masse m_i du polyEC en fonction de la porosité P_i , la porosité du carboEC peut être calculée ainsi : $P_f = 1 + \frac{(P_i-1) \times V_{total,i} \times \rho_{sq,i} \times r_c}{V_{total,f} \times \rho_{sq,f}}$. Les porosités des carboECs calculées et les porosités expérimentales, déterminées par porosimétrie à intrusion de mercure, sont reportées dans le Tableau 30:

Tableau 30: Détermination de la porosité totale des carboECs

	Conditions de carbonisation : 1 bar			Conditions de carbonisation : 3 mbar		
	CEC _{0,54} -LN	CEC _{0,64} -LN	CEC _{0,74} -LN	CEC _{0,54} -LN	CEC _{0,64} -LN	CEC _{0,74} -LN
Porosité, P_f (%)	87 ± 4	90 ± 5	91 ± 5	89 ± 5	92 ± 5	94 ± 5
Porosité expérimentale (%)	73 ± 1	74 ± 2	75 ± 2	75 ± 2	75 ± 2	75 ± 3

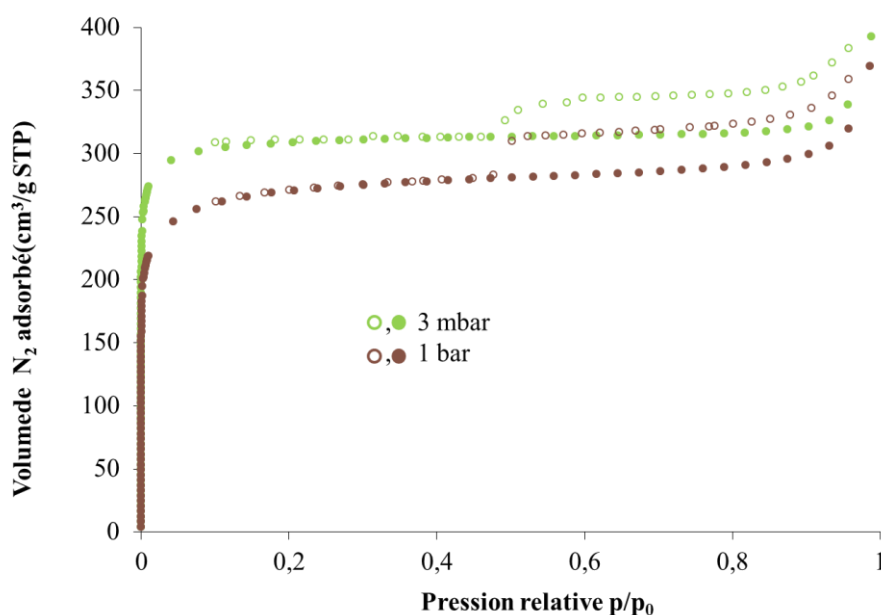
Nous pouvons constater que la porosité expérimentale diffère de plus de 10 % de la porosité calculée. L'estimation de la porosité par la formule démontrée précédemment est sujette à un certain nombre d'incertitudes intervenant lors de la mesure des volumes et des masses des monolithes. De plus, la mesure de la porosité totale par porosimétrie à intrusion de mercure s'accompagne aussi d'incertitudes expérimentales.

L'analyse des rendements en cendres a montré que la carbonisation sous pression réduite favorisait davantage la volatilisation des espèces. Les porosités totales des carboECs obtenues sous pression réduite sont similaires à celles des carboECs obtenus sous pression atmosphérique. La technique de porosimétrie à intrusion de mercure ne permet pas d'analyser les pores dont le diamètre est inférieur à 3,5 nm. Par conséquent, la porosité expérimentale n'est représentée que par les macropores ($d > 50$ nm) et une partie des mésopores ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$).

I-3.3. Analyse de la microporosité et de la mésoporosité des carboECs

Par la technique d'adsorption d'azote, une courbe d'adsorption isotherme est obtenue. A titre d'exemple, les courbes d'adsorption d'azote des carboECs préparés à pression atmosphérique et sous pression réduite sont présentées dans la Figure 88. Les profils d'adsorption sont de type IV. La partie initiale de la courbe montre le remplissage des micropores en monocouche. La présence d'une hystérèse représente la désorption dans les mésopores, preuve de leur présence.

Figure 88: Courbes d'adsorption isothermes de la carbonisation de CEC_{0,74}-LN en fonction des conditions de pression



Il est important d'analyser le type de porosité créée car chaque type de pore a ses propres caractéristiques (voir chapitre 1A, sections I-2. et IV-3.). La technique d'analyse de la porosité obtenue par la carbonisation est l'adsorption d'azote qui permet de quantifier les micropores et les mésopores (Tableau 31). Les méthodes BET et courbe-t permettent de caractériser l'ensemble des micropores. Pour apporter plus de détails, la méthode alpha-S a été utilisée dans le but de différencier les micropores et les ultramicropores (voir chapitre 1A, section I-3.). Enfin, la méthode BJH a permis de calculer le diamètre moyen des pores participant à l'adsorption et la désorption de l'azote.

Tableau 31: Résultats d'analyse des pores par adsorption d'azote des échantillons carbonisés

Méthode	BET		Courbe-t			Alpha-S						BJH	
	S _{BET} (m ² /g)	D _{ads} (nm)	S _{ext} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	S _{meso} (m ² /g)	S _{super} (m ² /g)	S _{ultra} (m ² /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	V _{super} (cm ³ /g)	V _{ultra} (cm ³ /g)	D _{ads} (nm)	D _{des} (nm)
Condition de carbonisation : 1 bar													
CEC _{0,54} -LN	467 ± 17	2,1 ± 0,4	19 ± 4	468 ± 26	0,21 ± 0,05	27 ± 4	262 ± 13	173 ± 15	0,06 ± 0,01	0,14 ± 0,02	0,14 ± 0,02	5,2 ± 0,2	3,4 ± 0,2
CEC _{0,64} -LN	504 ± 23	2,3 ± 0,2	24 ± 2	480 ± 12	0,20 ± 0,02	46 ± 2	266 ± 8	193 ± 9	0,08 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,08 ± 0,02	7,7 ± 0,5	5,2 ± 0,2
CEC _{0,74} -LN	1112 ± 53	1,8 ± 0,5	23 ± 2	1090 ± 36	0,43 ± 0,05	48 ± 2	467 ± 12	598 ± 89	0,10 ± 0,01	0,18 ± 0,02	0,24 ± 0,04	9,5 ± 0,5	6,4 ± 0,3
Condition de carbonisation : 3 mbar													
CEC _{0,74} -LN	1247 ± 66	1,9 ± 0,5	15 ± 3	1231 ± 39	0,47 ± 0,06	34 ± 1	495 ± 15	717 ± 77	0,12 ± 0,01	0,19 ± 0,02	0,28 ± 0,04	14 ± 0,9	6 ± 0,3

La caractéristique des carbones poreux la plus discutée est la surface spécifique, S_{BET} . La valeur de S_{BET} augmente avec la concentration de l'émulsion précurseur et par conséquent la porosité totale du polyEC précurseur. La surface spécifique est typiquement attribuable aux mésopores et aux micropores. La surface des supermicropores (S_{super}) et le volume correspondant, calculés par la méthode « courbe-t », sont aussi croissants avec la porosité du polyEC précurseur. Parmi les micropores se trouve la sous-catégorie des ultramicropores, c'est-à-dire des pores dont le diamètre est compris entre 0,4 nm et 0,7 nm. La surface ultramicroporeuse (S_{ultra}) de CEC_{0,74}-LN, calculée par la méthode alpha-S, est trois fois plus grande que celle de CEC_{0,54}-LN et CEC_{0,64}-LN. En carbonisant à pression atmosphérique, S_{ultra} de CEC_{0,74}-LN est d'environ 600 m²/g et augmente d'une centaine de m²/g si l'échantillon est carbonisé sous pression réduite (3 mbar). Quant à la part des mésopores à la surface, elle augmente aussi avec la concentration de l'émulsion précurseur mais de manière moins significative que celles des supermicropores et des ultramicropores. En revanche, d'après la méthode BJH, le diamètre des mésopores de CEC_{0,74}-LN est plus large que celui des mésopores de CEC_{0,54}-LN et CEC_{0,64}-LN, notamment pendant la carbonisation sous pression réduite.

Lorsque l'on s'intéresse à la répartition des pores dans la structure des matériaux, on constate que la proportion d'ultramicropores est croissante avec la concentration de l'émulsion précurseur (Tableau 32). Le pourcentage de présence des ultramicropores représente même plus de la moitié des pores dans le cas de CEC_{0,74}-LN, obtenus par carbonisation sous pression réduite.

Tableau 32: Répartition des pores en fonction de leur surface

	S_{macro}	$S_{més}$	S_{super}	S_{ultra}
Condition de carbonisation : 1 bar				
CEC _{0,54} -LN	4 %	6 %	54 %	36 %
CEC _{0,64} -LN	5 %	8 %	50 %	37 %
CEC _{0,74} -LN	2 %	4 %	41 %	53 %
Condition de carbonisation : 3 mbar				
CEC _{0,74} -LN	1 %	3 %	39 %	57 %

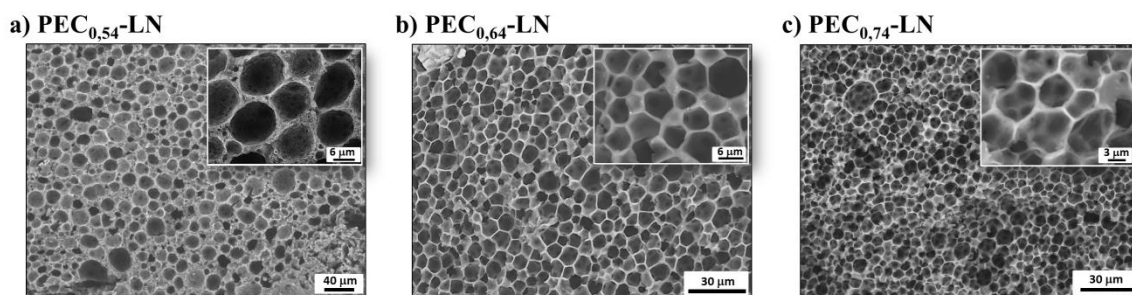
De manière générale, la carbonisation des polyECs de liqueur noire favorise la génération de la microporosité plutôt que de la mésoporosité. La présence de la microporosité, notamment l'ultramicroporosité, est nettement renforcée dans le cas de la carbonisation de polyECs déjà hautement poreux ($\varphi > 70 \%$), car la circulation du flux d'azote y est facilitée, comme discuté précédemment.

I-3.4. Analyse de la morphologie des carboECs

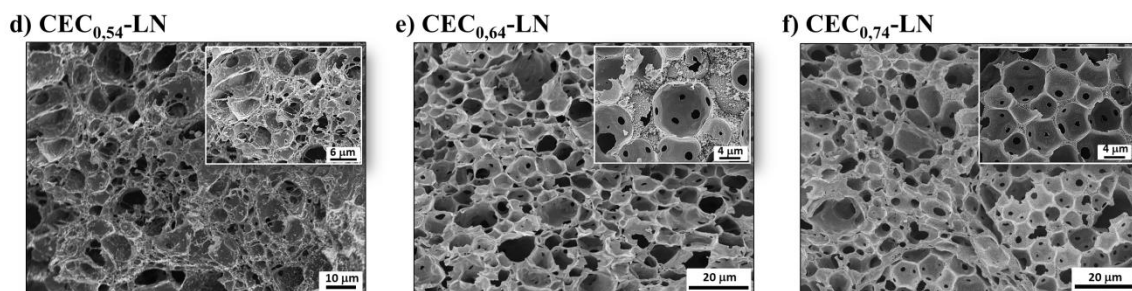
En carbonisant un matériau on prend le risque de déformer sa morphologie s'il n'est pas suffisamment résistant thermiquement [178]. La morphologie des carboECs a été observée par MEB. Trois fragments bien distincts prélevés dans chaque échantillon ont été étudiés à différents grossissements. La Figure 89 présente la morphologie des structures poreuses dominantes au cœur des polyECs $PEC_{0,74-LN}$, $PEC_{0,64-LN}$ et $PEC_{0,54-LN}$, et des carboECs correspondants, $CEC_{0,74-LN}$, $CEC_{0,64-LN}$ et $CEC_{0,54-LN}$.

Figure 89: Morphologies des polyECs et des carboECs observées au MEB

AVANT CARBONISATION :

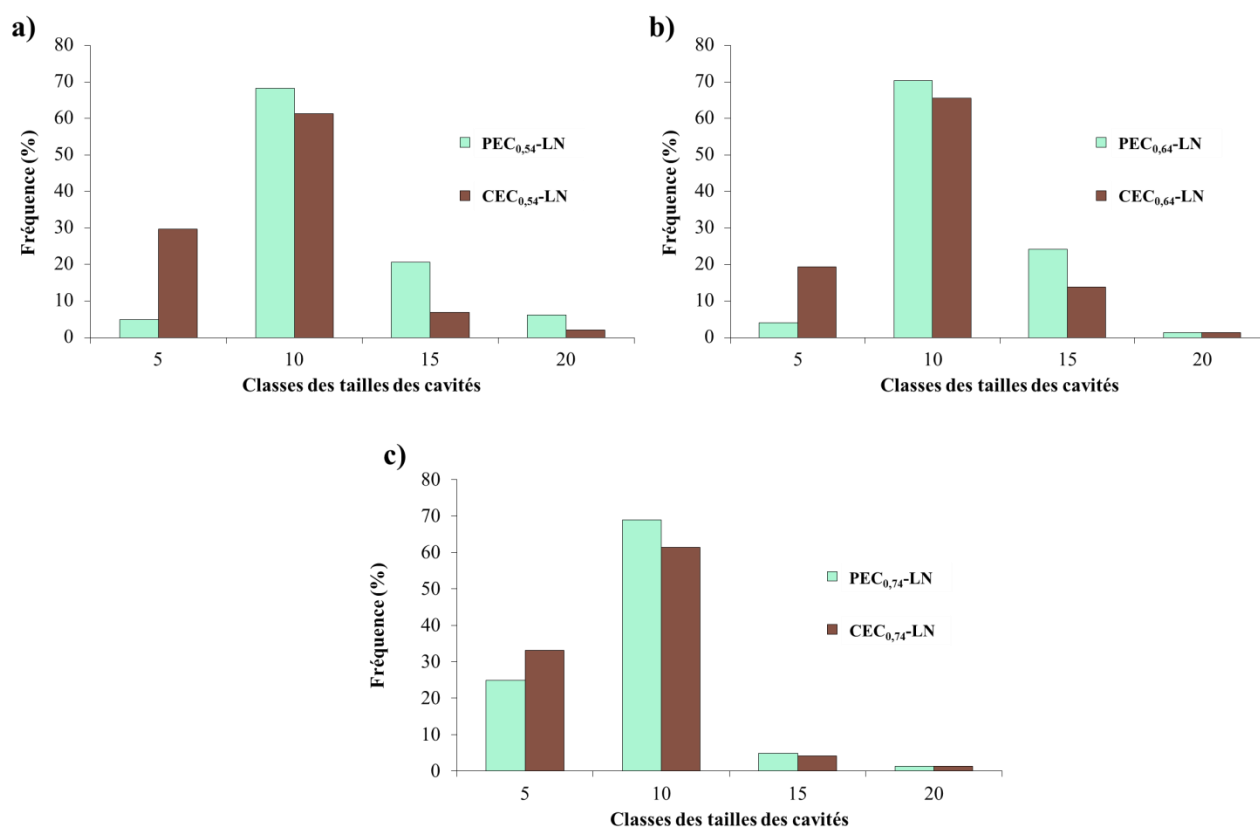


APRES CARBONISATION :



Le $PEC_{0,54-LN}$ ne semble pas garder sa morphologie après carbonisation, aussi bien en surface qu'au cœur du matériau. L'explication de ce phénomène n'est pas clairement établie mais on peut supposer que la faible interconnexion de $PEC_{0,54-LN}$ (0,71 %) pourrait entraver la circulation du flux d'azote causant un écrasement des cavités lors de la volatilisation des espèces. En revanche, la morphologie poreuse des matériaux a été conservée après carbonisation pour les polyECs issus d'émulsions concentrées à plus de 60% en phase dispersée. En effet, $CEC_{0,74-LN}$ et $CEC_{0,64-LN}$ présentent la même morphologie microcellulaire que leurs précurseurs ($PEC_{0,74-LN}$ et $PEC_{0,64-LN}$). De plus, les interconnexions sont mieux visibles après carbonisation, laissant ainsi penser que la carbonisation permet d'élargir ces interconnexions. L'évolution de la taille des cavités a été vérifiée par une analyse statistique à partir des images MEB. La distribution des tailles de cavités est présentée dans la Figure 90.

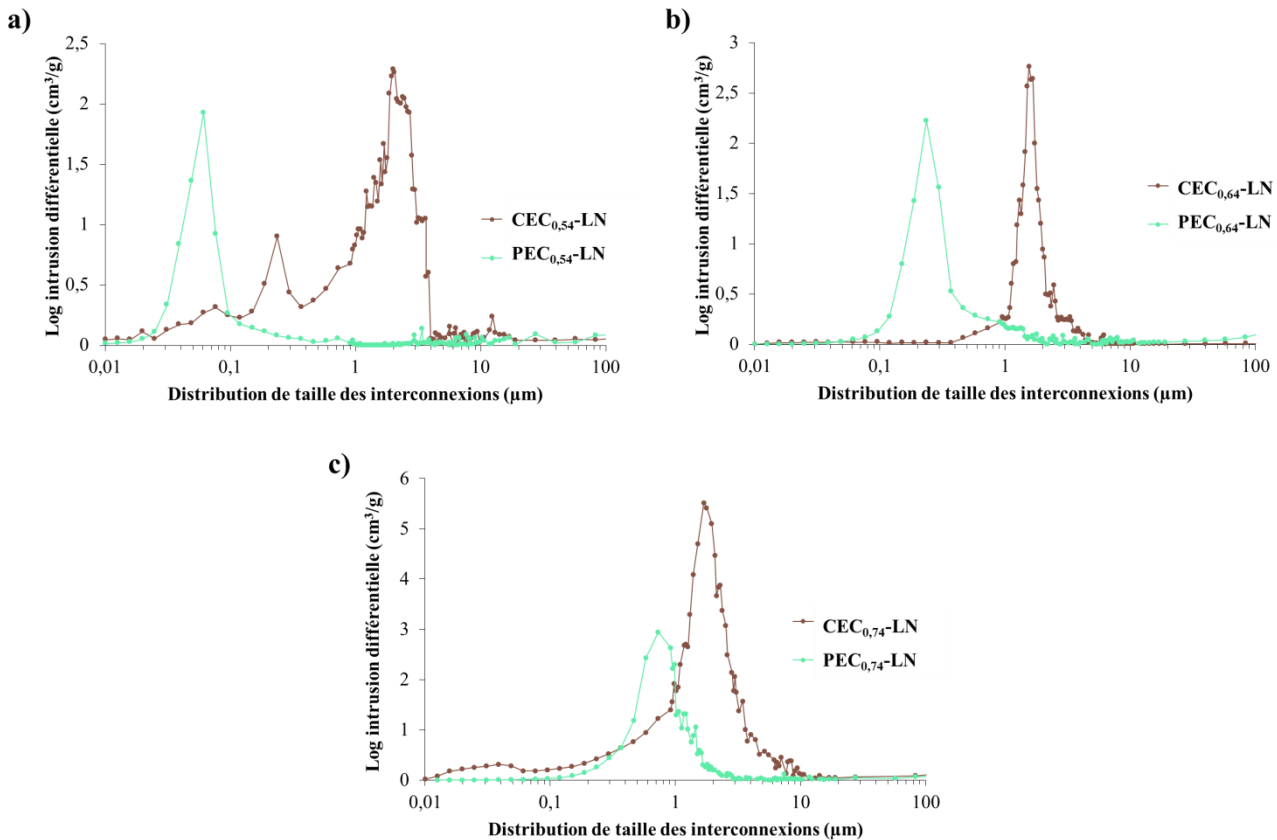
Figure 90: Distribution de taille des cavités avant et après carbonisation



Les distributions de taille des cavités des échantillons avant et après carbonisation sont comparables. Cependant, la proportion de diamètres inférieurs à 5 µm est plus grande après carbonisation au détriment des diamètres compris entre 5 et 10 µm. La diminution des tailles de cavités est probablement due au retrait volumique résultant de la carbonisation. Contrairement aux cavités, la taille des interconnexions augmentent avec la carbonisation (Figure 91). Les distributions de taille des interconnexions de CEC_{0,74}-LN, CEC_{0,64}-LN et CEC_{0,54}-LN sont effectivement centrées sur des valeurs plus élevées que dans le cas des polyECs précurseurs. Cette observation peut être corrélée avec les images MEB (Figure 89e et Figure 89f) qui révèlent des interconnexions mieux définies et plus larges après carbonisation. Les interconnexions des carboECs se situent toutes dans la même gamme de taille contrairement aux polyECs précurseurs.

Nous pouvons ainsi conclure que l'étape de carbonisation induit une rétraction des cavités et un élargissement des interconnexions, quelle que soit la porosité du polyEC précurseur.

Figure 91: Distribution de taille des interconnexions avant et après carbonisation



Dans la suite de ce travail, seul CEC_{0,74}-LN sera étudié car il présente le meilleur profil poreux, en ce qui concerne sa structure poreuse et sa morphologie.

I-4. Analyse de la composition chimique des matériaux carbonés

Avant carbonisation, un polyEC de liqueur noire a une densité d'environ 1,5 (Tableau 28). Après carbonisation, les densités des squelettes mesurées sont centrées autour de 2,0. Le procédé de carbonisation a ainsi permis de transformer la matrice polymère en matrice carbonée amorphe.

I-4.1. Composition atomique

L'analyse élémentaire permet de contrôler le taux des éléments dans les matériaux avant et après carbonisation. Cette analyse a été conduite sur PEC_{0,74}-LN et CEC_{0,74}-LN, et les résultats sont reportés dans le Tableau 33.

Tableau 33: Composition atomique des matériaux avant et après carbonisation

	PEC _{0,74} -LN	CEC _{0,74} -LN (1 bar)	CEC _{0,74} -LN (3 mbar)
C (%m)	36,8 ± 1,0	77,0 ± 1,8	80,0 ± 2,2
H (%m)	4,3 ± 0,9	0,76 ± 0,4	0,74 ± 0,3
S (%m)	2,2 ± 0,1	3,2 ± 0,2	2,2 ± 0,9
O (%m)	30,0 ± 1,1	7,4 ± 0,2	5,9 ± 0,8
Na, K (%m)^a	26,7 ± 1,3	12,0 ± 1,4	11,4 ± 2,0

^a taux calculé par différence

Avant carbonisation, le matériau contient environ 37 % de carbone. Ce taux augmente jusqu'à 80 % si la carbonisation est effectuée sous pression réduite. Les matériaux issus d'un traitement thermique atteignent rarement un taux de carbone de 100 % mais ce point est peu mentionné dans les études sur la production de matériaux carbonés. La présence d'oxygène et d'hydrogène peut être un inconvénient pour d'éventuelles applications. Avant carbonisation, le polyEC contient environ 30 % d'oxygène et 4 % d'hydrogène. Après carbonisation sous 1 bar, le matériau contient environ 7 % d'oxygène et 0,8 % d'hydrogène. Ces taux diminuent de quelques pourcents lorsque la carbonisation est conduite sous pression réduite. Le bilan de matière décrit dans le Tableau 34, montre que les taux de volatilisation de ces espèces sont les plus élevés.

Tableau 34: Bilan de matière de la carbonisation des PEC_{0,74}-LN

	PEC _{0,74} -LN (100 g)	CEC _{0,74} -LN (g)		Taux de volatilisation (%m)	
		1 bar (24 g)	3 mbar (20 g)	1 bar (24 g)	3 mbar (20 g)
C	36,8	18,5	16,0	49	57
H	4,3	0,2	0,1	95	98
S	2,2	0,8	0,4	64	82
O	30,0	1,8	1,2	94	96
Na, K	26,7	2,9	2,3	89	91

La perte d'éléments alcalins (sodium, Na, et potassium, K) est aussi très satisfaisante puisque leurs taux de volatilisation sont de 89 % et 91 % pendant la carbonisation sous 1 bar et sous 3 mbar, respectivement. La masse de ces éléments représente environ un quart de la masse des polyECs (%m Na, K > 25). Après carbonisation, Na et K subsistent dans les carboECs à des faibles taux. Leur présence est utile à la carbonisation car ils servent d'agents activant (voir chapitre 1A, section IV-2.) mais ils peuvent gêner certaines applications. Une tentative d'élimination de ces éléments a été effectuée par lavages successifs avec une eau acidifiée mais sans résultats probant sur l'évolution les taux de Na et K.

Le soufre est aussi présent dans la matrice polymère de PEC_{0,74}-LN. Il résulte de l'utilisation de sulfure de sodium nécessaire à la dissolution du bois. Grâce à la carbonisation, le soufre est éliminé à 64 % sous pression atmosphérique et jusqu'à 82 % sous pression réduite.

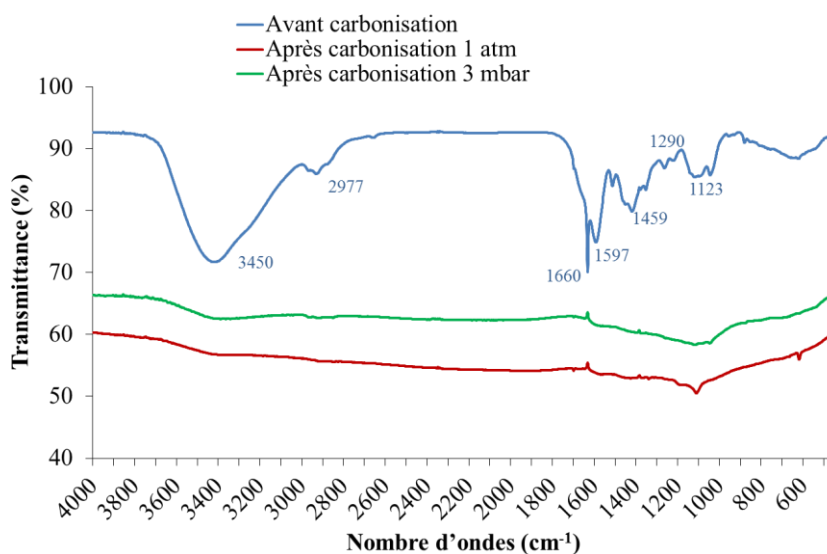
L'étape de carbonisation a permis d'augmenter la proportion de carbone tout en diminuant les taux d'hétéroatomes, d'hydrogène et d'éléments alcalins.

I-4.2. Identification des groupements chimiques

I-4.2.1. Analyse par spectrométrie infrarouge

Afin de déterminer les groupements fonctionnels dans leur structure, les matériaux avant et après carbonisation, ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Figure 92).

Figure 92: Spectres d'adsorption infrarouge des carboECs de liqueur noire en fonction des conditions de carbonisation



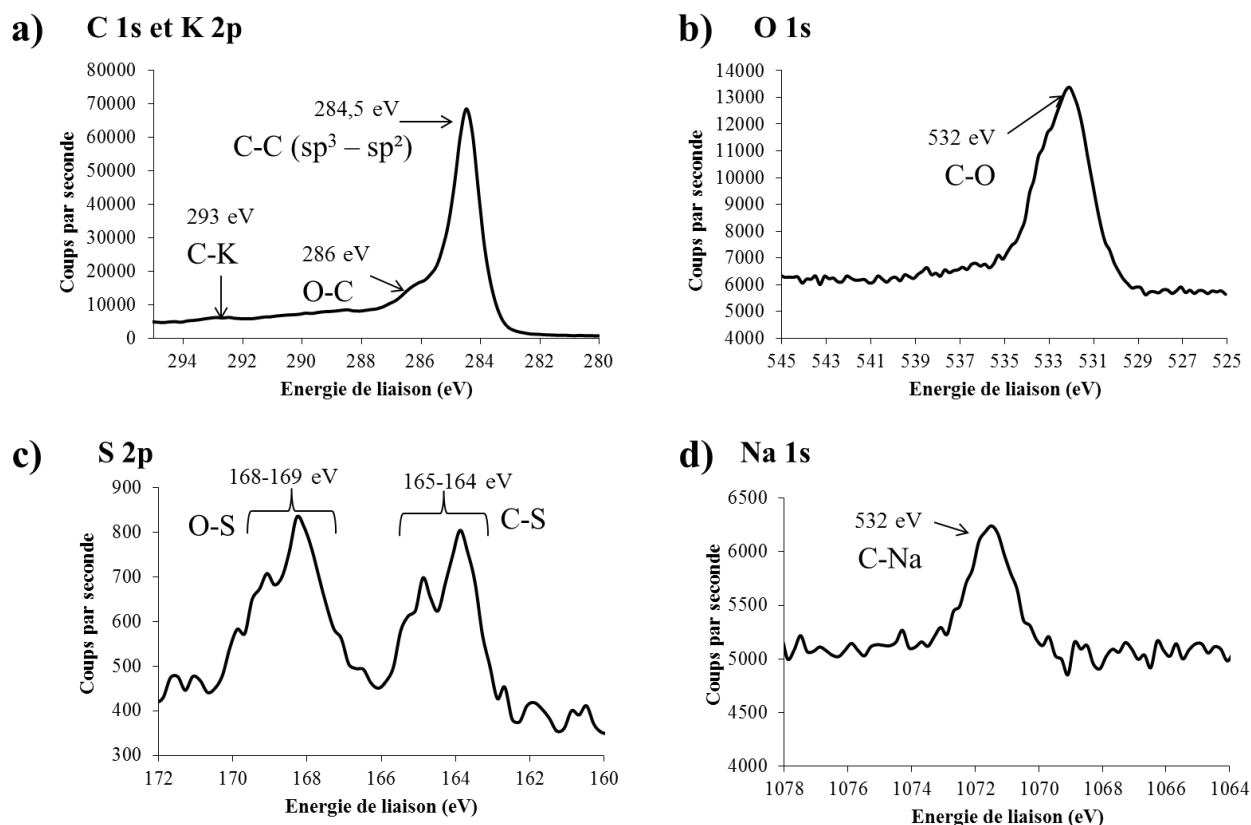
Avant carbonisation, un certain nombre de bandes caractéristiques de la lignine et des hémicelluloses ont été observées [349]. La bande à 3450 cm⁻¹ correspond aux liaisons C-OH des alcools aliphatiques et des phénols et la bande à 1290 cm⁻¹ représente la liaison C-O des phénols. La présence des phénols est observable par les bandes des noyaux aromatiques à 1660 cm⁻¹, 1597 cm⁻¹ et 1123 cm⁻¹. Les groupements aliphatiques sont signalés à 2977 cm⁻¹ et 1459 cm⁻¹ par les liaisons symétriques et asymétriques de C-CH et C-CH₂/-CH₃, respectivement. Après carbonisation, peu de bandes sont observées. Seules les liaisons C-OH et C=C semblent subsister dans le matériau, laissant penser que des groupements phénoliques subsistent. Les bandes enregistrées pour le matériau carbonisé sous pression réduite sont moins intenses que dans le cas

de la carbonisation à pression atmosphérique. L'application d'une pression réduite permettrait alors d'améliorer la volatilisation des espèces.

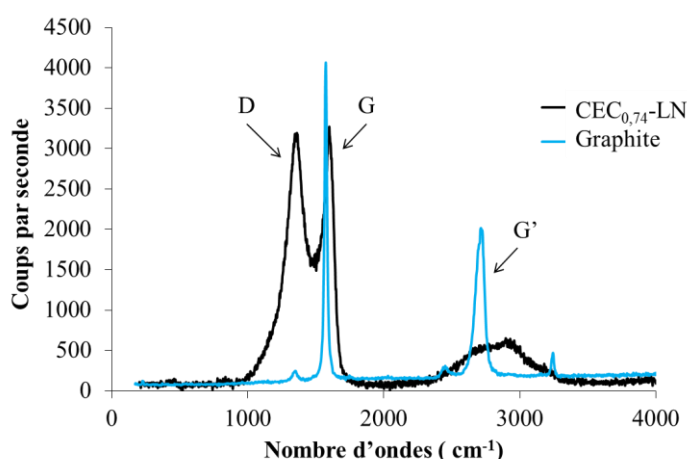
I-4.2.2. Analyse par spectrométrie photoélectronique X

L'analyse de spectres infrarouges du carboEC de liqueur noire a permis de mettre en évidence la persistance des groupements phénols et la disparition des groupements alkyles mais ne permet pas d'identifier les autres espèces chimiques composées de soufre et de sels d'alcalins. La spectrométrie photoélectronique X (XPS) est une technique d'analyse de surface et un moyen d'investigation directe de la structure chimique et électronique des matériaux. Les déplacements chimiques détectés sont dus aux liaisons chimiques de l'atome sondé qui informent sur le degré d'oxydation, la coordinence ou encore la charge de l'atome. Grâce aux analyses XPS, plusieurs types de liaisons ont pu être identifiés (Figure 93).

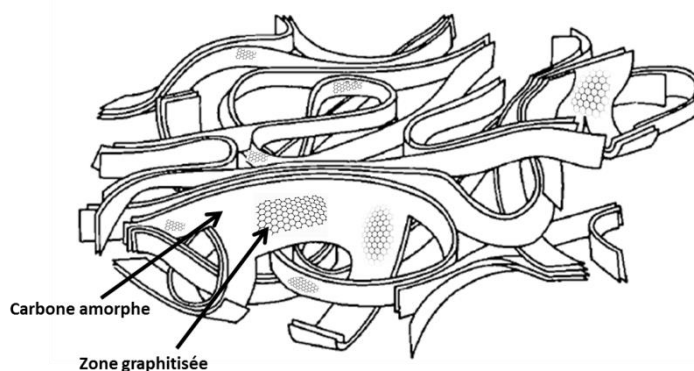
Figure 93: Analyse des éléments atomiques par XPS présents dans les carboECs



Le spectre XPS du carbone révèle deux composés majeurs avec des énergies de liaison de 283,9 eV et 284,9 eV (Figure 93a). Ces signaux peuvent être attribués aux hybridations sp² et sp³, respectivement. La présence de carbone sp² et sp³ a été confirmée par la spectroscopie Raman et comparée à celle du graphite (Figure 94).

Figure 94: Spectre Raman de CEC-LN et du graphite

Le spectre révèle la présence de deux bandes à 1345 cm^{-1} (D) et 1598 cm^{-1} (G) correspondant aux hybridations sp^3 et sp^2 respectivement [350]. La bande D est caractéristique du « désordre » dans la structure, en d'autres mots, du carbone amorphe. Quant à la bande G, elle est également présente dans le spectre du graphite, mais dans le $\text{CEC}_{0,74}\text{-LN}$, cette bande est aussi intense que la bande D ($I_D / I_G = 0,97$). La bande à 2860 cm^{-1} (G') correspond à la bande du second degré du graphite mais dans le cas de $\text{CEC}_{0,74}\text{-LN}$, cette bande est peu visible. La structure des carboECs est à priori majoritairement du carbone amorphe partiellement graphitisée comme représenté dans la Figure 95.

Figure 95: Représentation d'une structure carbonée amorphe partiellement graphitisée, adapté de [351]

Sur le spectre XPS du carbone, une inflexion est observée à $286,3\text{ eV}$ et peut correspondre à la liaison C-O voire C-OH (Figure 93). Ces liaisons sont confirmées par le spectre XPS de l'oxygène qui présente un signal d'énergie de liaison de 532 eV , typique de la liaison C-O (Figure 93b). Cette liaison C-O peut être attribuée aux phénols encore présents dans le carboEC mais aussi aux carbonates révélés dans le spectre du sodium (532 eV) et aux sulfates dont les énergies de liaisons sont situées entre 168 et 169 eV [352]. Le spectre du soufre présente également des signaux entre

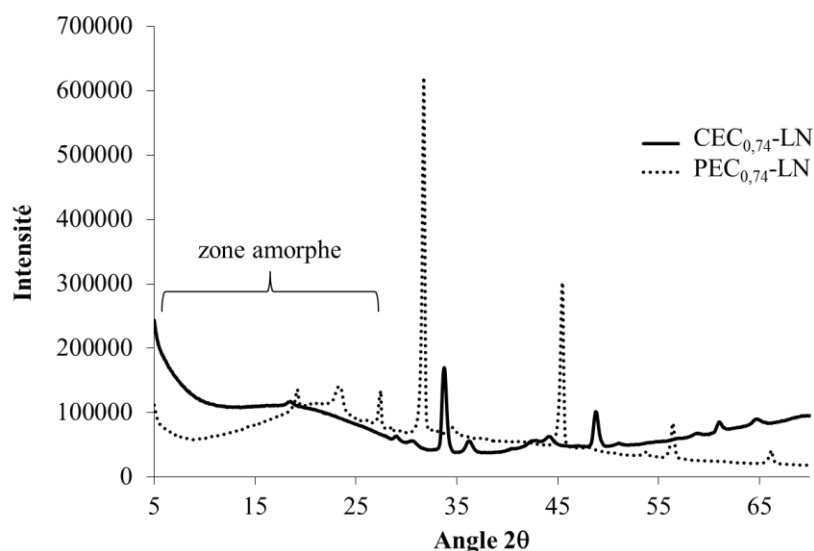
164 et 165 eV et sont attribuables à des composés de liaisons C-S, comme les mercaptans et les thiols (Figure 93c).

Les signaux du potassium sont recouverts par les signaux du carbone mais une bande faible à 293 eV est observée et confirmerait la présence de carbonates de potassium. Les carbonates de sodium sont aussi présents dans la matrice carbonée (Figure 93d).

I-4.2.3. Analyse par diffraction des rayons X

Les carbonates font partie de la composition initiale des polyECs de liqueur noire et subissent des réactions de transformation pendant la carbonisation. L'analyse de diffraction des rayons X a été réalisée sur des échantillons avant et après carbonisation. Les spectres résultants sont présentés dans la Figure 96.

Figure 96: Spectre de diffraction des rayons X du polyEC de liqueur noire avant (PEC-LN) et après carbonisation (CEC-LN)



L'identification des carbonates de sodium et potassium dans la matrice carbonée de CEC_{0,74}-LN est en partie confirmée. Des signaux sont en effet attribuables aux carbonates de sodium ($2\theta = 29^\circ/45^\circ/61^\circ$) [353,354] et de potassium ($2\theta = 34^\circ$) [355]. De plus, l'analyse DRX confirme la présence de sulfates ($2\theta = 36^\circ$ et 49°) et de carbone amorphe ($5^\circ < 2\theta < 29^\circ$) dans la matrice du carboEC.

En conclusion de ces analyses, la structure des matériaux carbonés semblent être majoritairement composée de carbone, principalement amorphe de type sp^2 et sp^3 . Des groupements fonctionnels, tels que les phénols et les thiols, sont également présents, ainsi que des carbonates et des sulfates de sodium et de potassium.

I-5. Propriétés mécaniques et électriques

I-5.1. Essais de compression mécanique

Les matériaux à base de liqueur noire ont été soumis à des tests de compression mécanique avant et après carbonisation. Les tests de compression ont été effectués sur quatre échantillons cylindriques de 5 mm de diamètre et 2 cm de hauteur. La déformation des matériaux en fonction de la pression exercée (contrainte) a été tracée par la courbe $\sigma=f(\varepsilon)$ (Figure 97). La faible reproductibilité des courbes peut être attribuée à des défauts tels que des fissures (Figure 98).

Figure 97: Courbes contrainte-déformation des matériaux de liqueur noire avant (PEC_{0,74}-LN) et après carbonisation (CEC_{0,74}-LN)

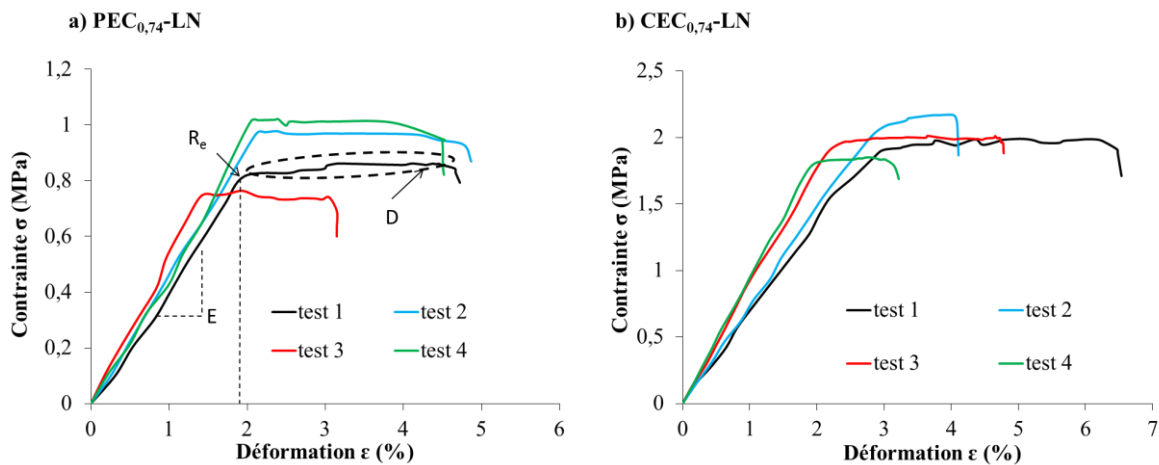


Figure 98: Photographie d'un polyEC fissuré



A partir des courbes de contrainte-déformation, il est possible de déterminer les grandeurs caractéristiques suivantes : le module de Young (E) qui représente le module d'élasticité, la limite d'élasticité (R_e) qui est la valeur à partir de laquelle la déformation du matériau est irréversible, et la déformation à la compression (D) qui définit la zone de déformation avant la cassure du monolithe. Ces grandeurs ont été déterminées pour PEC_{0,74}-LN et CEC_{0,74}-LN et sont présentées dans le Tableau 35. Le module de Young et la limite d'élasticité du carboEC sont deux fois plus grands que ceux du polyEC. Quant à la déformation à la compression, celle du carboEC est

légèrement plus élevée que celle du polyEC. La carbonisation permet donc d'obtenir un matériau plus résistant. A titre de comparaison, un polyEC de poly(éthylène glycol diméthacrylate-co-styrène) avec une porosité de 71 % possède un module de Young de 25 ± 5 MPa [356].

Tableau 35: Grandeurs caractéristiques des tests de compression des polyECs et carboECs de liqueur noire

	PEC _{0,74} -LN	CEC _{0,74} -LN (1 bar)
E (MPa)	38,5 ± 2,6	81,7 ± 6,7
R_e (MPa)	1,00 ± 0,10	1,96 ± 0,05
D (%)	1,77 ± 0,16	2,03 ± 0,59

I-5.2. Mesure de la conductivité électrique

Un matériau est conducteur lorsque le transport des charges électroniques est assuré au travers du matériau. Les carboECs de liqueur noire sont constitués de plusieurs éléments chimiques dont 80 % de carbone sp² et sp³. Dans la configuration sp³, chaque électron de valence du carbone se place dans une orbitale sp³, formant une liaison σ avec les atomes adjacents. Dans le cas de l'hybridation sp², trois des quatre électrons de valence se placent dans des orbitales sp² pour former des liaisons σ avec leurs voisins. Le dernier électron se place dans une orbitale π pour former une liaison π plus faible avec un autre électron. C'est ce dernier électron qui confère une conductivité électrique aux matériaux carbonés.

La conductivité électrique (S/m) est l'inverse de la résistivité mesurée en ohm (Ω). La mesure de la résistivité a été effectuée sur dix échantillons types CEC_{0,74}-LN, cylindriques de 5 mm de diamètre et 2 cm de hauteur. La description de l'expérience est disponible dans la partie expérimentale.

La conductivité électrique moyenne de CEC_{0,74}-LN a été estimée à 266 ± 6 S/m à partir la résistivité moyenne. Cette valeur est plus élevée que celle des carboECs et polyECs décrits dans la littérature [176,357,358]. Le transport des charges dans le carboEC de liqueur noire est à la fois assuré par le carbone et le soufre. En effet, Kumari et Subramanyam ont montré que la présence de soufre dans une matrice de carbone amorphe permettait d'améliorer la conductivité électrique, phénomène aussi observée par Cohen et al. [359].

I-6. Conclusion

Cette étude a permis de mettre en évidence l'influence de la concentration des émulsions précurseurs sur la structure poreuse des polyECs et des carboECs correspondants. Plus l'émulsion précurseur est concentrée plus le polyEC sera poreux et interconnecté. Avant carbonisation, les matériaux à partir de liqueur noire sont majoritairement macroporeux. Grâce à un traitement thermique adapté, des espèces se volatilisent de la paroi des polyECs pour laisser place à des micropores et des mésopores tout en conservant les macropores. Cependant dans le cas des CEC_{0,54}-LN et CEC_{0,64}-LN, la présence des supermicropores et des ultramicropores n'est pas aussi importante que dans le cas de CEC_{0,74}-LN, qui contient deux fois plus de micropores et mésopores et par conséquent, une surface spécifique plus élevée. De plus, la morphologie est mieux conservée si le polyEC a déjà une porosité élevée (plus de 60 %).

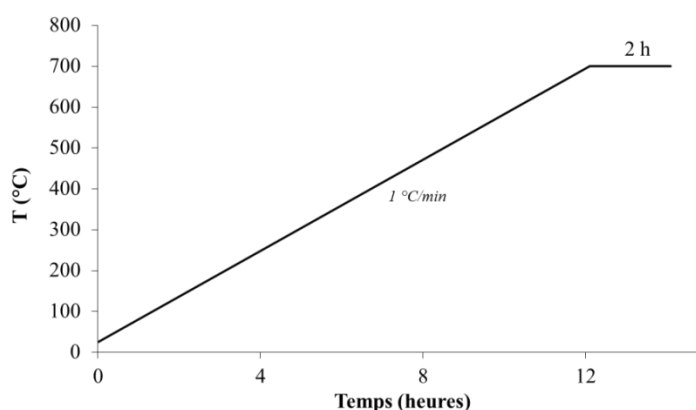
L'influence des conditions de pression lors de la carbonisation a aussi été étudiée. Une carbonisation sous pression réduite permet d'augmenter le taux de carbone, le volume microporeux et par conséquent la surface spécifique, mais diminue le rendement en cendres. De plus, d'un point de vue expérimental, les conditions de pression réduite sont difficilement reproductibles. Par conséquent, la suite de ce travail ne prendra en compte que la condition de pression atmosphérique.

Quant aux propriétés mécanique et électrique des carboECs, elles sont encourageantes et offrent à ces matériaux des possibilités d'application dans divers domaines.

II- ESSAIS D'ACTIVATION

Une étape d'activation est généralement préconisée afin d'augmenter la quantité de micropores et de mésopores (voir chapitre 1A, section IV-2.). L'activation chimique nécessite l'addition d'une grande quantité d'agent activant. Elle est donc peu compatible avec les conditions d'émulsification et d'écoconception. En revanche, l'activation physique, qui consiste en second traitement thermique, a été envisagée. Les carboECs de liqueur noire ont subi un traitement thermique sous flux de CO₂ post-carbonisation selon le programme de température présenté dans la Figure 99 et inspiré de la littérature [360].

Figure 99: Programme de température de l'activation physique

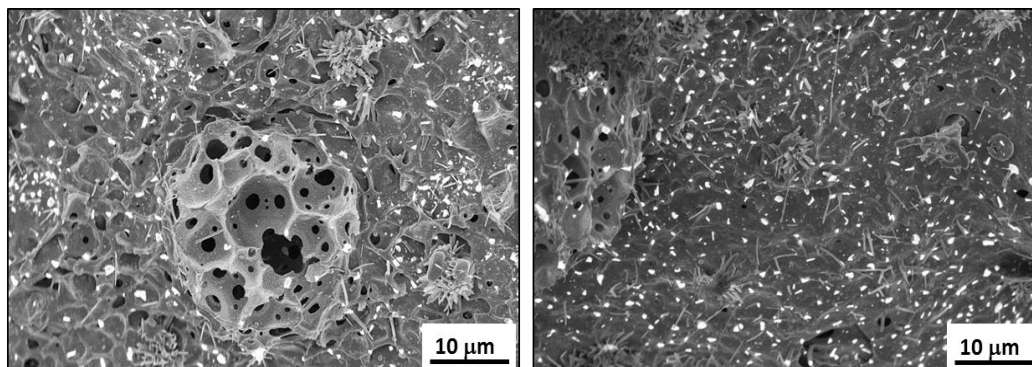


II-1. Analyse de la morphologie après activation

Les carboECs activés ont été dénommés CECA-LN.

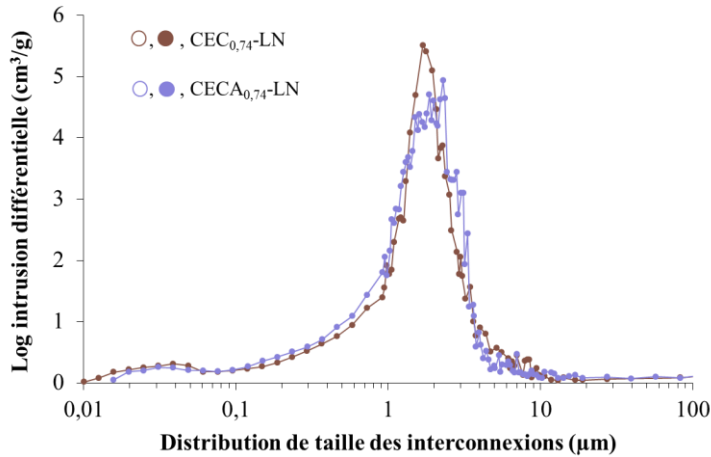
A l'issue de l'activation physique, une perte massique (4 %) des carboECs accompagnée d'une contraction volumique (3 %) a été constatée. Cette contraction est accompagnée d'un certain phénomène de recouvrement des cavités au travers du matériau mais certaines zones plus ou moins étendues demeurent intactes (Figure 100). De plus, la surface du matériau semble être recouverte de cristaux visibles sous forme d'aiguilles ou d'amas blancs. Une raison plausible serait la réaction entre les espèces alcalines non carbonatées et le CO_2 , qui est un gaz oxydant, pour produire des cristaux de carbonates. Ces cristaux sont probablement des sels alcalins. Nous pouvons aussi nous demander si ces sels ne proviendraient pas de la recristallisation des sels de Na_2CO_3 et Na_2SO_4 contenus dans la matrice carbonée, après leur volatilisation au cours du traitement thermique [361].

Figure 100: Morphologie du carboEC activé au CO_2



Même si la plupart des interconnexions ont visuellement disparu avec les cavités (Figure 100), leur présence est confirmée par la porosimétrie au mercure (Figure 101). La distribution de taille des interconnexions est centrée sur environ 2 μm comme celle du carboEC avant activation.

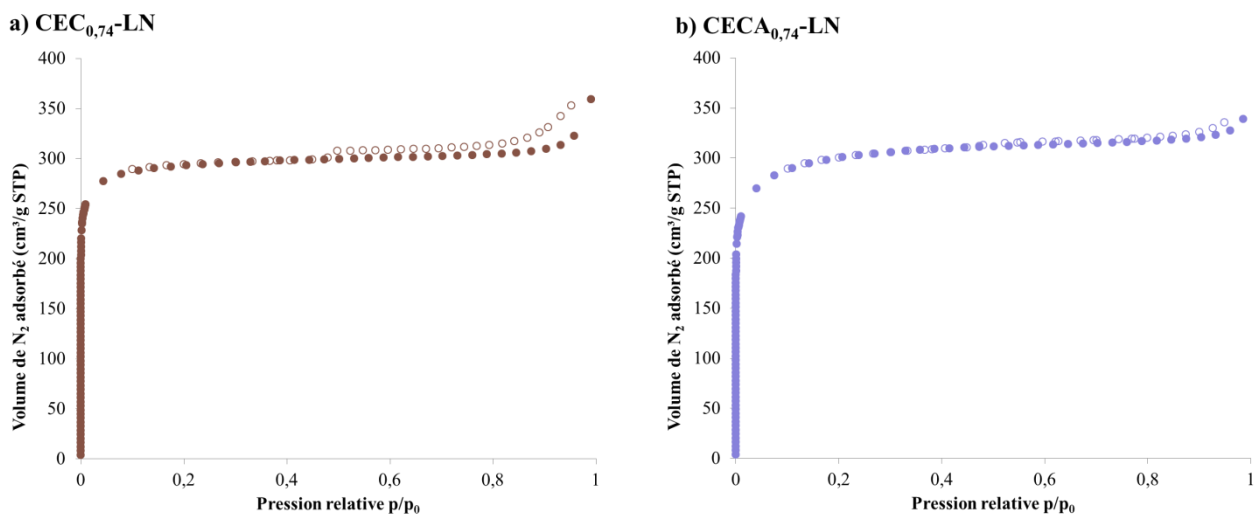
Figure 101: Distribution de taille des interconnexions avant (CEC_{0,74}-LN) et après activation (CECA_{0,74}-LN)



II-2. Analyse de la microporosité et de la mésoporosité après activation

Une courbe d'adsorption isotherme a été obtenue par la technique d'adsorption d'azote. Les courbes d'adsorption d'azote des carboECs avant et après activation sont présentées dans la Figure 102. Les profils d'adsorption sont de type IV, caractéristique d'une structure microporeuse et mésoporeuse.

Figure 102: Courbes d'adsorption isothermes avant et après activation de CEC-LN au CO₂



Comme pour les carboECs, les différents types de porosité des matériaux activés ont été analysés par différentes méthodes de caractérisation à partir des courbes d'adsorption. Les résultats sont reportés dans le Tableau 36.

Tableau 36: Résultats d'analyse des pores par adsorption d'azote des échantillons carbonisés et activés

Méthode	BET		Courbe-t			Alpha-S						BJH	
	S _{BET} (m ² /g)	D _{ads} (nm)	S _{ext} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	S _{meso} (m ² /g)	S _{super} (m ² /g)	S _{ultra} (m ² /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	V _{super} (cm ³ /g)	V _{ultra} (cm ³ /g)	D _{ads} (nm)	D _{des} (nm)
CEC _{0,74} -LN	1112 ± 53	1,8 ± 0,5	23 ± 2	1090 ± 36	0,43 ± 0,05	48 ± 2	467 ± 12	598 ± 89	0,10 ± 0,01	0,18 ± 0,02	0,24 ± 0,04	9,5 ± 0,5	6,4 ± 0,3
CECA _{0,74} -LN	1159 ± 65	1,8 ± 0,5	25 ± 3	1115 ± 28	0,47 ± 0,06	49 ± 1	538 ± 20	552 ± 35	0,06 ± 0,01	0,24 ± 0,02	0,23 ± 0,03	5,8 ± 0,4	3,7 ± 0,3

La surface spécifique de l'échantillon activé (CECA_{0,74}-LN) déterminée par la méthode BET est comparable à celle de CEC_{0,74}-LN. L'activation a néanmoins généré une surface microporeuse légèrement plus grande tout comme un volume supermicroporeux plus important. Quant aux ultramicropores, leur présence varie peu avec l'activation. Il en va de même pour la surface mésoporeuse, contrairement au volume mésoporeux. On peut alors penser que les mésopores sont « bouchés » par l'activation. Ce phénomène est peut être causé par le recouvrement observé au MEB (voir section II-1.).

D'après la méthode BJH, le diamètre des mésopores de CECA_{0,74}-LN est plus faible que celui des mésopores de CEC_{0,74}-LN. L'étape d'activation a donc engendré un certain écrasement des pores.

II-4. Conclusion

L'activation physique consiste en un traitement thermique post-carbonisation, sous atmosphère faiblement oxydante, permettant en général d'améliorer les propriétés poreuses des matériaux carbonés. Dans cette étude, les carboECs de liqueur noire activés au CO₂ présentent des surfaces spécifiques et des porosités comparables à celles des carboECs non activés. Les faibles gains en microporosité et mésoporosité de l'étape d'activation montrent que celle-ci n'est pas forcément nécessaire dans le cas de la carbonisation des polyECs de liqueur noire.

III- BILAN DU CHAPITRE

La concentration des émulsions précurseurs conditionnent fortement la porosité des polyEC, leurs densités apparentes et squelettales, la taille des cavités et des interconnexions. En effet, plus l'émulsion est concentrée plus le polyEC sera léger, poreux avec des petites cavités hautement interconnectées. Les propriétés poreuses et la morphologie des polyECs évoluent lorsque ces matériaux sont soumis à un traitement thermique. Après carbonisation, les polyECs, devenus des carboECs, sont plus poreux, plus interconnectés, plus légers et présentent de grandes surfaces

spécifiques. Le programme de carbonisation étudié est plutôt long comparé à ceux discutés dans la littérature. Il permet néanmoins de conserver la morphologie microcellulaire et de générer une quantité significative de micropores et mésopores. La microporosité et la mésoporosité peuvent généralement être améliorées par une activation physique post-carbonisation mais dans le cas des carboECs de liqueur noire, cette étape d'activation n'a pas apporté de changements significatifs.

Les carboECs de liqueur noire sont chimiquement plus stables que les polyECs précurseurs. Majoritairement composés de carbone, ils possèdent des propriétés mécaniques prometteuses et des conductivités électriques plus élevées que celles généralement constatées pour ce type de matériau. Les impuretés présentes dans les parois des carboECs de liqueur noire n'altèrent pas ces propriétés mais semblent plutôt les améliorer.

CHAPITRE 4 :

**Mise en œuvre de l'analyse du cycle de vie
dans la comparaison de différents
procédés de préparation de carboECs**

Préambule :

La préparation de matériaux poreux à partir de liqueur noire est intégrée dans un projet motivé par l'aspect environnemental des matériaux. Pour juger du gain environnemental du polyEC et du carboEC issus de la transformation de la liqueur noire, il est nécessaire de les comparer avec des matériaux de référence. Le challenge ici est de trouver les techniques de préparation et les matières premières idéales pour produire des matériaux similaires. Un cahier des charges est ainsi établi :

- Technique :

Les carboECs de liqueur noire sont à la fois macroporeux, mésoporeux et microporeux. La macroporosité est produite par émulsion. Par conséquent, la technique d'émulsification du matériau de référence à étudier doit être largement reportée dans la littérature afin de préparer un matériau similaire. Le système de référence doit aussi permettre la préparation d'émulsions concentrées à 74 %v en phase dispersée. La mésoporosité et la microporosité sont obtenues par carbonisation. Le polyEC de référence doit donc être résistant au traitement thermique et le carboEC correspondant doit posséder un profil poreux similaire à celui du carboEC de liqueur noire.

- Matières premières :

Les matières premières composant la phase continue doivent être issues de l'industrie pétrochimique afin de fournir un comparatif entre un « système biomasse » et un « système fossile », commercialement disponibles et bon marché, et facilement polymérisables. Quant aux composants de la phase dispersée, ils doivent suivre les mêmes critères et être aisément extractibles de la matrice polymère.

Parmi les carboECs existant dans la littérature et présentés dans le chapitre 1A (section III-4.), le système poly(styrène-co-divinylbenzène) sulfoné a été choisi car il répond aux critères cités au-dessus et fait partie des polymères classiques et populaires [362].

I- SYNTHÈSE DE CARBOECS A PARTIR DE POLY(STYRENE-CO-DIVINYLBENZÈNE) SULFONES

I-1. Préparation des polyECs de poly(styrène-co-divinylbenzène) sulfonés

La préparation de polyECs de poly(styrène-co-divinylbenzène) sulfoné résulte du travail de Wang et al. [173] mais a été adapté au matériel et appareillage du laboratoire. En utilisant la même technique d'émulsification que pour la liqueur noire, une émulsion blanchâtre E/H stabilisée par le

tensioactif commercial Span 80 (Figure 103) a été obtenue. La formulation de l'émulsion est décrite dans le

Tableau 37.

Figure 103: Structure du Span 80

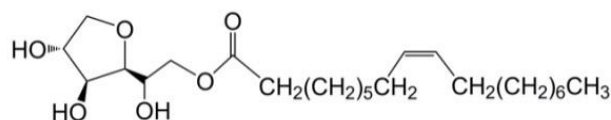


Tableau 37: Composition des émulsions de styrène/divinylbenzène

	Composant principal		Réticulant		Tensioactif		Amorceur		Additif	
	Phase continue (d≈0,9) – 26 %v	styrène	48 %m	divinylbenzène	37 %m	span 80	15 %m			
Phase dispersée (d≈1) – 74 %v	eau distillée	91 %m					K ₂ S ₂ O ₈	3 %m	CaCl ₂	6 %m

La copolymérisation radicalaire entre le styrène et le divinylbenzène est effectuée à 60°C pendant 24h. Pour augmenter la résistance du matériau lors de la carbonisation, Wang et al. [173] ont montré qu'il était nécessaire de sulfoner la matrice polymère par de l'acide sulfurique. La sulfonation est réalisée par immersion des monolithes dans de l'acide sulfurique concentré à 98 %, dans un réacteur en acier inoxydable hermétique. Afin de garantir une bonne pénétration de l'acide dans la matrice polymère, le réacteur est placé dans un manteau chauffant conditionné à 150 °C pendant 24 h. Les monolithes sont ensuite lavés au soxhlet avec de l'éthanol puis avec de l'eau distillée. Après séchage sous vide à 80 °C pendant 24 h, des monolithes brunâtres sont obtenus.

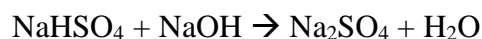
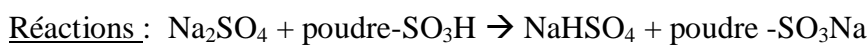
I-2. Caractérisation

Pour faciliter la lecture de ce manuscrit le polyEC de poly(styrène-co-divinylbenzène) sulfoné est codifié par PEC_{0,74}-St/DVB, et le polyEC de liqueur noire par PEC_{0,74}-LN.

I-2.1. Détermination du degré de sulfonation

La sulfonation permet d'apporter l'oxygène nécessaire à la combustion contrôlée de PEC-St/DVB lors de la carbonisation. Pour connaître le degré de sulfonation, un dosage en retour est effectué. Une partie du monolithe est dans un premier temps réduit en poudre et mise en suspension dans une solution de Na₂SO₄ (0,1 M) pendant 2 h. Le mélange est ensuite dosé par une solution de NaOH (0,1 M), en présence de phénolphtaléine. A l'équivalence, la solution devient

rose et la concentration en soufre dans le monolithe est calculée à partir des équilibres réactionnels et des équations suivants :



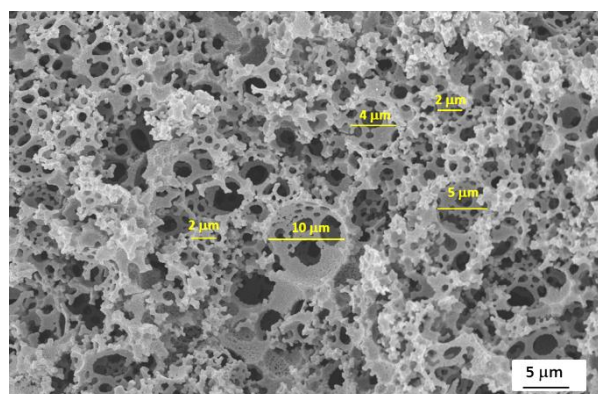
Equations: $n_{\text{OH}^-} = [\text{NaOH}] \times V_{\text{eq}} = n_{\text{NaHSO}_4} = n_{\text{poudre-SO}_3\text{H}} ; [\text{SO}_3\text{H}] = \frac{n_{\text{poudre-SO}_3\text{H}}}{m_{\text{poudre}}}$

PEC-St/DVB contient des fonctions sulfonées à hauteur de $2 \pm 0,2$ mmol/g, ce qui correspond à une teneur globale en soufre d'environ 10 %, valeur confirmée par analyse élémentaire.

I-2.2. Morphologie du polyECs de poly(styrène-co-divinylbenzène) sulfoné

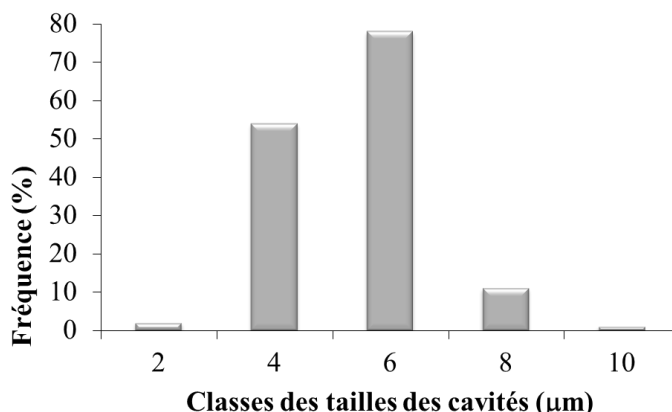
La morphologie du polyEC de poly(styrène-co-divinylbenzène) sulfoné (PEC_{0,74}-St/DVB) présenté dans la Figure 104 est typique d'un polyEC mais légèrement différente de celle du polyEC de liqueur noire (PEC_{0,74}-LN), présenté dans le chapitre précédent.

Figure 104: Cliché MEB du polyEC de poly(styrène-co-divinylbenzène) sulfoné



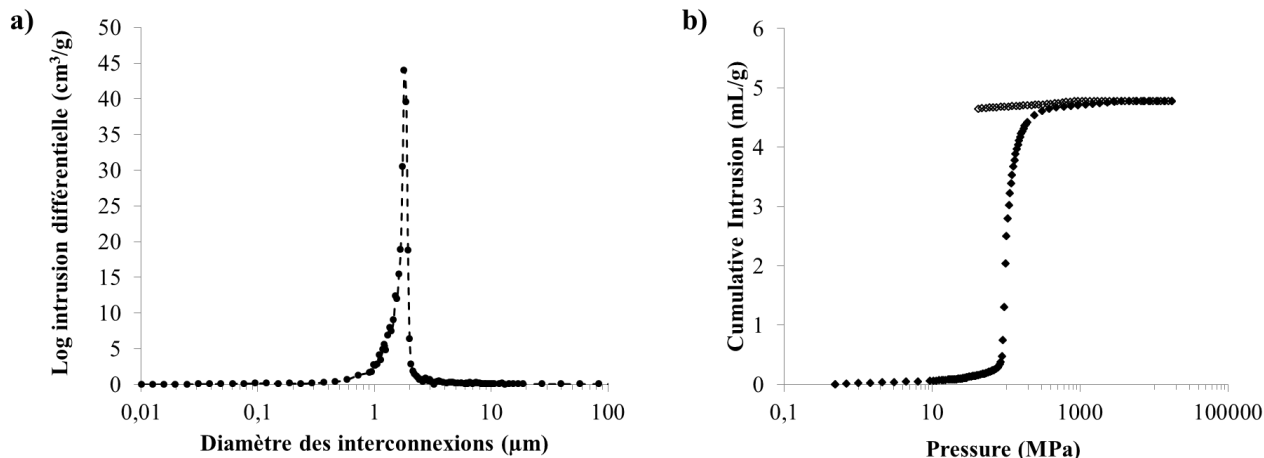
La distribution de taille des cavités a été déterminée à partir d'une étude statistique en s'appuyant sur les diamètres observés au MEB, comme dans le cas des polyECs de liqueur noire. Le diamètre moyen des cavités est de 5 µm et la distribution des tailles des cavités correspond à celle du PEC_{0,74}-LN, c'est-à-dire située entre 4 et 10 µm et centrée sur 6 µm (Figure 105).

Figure 105: Distribution de taille des cavités (macropores) du polyEC de poly(styrène-co-divinylbenzène) sulfoné



La distribution de taille des interconnexions du PEC_{0,74}-St/DVB est centrée sur 1,7 μm (Figure 106a) alors que PEC_{0,74}-LN présentent des tailles d'interconnexions autour de 1 μm. Une seule famille de taille des interconnexions est observée sur la Figure 106a, ce qui est cohérent avec la courbe d'intrusion du mercure (Figure 106b) qui ne présente qu'un niveau d'intrusion.

Figure 106: a) distribution de taille des interconnexions et b) courbe d'intrusion de mercure de PEC_{0,74}-St/DVB



I-2.3. Densité et porosité du poly(styrène-co-divinylbenzène) sulfoné

La densité du styrène liquide est d'environ 0,9. Lorsqu'il devient du polystyrène, sa densité change, d'autant plus lorsqu'il est réticulé par du divinylbenzène. Les densités apparente et squelettale de PEC_{0,74}-St/DVB sont présentées dans le Tableau 38.

Tableau 38: Comparaison des densités et des porosités de PEC_{0,74}-St/DVB et PEC_{0,74}-LN

	PEC _{0,74} -LN	PEC _{0,74} -St/DVB
Densité apparente ^a	0,41 ± 0,1	0,25 ± 0,02
Densité du squelette ^b	1,52 ± 0,01	1,05 ± 0,01
Porosité attendue (%) ^c	74	74
Porosité expérimentale (%) ^d	73 ± 2	75 ± 3

^a calculée par l'équation suivante : $\rho_{ap} = \rho_{sq}(1 - P)$, où P est la porosité expérimentale

^b déterminée par pycnométrie à l'hélium

^c correspond à la fraction volumique de l'émulsion précurseur

^d déterminée par porosimétrie à intrusion de mercure

La densité apparente est une donnée calculée à partir de mesures du volume et de la masse des monolithes. On constate que la densité apparente de PEC_{0,74}-St/DVB est plus faible que celle de PEC_{0,74}-LN, ce qui indique que la matrice de PEC_{0,74}-St/DVB est plus légère. Les densités des squelettes mesurées par pycnométrie à l'hélium confirment ce constat (Tableau 38).

Les porosités des polyECs de liqueur noire et de poly(styrène-co-divinylbenzène) sont disponibles dans le Tableau 38. Etant donné que les émulsions précurseurs de ces polyECs étaient concentrées à 74 % v en phase dispersée, les matériaux devraient contenir 74 % de vide. Les porosités déterminées par porosimétrie à intrusion de mercure sont assez proches de cette valeur pour les deux polyECs. Cependant, la porosité moyenne de PEC_{0,74}-St/DVB est légèrement plus grande que celle de PEC_{0,74}-LN mais cette différence n'est pas assez marquée pour être significative.

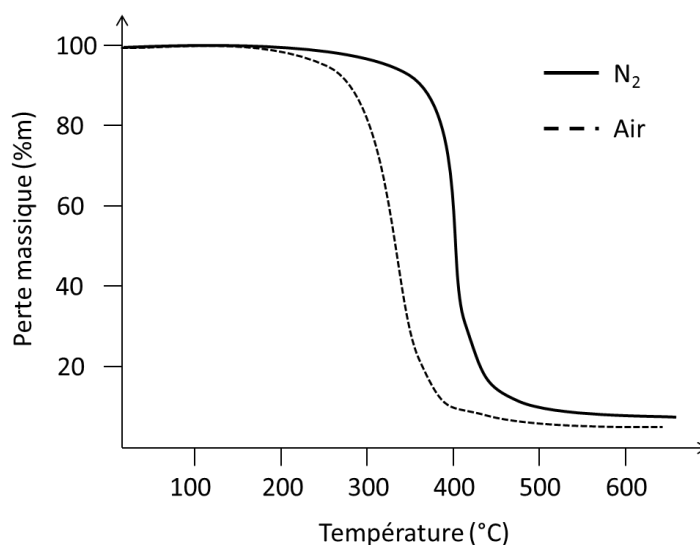
I-3. Préparation des carboECs de poly(styrène-co-divinylbenzène) sulfonés

Dans la suite de ce chapitre, les polyECs carbonisés sont codifiés par CEC_{0,74}-LN et CEC_{0,74}-St/DVB.

I-3.1. Programme de carbonisation

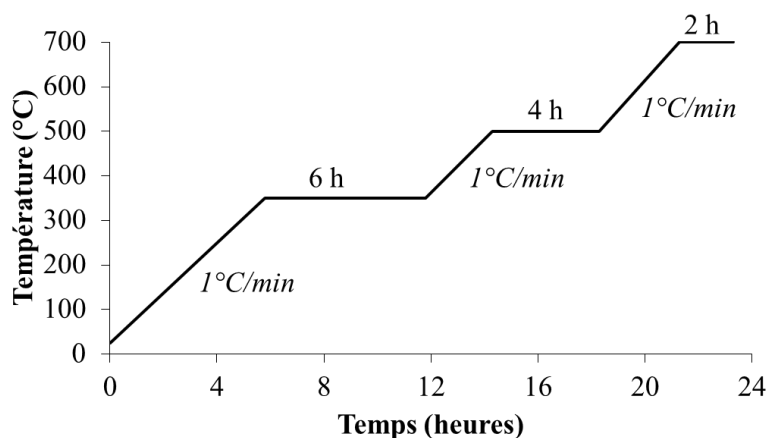
Pour déterminer le programme de carbonisation adapté au PEC_{0,74}-St/DVB, une analyse thermogravimétrique (ATG) a été effectuée (Figure 107).

Figure 107: Evolution de la perte de masse de PEC-St/DVB en fonction de la température



La matrice poly(styrène-co-divinylbenzène) se dégrade sous air et sous azote où la cinétique de dégradation semble être plus lente. La dégradation de la matrice poly(styrène-co-divinylbenzène) se fait en une étape entre 300°C et 550°C. Grâce aux informations fournies par l'ATG et la littérature [173], un programme de carbonisation sous azote a été établi (Figure 108). Comme pour les polyECs de liqueur noire, la rampe de température appliquée est la plus faible possible afin de ne créer une surpression à l'intérieur de la porosité à la génération de gaz de dégradation. Le premier pallier de température (350 °C) correspond à l'étape importante de dégradation de la matrice polymère. Les deux palliers suivants (500 °C et 700 °C) ont été choisis afin d'éliminer les impuretés, telles que le soufre.

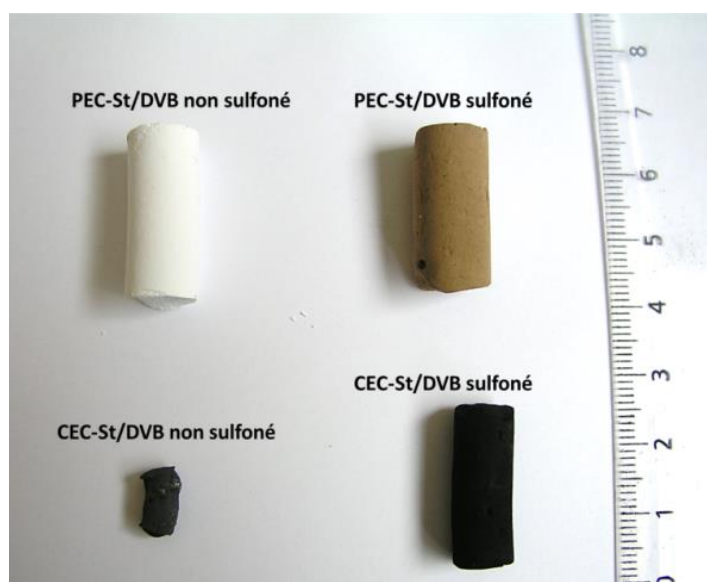
Figure 108: Programme de carbonisation de PEC_{0,74}-St/DVB



I-3.2. Rendement en cendres

Deux types de polyECs de poly(styrène-co-divinylbenzène) ont été carbonisés : les polyECs non sulfonés et les polyECs sulfonés. Le rendement en cendres des CEC_{0,74}-St/DVB non sulfonés et des CEC_{0,74}-St/DVB sulfonés sont de 10 ± 2 % m et 26 ± 3 %, respectivement. La différence entre les rendements est importante et montre que l'étape de sulfonation est indispensable pour assurer une carbonisation contrôlée des polyECs de poly(styrène-co-divinylbenzène). La carbonisation de ces matériaux s'accompagne d'une perte volumique, comme observée dans la Figure 109. Si le polyEC n'est pas sulfoné, il perd environ 87 % de son volume. Après sulfonation, la perte volumique est d'environ 20 %.

Figure 109: Aspect des polyECs et carboECs de poly(styrène-co-divinylbenzène)



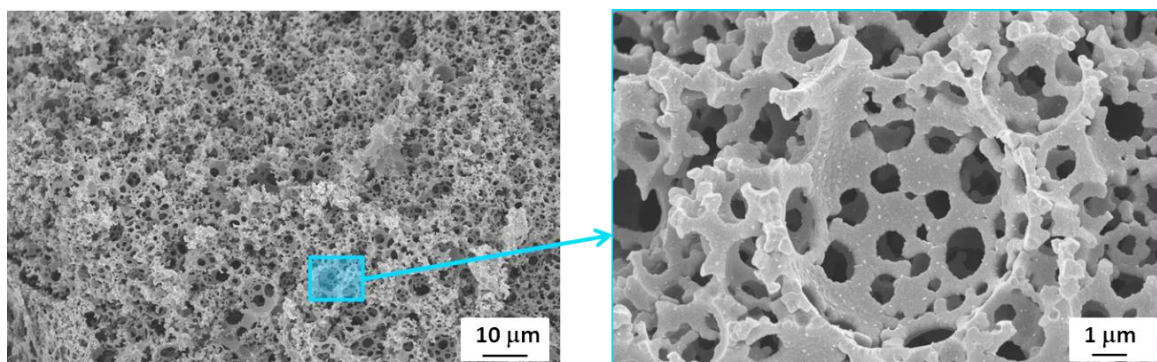
Les carboECs issus de polyECs non sulfonés ne représentent pas un intérêt dans ces travaux de thèse, par conséquent seuls les carboECs issus de polyECs sulfonés sont étudiés dans la suite de ce chapitre.

I-3.3. Caractérisation

I-3.3.1. Morphologie des CEC_{0,74}-St/DVB

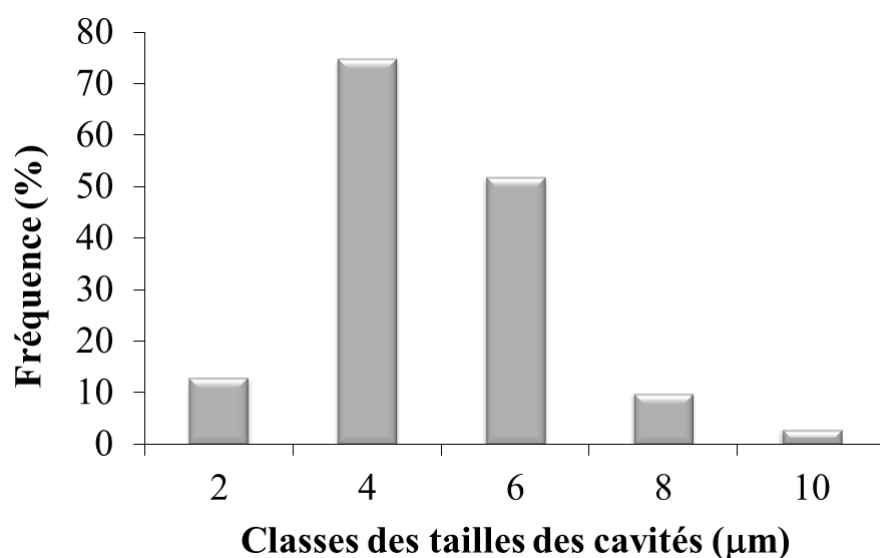
La morphologie du CEC_{0,74}-St/DVB est bien conservée après carbonisation comme observé sur la Figure 110. Les cavités sont toujours circulaires et les interconnexions sont présentes. L'étape de carbonisation ne détruit donc pas la structure poreuse des polyECs de poly(styrène-co-divinylbenzène).

Figure 110: Clichés MEB du CEC_{0,74}-St/DVB



La distribution de taille des cavités a été déterminée à partir d'une étude statistique en s'appuyant sur les diamètres observés au MEB. La distribution de taille de CEC_{0,74}-St/DVB est centrée sur 4 µm (Figure 111), contrairement à celle de PEC_{0,74}-St/DVB qui est centrée sur 6 µm (Figure 105). Comme dans le cas des polyECs de liqueur noire carbonisés, l'étape de carbonisation induit une rétraction volumique des PEC_{0,74}-St/DVB ($\approx 35\%$) qui s'accompagne d'une diminution de taille des cavités.

Figure 111: Distribution de taille des cavités (macropores) de CEC_{0,74}-St-DVB



I-3.3.2. Densité et porosité des CEC_{0,74}-St/DVB

Les densités et les porosités de CEC_{0,74}-St/DVB et CEC_{0,74}-LN sont présentées dans le tableau suivant (Tableau 39) :

Tableau 39: Comparaison des porosités globales de CEC_{0,74}-LN et CEC_{0,74}-St/DVB

	CEC _{0,74} -LN	CEC _{0,74} -St/DVB
Densité apparente^a	0,50 ± 0,2	0,45 ± 0,2
Densité du squelette^b	1,99 ± 0,01	1,89 ± 0,02
Porosité expérimentale (%)^c	75 ± 3	76 ± 2

^a calculée par l'équation suivante : $\rho_{ap} = \rho_{sq}(1 - P)$, où P est la porosité expérimentale

^b déterminée par pycnométrie à l'hélium

^c déterminée par porosimétrie à intrusion de mercure

Comme dans le cas de CEC_{0,74}-LN, CEC_{0,74}-St/DVB présente une densité du squelette typique d'un matériau carboné amorphe ($d \approx 2$). La matrice carbonée issue du poly(styrène-co-divinylbenzène) contient approximativement le même volume poreux que celle issue de la liqueur noire. En effet, CEC_{0,74}-St/DVB contient environ 76 % de vide et CEC_{0,74}-LN en contient 75 %. Le programme de carbonisation établi pour les PEC_{0,74}-St/DVB permet donc d'obtenir un matériau aussi poreux que CEC_{0,74}-LN.

I-3.3.3. Etude de la microporosité et de la mésoporosité des CEC_{0,74}-St/DVB

Les micropores et les mésopores des CEC_{0,74}-St/DVB ont été caractérisés par adsorption d'azote. Les surfaces et les diamètres moyens des pores ont été déterminés par différentes méthodes à partir des courbes isothermes d'adsorption des volumes. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant (Tableau 40) :

Tableau 40: Comparaison des profils poreux de CEC_{0,74}-LN et CEC_{0,74}-St/DVB

Méthode	BET		Courbe-t			Alpha-S						BJH	
	S _{BET} (m ² /g)	D _{ads} (nm)	S _{ext} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	S _{meso} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	S _{ultra} (m ² /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{ultra} (cm ³ /g)	D _{ads} (nm)	D _{des} (nm)
CEC_{0,74}-LN	1112 ± 53	1,8 ± 0,5	23 ± 2	1090 ± 36	0,43 ± 0,05	48 ± 2	467 ± 12	598 ± 89	0,10 ± 0,01	0,18 ± 0,02	0,24 ± 0,04	9,5 ± 0,5	6,4 ± 0,3
CEC_{0,74}-St/DVB	468 ± 25	1,9 ± 0,2	17 ± 2	450 ± 12	0,18 ± 0,02	32 ± 2	218 ± 13	219 ± 13	0,06 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,10 ± 0,02	7,5 ± 0,5	4,7 ± 0,2

La méthode BET a permis de calculer la surface spécifique moyenne (S_{BET}) des échantillons. Les valeurs obtenues à partir de carboECs issus de poly(styrène-co-divinylbenzène) sulfonés sont environ deux fois plus faibles qu'avec les carboECs issus de liqueur noire, à porosité égale. Cette différence provient du fait que les carboECs issus de poly(styrène-co-divinylbenzène) possèdent deux fois moins de surface microporeuse et mésoporeuse telles que déterminées par la méthode de la courbe-t. La surface et le volume microporeux selon la méthode de la courbe-t confond tous les pores dont le diamètre est inférieur à 2 nm. Cependant les micropores peuvent

être sous-catégorisés : supermicropores ($2 \text{ nm} < d < 7 \text{ nm}$), ultramicropores ($0,4 \text{ nm} < d < 0,7 \text{ nm}$) et submicropores ($d < 0,4 \text{ nm}$) [363]. La méthode alpha-S permet de distinguer les ultramicropores parmi la famille des micropores. Dans les $\text{CEC}_{0,74}\text{-St/DVB}$, les pores entre 0,7 nm et 2 nm de diamètre représentent une surface (S_{micro}) d'environ $218 \text{ m}^2/\text{g}$ et un volume (V_{micro}) d'environ $0,09 \text{ cm}^3/\text{g}$, soit deux fois moins que dans les $\text{CEC}_{0,74}\text{-LN}$. Un constat similaire est fait concernant les ultramicropores. Quant aux mésopores, ils sont plus nombreux dans les $\text{CEC}_{0,74}\text{-LN}$ que dans les $\text{CEC}_{0,74}\text{-St/DVB}$. La matrice des polyECs de liqueur noire contient apparemment plus d'espèces participatives à la génération de la microporosité et la mésoporosité (sels inorganiques, espèces oxygénées) que la matrice poly(styrène-co-divinylbenzène).

Les diamètres moyens des pores de $\text{CEC}_{0,74}\text{-St/DVB}$, mesurés par la méthode BJH à l'adsorption et la désorption d'azote, sont plus petits de quelques nanomètres que les pores de $\text{CEC}_{0,74}\text{-LN}$.

I-3.3.4. Composition chimique de CEC-St/DVB

La composition chimique des matériaux de poly(styrène-co-divinylbenzène) a été déterminée par analyse élémentaire, avant et après carbonisation (Tableau 41). Les carboECs de poly(styrène-co-divinylbenzène) sont majoritairement composés d'espèces carbonées ($\text{C} > 80 \text{ \%m}$). La volatilisation des espèces contenant de l'oxygène, de l'hydrogène et du soufre a permis de concentrer le matériau en carbone, comme dans le cas de $\text{CEC}_{0,74}\text{-LN}$. Le bilan de matière, décrit dans le Tableau 42, montre que les taux de volatilisation de ces espèces sont les plus élevés. L'étape de carbonisation a permis d'augmenter la proportion de carbone tout en diminuant les proportions d'hétéroatomes et d'hydrogène.

Tableau 41: Composition atomique des matériaux avant ($\text{PEC}_{0,74}\text{-St/DVB}$) et après carbonisation ($\text{PEC}_{0,74}\text{-St/DVB}$)

	$\text{PEC}_{0,74}\text{-St/DVB}$	$\text{CEC}_{0,74}\text{-St/DVB}$	$\text{CEC}_{0,74}\text{-LN (1 bar)}$
C (%m)	$49,8 \pm 3$	$82,1 \pm 4$	$77,0 \pm 1,8$
H (%m)	$5,3 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$	$0,76 \pm 0,4$
S (%m)	$10,6 \pm 3$	$2,3 \pm 1$	$3,2 \pm 0,2$
O (%m)	$34,2 \pm 6$	$14,3 \pm 2$	$7,4 \pm 0,2$
Na, K (%m)	-	-	$12,0 \pm 1,4$

Tableau 42: Bilan de matière de la carbonisation des PEC_{0,74}-St/DVB

	Masse d'éléments présents dans la matrice solide (g)		Taux de volatilisation (%m)	
	PEC _{0,74} -St/DVB (100 g)	PEC _{0,74} -St/DVB (26 g)	PEC _{0,74} -St/DVB	CEC _{0,74} -LN (1 bar)
C (g)	49,8	21,3	57	49
H (g)	5,3	0,2	96	95
S (g)	10,6	0,6	94	64
O (g)	34,2	3,7	89	94
Na, K	-	-	-	89

I-4. Conclusion

L'utilisation de styrène et de divinylbenzène a permis la préparation d'émulsions concentrées à 74 %v en phase dispersée. La stabilité de ces émulsions durant la polymérisation a conduit à des polymères poreux de type polyEC présentant des macropores d'environ 5 µm de diamètre. Le profil poreux de PEC_{0,74}-St/DVB est proche de celui de PEC_{0,74}-LN, d'un point de vue de la porosité globale, interconnectivité et distribution de taille des cavités. Après carbonisation, la morphologie du matériau est conservée mais les tailles des cavités ont légèrement diminuées, comme dans le cas de CEC_{0,74}-LN. La porosité totale de CEC_{0,74}-St/DVB est similaire à celle de CEC_{0,74}-LN mais leur caractères microporeux et mésoporeux sont très distincts. Avec des surfaces et de volumes microporeux et mésoporeux deux fois plus élevés, les carboECs de liqueur noire offrent plus de perspectives dans le domaine des matériaux que les carboECs de poly(styrène-co-divinylbenzène).

II- ETUDE COMPARATIVE PAR L'ANALYSE DU CYCLE DE VIE DU CARBOEC DE STYRENE/DIVINYLBENZENE ET DU CARBOEC DE LIQUEUR NOIRE

II-1. Objectif et champ d'étude

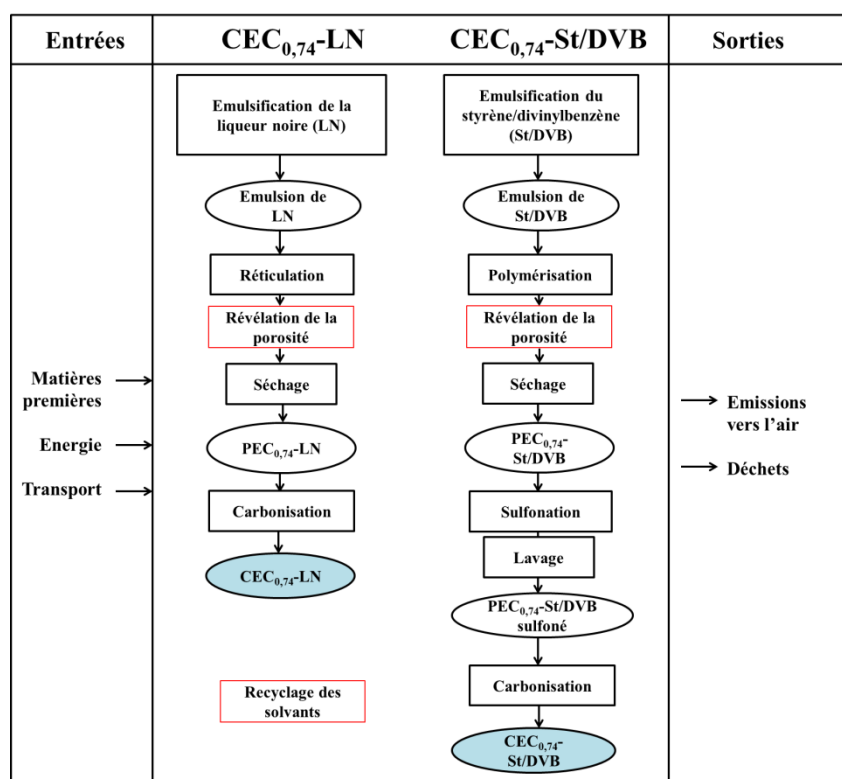
Le but de cette étude est de comparer sur un plan environnemental la production de matériaux carbonés à partir de différentes matières premières. L'analyse de cycle de vie (ACV) est utilisée ici pour déterminer les profils environnementaux des CEC_{0,74}-St/DVB et CEC_{0,74}-LN. La liqueur noire Kraft se présente comme étant une source de carbone issue de ressources renouvelables par opposition à la pétrochimie. En comparant cette source de carbone avec une source issue de la pétrochimie, les bénéfices ou les charges environnementales du CEC_{0,74}-LN seront évaluées.

D'un point de vue chimique, les carboECs présentent une morphologie cellulaire similaire et des propriétés poreuses voisines. L'unité fonctionnelle sera des blocs monolithiques de 100 g ayant une porosité de $75 \pm 1 \%$.

II-2. Description des systèmes

Chaque système est décrit dans la Figure 112. A l'exception de l'étape de sulfonation dans le cas de CEC_{0,74}-St/DVB, Les deux préparations des carboECs partagent les mêmes étapes : l'émulsification, la réticulation, la révélation de la porosité et le séchage. Seule l'étape de réticulation est strictement identique pour les deux carboECs (60 °C, 24 h). Les étapes d'émulsification et de révélation de la porosité diffèrent par leur consommation en matières première et leur consommation électrique (voir inventaire).

Figure 112: Schéma du système étudié pour la préparation de 100 g de carboECs



Le système étudié inclut en tant qu'entrées la production de tous les produits chimiques et de leur utilisation au laboratoire, l'électricité consommée in-situ et les transports nécessaires pour faire parvenir les matières premières. Ce que le système produit est classé dans les sorties, c'est-à-dire toutes les émissions vers l'air, les déchets et les produits finaux. Aucune émission vers l'eau n'est inventoriée dans cette étude car tous les produits chimiques restants en fin de procédé sont stockés dans des bidons de récupération au laboratoire. Le traitement de ces déchets liquides n'est pas pris en compte dans le système.

II-3. Création des inventaires

II-3.1. Au laboratoire – le procédé de fabrication des carboECs

Au laboratoire les données directement collectées concernent les masses des produits chimiques utilisés, la consommation électrique des appareils et la consommation en eau. Les inventaires complets des procédés CEC_{0,74}-LN et CEC_{0,74}-St/DVB sont présentés dans le Tableau 43 et le Tableau 44, respectivement. A partir des masses pesées, les émissions des liquides dans l'air par simple volatilisation sont estimées à 0,2 % [281].

Tableau 43: Inventaire laboratoire de CEC_{0,74}-LN

	Entrées		Sorties		
	Unité fonctionnelle : 100 g				
Emulsification	Liqueur noire (g)	391,7			
	1,2-dichloroéthane (g)	1139,0	1,2-Dichloroéthane (g)	émission (air)	2,3
	Pluronic F108 (g)	16,7			
	Epichlorhydrine (g)	8,3	Chlorure d'hydrogène (g)	émission (air)	0,017
	Electricité (kWh)	1,11			
Réticulation	Electricité (kWh)	2,57	-		
Révélation de la porosité	n-propanol (g)	200,0	n-propanol (g)	émission (air)	4,0
	Eau (m ³)	40,3	1,2-dichloroéthane (g)	émission (air)	171,0
	Electricité (kWh)	24,6	1,2-dichloroéthane recyclé (g)	produit	966,0
			(80 % de rendement)		
		n-propanol recyclé (g)	produit	196,0	
		(98 % de rendement)			
Séchage	Electricité (kWh)	3,2	PEC _{0,74} -LN (g)	produit	400,0
Carbonisation			Sulfure d'hydrogène (g)	émission (air)	3,0
	Electricité (kWh)	40,0	Dioxyde de carbone, biogénique (g)	émission (air)	160,8
	Azote gazeux (m ³)	0,22	Monoxyde de carbone, biogénique (g)	émission (air)	76,2
	PEC _{0,74} -LN (g)	400,0	Eau (g)	émission (air)	8,7
	Ethylène glycol (kg)	3,0	Dihydrogène (g)	émission (air)	13,8
			Méthane, biogénique (g)	émission (air)	37,5
			CEC _{0,74} -LN (g)	produit	100,0
			Azote (g)	émission (air)	0,22

Tableau 44: Inventaire laboratoire de CEC_{0,74}-St/DVB

	Entrées		Sorties		
	Unité fonctionnelle : 100 g				
Emulsification	Styrène (g)	225,8	Styrène (g)	émission (air)	0,45
	Divinylbenzène (g)	174,1	Divinylbenzène (g)	émission (air)	0,35
	Span 80 (g)	70,6	-		
	Eau distillée (g)	1354,1	-		
	Chlorure de calcium (g) (CaCl ₂)	89,3	-		
	Persulfate de potassium (g) (K ₂ S ₂ O ₈)	44,6	-		
	Electricité (kWh)	1,11	-		
Polymérisation	Electricité (kWh)	2,57	-		
Sulfonation	Acide sulfurique (g) (H ₂ SO ₄)	150,0	Acide sulfurique (g)	Emission (air)	0,15
	Eau distillée (g)	300,0	Eau acidifiée (g)	déchet	450,0
	Electricité (kWh)	52	-		
Révélation de la porosité	Ethanol (g)	200,0	Ethanol (g)	émission (air)	4,0
	Eau (m ³)	40,0	Ethanol recyclé (g) (98 % de rendement)	produit	196,0
	Eau distillée (m ³)	200,0	Eau polluée (g)	déchet	200,0
	Electricité (kWh)	39,2	-		
Séchage	Electricity (kWh)	10,0	PEC_{0,74}-St/DVB (g)	produit	400,0
Carbonisation	Electricité (kWh)	42,0	Sulfure d'hydrogène (g)	émission (air)	21,7
	Azote gazeux (m ³)	0,26	Dioxyde de carbone (g)	émission (air)	71,1
	PEC_{0,74}-St/DVB (g)	400,0	Monoxyde de carbone (g)	émission (air)	89,8
	Ethylène glycol (kg)	3,0	Dihydrogène (g)	émission (air)	9,5
			Méthane (g)	émission (air)	38,0
			Eau (g)	émission (air)	29,2
			Dioxyde de soufre (g)	émission (air)	40,7
			CEC_{0,74}-St/DVB (g)	produit	100,0
			Azote (m ³)	émission (air)	0,26

Détermination des gaz émis lors de la carbonisation de PEC_{0,74}-St/DVB :

Durant la carbonisation, il y a une importante perte de masse qui correspond à la volatilisation d'espèces et la décomposition de la matrice polymère.

Le PEC-St/DVB est majoritairement composé d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et de soufre. Les espèces volatilisées durant la carbonisation sont du sulfure d'hydrogène (H₂S), du dioxyde de soufre (SO₂), du méthane (CH₄), du dihydrogène (H₂), de la vapeur d'eau (H₂O_v), du monoxyde et dioxyde de carbone (CO et CO₂). Les quantités de gaz émis sont estimées à partir des pertes massiques de chaque atome après carbonisation et de leur répartition dans les différentes molécules de gaz. Les pertes massiques ont été calculées à partir des pourcentages massiques des atomes avant et après carbonisation comme montré dans le Tableau 45. Quant à la répartition des atomes dans les gaz émis, elle est calculée à partir du poids moléculaire de chaque espèce selon l'équation suivante :

$$m_{gaz} = \frac{m_{i(gaz)}}{\%m_i} = m_{i(gaz)} \times \frac{M_{gaz}}{N_{i(gaz)} \times M_i} = m_{i(volatilisé)} \times R \times \frac{M_{gaz}}{N_{i(gaz)} \times M_i}$$

où m_{gaz} est la masse du gaz émis, $m_{i(gaz)}$ la masse de l'atome i présent dans le gaz, $\%m_i$ la pourcentage massique de l'atome i dans le gaz, M_{gaz} et M_i les masses moléculaires du gaz et de l'atome i , respectivement, $N_{i(gaz)}$ le nombre d'atome i dans le gaz, $m_{i(volatilisé)}$ la masse de l'atome i volatilisée et R le ratio définissant la distribution de l'atome i entre les gaz émis. Le ratio entre les gaz ayant des atomes en communs a été défini à de 1:1, faute d'information dans la littérature. Par exemple, parmi les 40,7 g de soufre émis, 20,4 g sont attribués à la volatilisation de H₂S et la même masse est attribuée à SO₂. Les masses de gaz émis calculées sont présentées dans le Tableau 46 .

Tableau 45: Evolution de la concentration des éléments initialement présents dans la matrice de 400 g de polyEC

i	C	S	H	O
M_i (g/mol)	12,0	32,1	1,0	16,0
% m_i (polyEC)^a	49,8	10,6	5,3	34,2
m_i (polyEC) (g)	199,2	43,0	21,0	137,0
% m_i (carboEC)[*]	82,7	2,33	0,7	14,3
m_i (carboEC) (g)	82,7	2,33	0,7	14,3
m_i (volatilisé) (g)	116,5	40,7	20,3	122,7

^a déterminé par analyse élémentaire

Tableau 46: Masse des gaz émis lors de la carbonisation de 400 g de PEC_{0,74}-St/DVB

	H ₂ S	SO ₂	CH ₄	H ₂	H ₂ O _v	CO	CO ₂
masse émise, m_{gaz} (g)	21,7	71,1	89,8	9,5	38,0	29,2	40,7

Détermination des gaz émis lors de la carbonisation de PEC_{0,74}-LN :

La carbonisation du polyEC issu de la liqueur noire est plus complexe que pour le PEC_{0,74}-St/DVB car la liqueur noire contient à la fois de la matière organique (lignine et hémicelluloses) et des sels inorganiques de sodium et potassium [334]. Lorsque la liqueur noire est pyrolysée sous atmosphère inerte, la matière organique se décompose majoritairement en composés volatiles tels que CO₂, CO, H₂O, H₂ et CH₄ [11,192]. Le soufre initialement présent est aussi transformé en gaz, H₂S. D'autres gaz comme les mercaptans et des hydrocarbures légers sont aussi produits mais les faibles quantités détectées n'ont pas été prises en compte dans cette étude. Quant à la matière inorganique de la liqueur noire, elle est décomposée en sulfure de sodium et/ou potassium et du sodium gazeux. Ces espèces se recombinent ensuite avec le carbone et l'oxygène présents dans le milieu. Les ratios entre les espèces gazeuses (CO₂, CO, H₂O, H₂ et CH₄) sont pris de la littérature [11,191,192].

II-3.2. Inventaires de la production des matières premières

La production de la plupart des produits chimiques utilisés a été trouvée dans les bases de données existantes comme indiqué dans le Tableau 47. Les données inexistantes dans les bases de données ont été estimées à partir des technologies de production décrites dans les sections II-3.2.1., II-3.2.2., II-3.2.3..

Tableau 47: Localisation des données inventaires des produits utilisés par CEC_{0,74}-St/DVB et CEC_{0,74}-LN

Produit chimique	Base de données	Remarque
Styrène	EcoInvent Unit Process [321]	Technologie de PlasticsEurope
Divinylbenzène	-	Section II-3.2.1.
Span 80	-	Section II-3.2.3.
CaCl ₂	EcoInvent Unit Process [321]	Technologie de Solvay
K ₂ S ₂ O ₈	-	Section II-3.2.3.
Ethanol	EcoInvent Unit Process [321]	Projet etha+ d'Alcosuisse
H ₂ SO ₄	EcoInvent Unit Process [321]	-
Liqueur noire	-	Section II-3.2.2.
1,2-Dichloroéthane	EcoInvent Unit Process [321]	Production par oxychlorination et chlorination
Epichlorhydrine	EcoInvent Unit Process [321]	Production par hypochlorination de chlorure d'allyle
n-propanol	EcoInvent Unit Process [321]	Production à partir du propanal
Pluronic F108	-	Section II-3.2.3.
Azote	EcoInvent Unit Process [321]	Séparation cryogénique de l'air
Ethylène glycol	EcoInvent Unit Process [321]	Production à partir d'éthylène

II-3.2.1. Les produits issus de la pétrochimie

i- Production du divinylbenzène (DVB)

La méthode de production modélisée dans ce projet est la déshydrogénation catalytique du diéthylbenzène (DEB) [364]. Le procédé est composé d'unités de distillation et de réacteurs. La quantité de matières premières, l'apport calorifique, le besoin en eau et en vapeur, ainsi que les émissions, les déchets et les produits sont répertoriés dans l'inventaire présenté dans le Tableau 48.

Tableau 48: Inventaire de la production de 1 kg de divinylbenzène

Entrées		Sorties	
Diéthylbenzène (kg)	2,6	Divinylbenzène (kg)	1
Ethylbenzène (kg)	11,3.10 ⁻²	Diéthylbenzène (kg)	1,2.10 ⁻²
Benzène (kg)	11,3.10 ⁻²	Ethylvinylbenzène (kg)	0,98
Ethane (kg)	11,10 ⁻²	Benzène (air) (kg)	0,11
Vapeur (kg)	6,3	Ethane (air) (kg)	0,10
Chaleur (MJ)	10,7	Eau (kg)	6,3
Eau (t)	136		
Usine (p)	4.10 ⁻¹⁰		
Transport (km)			
- camion	100		
- train	600		

ii- Production du diéthylbenzène (DEB)

DEB est un co-produit issu de la production d'éthylbenzène (EB). Ce dernier est produit par alkylation du benzène avec l'éthylène en présence d'un catalyseur (zéolite) [365]. Le procédé comprend à la fois des unités de distillation et des réacteurs pour les réactions en phase liquide. L'utilisation de solvants, la consommation en énergie, en vapeur et en eau ont été estimées selon la méthode présentée par Geisler et al.[276] (Tableau 49).

Tableau 49: Inventaire de la production de 1 kg de diéthylbenzène

Entrées		Sorties	
Ethylène (kg)	142,8	Diéthylbenzène (kg)	1
Benzène (kg)	3182,7	Ethylbenzène (kg)	538,5
Catalyseur (kg)	11,5	Ethylbenzène (air) (kg)	1,2
Acétone (kg)	4,9.10 ⁻²	Catalyseur (kg)	11,5
Toluène (kg)	7,8.10 ⁻²	Acétone (air) (g)	2,5
Dichlorométhane (kg)	7,2.10 ⁻²	Toluène (air) (g)	3,9
Vapeur (kg)	2,7	Dichlorométhane (air) (g)	3,6
Chaleur (MJ)	9,0	produits recyclés	
Eau (kg)	150	Acétone (g)	46,6
Usine (p)	4.10 ⁻¹⁰	Toluène (g)	74,1
Transport (km)		Dichlorométhane (g)	68,4
- camion	100	Benzène (kg)	2785,4
- train	600		

II-3.2.2. La liqueur noire

L'inventaire de la liqueur noire a déjà été discuté dans le chapitre 2. Pour la modélisation des carboECs de liqueur noire, le même inventaire relatif à la production de la liqueur noire/pulpe de bois est utilisé (voir chapitre 2, section III-2.2.2.).

II-3.2.3. Autres

i- Les tensioactifs

Les émulsions sont stabilisées par la présence de tensioactifs, le Span 80 et le Pluronic F108, dans les cas du carboEC issu de poly(styrène-co-divinylbenzène) et du carboEC issu de liqueur noire, respectivement. La divulgation des méthodes de synthèse des tensioactifs est rare. La synthèse d'esters d'acide gras du sorbitane a été brevetée en 1981 [366] et a permis de développer un inventaire approximatif de la production Span 80 (Tableau 50). Quant au Pluronic F108, il est fabriqué à partir de la réticulation de deux monomères, l'oxyde de propylène et l'oxyde d'éthylène [320] et l'inventaire de sa production a été présenté dans le chapitre 2.

Tableau 50: Inventaire de la production de 1 kg de Span 80

Entrées		Sorties	
Sorbitol (g)	625	Monoléate de sorbitane (kg)	1
acide paratoluènesulfonique (g)	4,5	NaOH (air) (g)	$6,4 \cdot 10^{-7}$
NaOH (g)	6,4	Acide phosphorique (g)	$7,1 \cdot 10^{-7}$
Acide oléique (kg)	1,4	Sorbitol (g)	$6,3 \cdot 10^{-5}$
Acide phosphorique (g)	7,1		
Charbon (g)	625		
Vapeur (kg)	3,2		
Chaleur (MJ)	1,9		
Eau (kg)	184,5		
Usine (p)	$4 \cdot 10^{-10}$		
Transport (km)	100		
- camion			
- train	600		

ii- $K_2S_2O_8$

Le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) est préparé électrochimiquement par oxydation de l'hydrogènesulfate de potassium [367] tout comme le persulfate de sodium ($Na_2S_2O_8$). Par conséquent, l'inventaire déjà existant de $Na_2S_2O_8$ est utilisé dans la modélisation.

II-4. Evaluation des impacts environnementaux potentiels

II-4.1. Méthode d'évaluation des impacts

La méthode utilisée pour évaluer les impacts environnementaux des mousses est CML 2001 v2.05/Europe de l'ouest 1995 [284].

II-4.2. Analyse d'incertitudes

L'analyse d'incertitudes est effectuée avec la même méthodologie que dans le chapitre 2 en utilisant les indicateurs de Weidema et Wænes [338] et les données d'ecoinvent. Les incertitudes calculées seront indiquées sous forme de plage de valeurs pour chaque catégorie d'impact.

II-4.3. Allocation de la liqueur noire

L'allocation de la liqueur a déjà été discuté dans le chapitre 2 et l'allocation appliquée ici est %eco1 (5,8 %), calculée à partir des valeurs économiques respectives des divers produits issus de la transformation de la liqueur noire.

II-4.4. Allocation du styrène

Le styrène est obtenu à partir de pétrole brut. Ce dernier est transformé en styrène par distillation, par vapocraquage et déshydrogénation. Le raffinage du pétrole produit une fraction appelée naphtha qui permet de produire de l'éthylène par distillation. Lorsque l'éthylène réagit avec le benzène, de l'éthylbenzène est produit. Après déshydrogénation de l'éthylbenzène, le styrène est obtenu [368][369]. Dans la base de données ecoinvent, un inventaire de la production de styrène a été établi suite à des études conduites dans différentes industries européennes. L'allocation du styrène a été établie sur une base massique selon les proportions des co-produits obtenus : 64 %m styrène, 32 %m éthylbenzène, 2 %m toluène, 1 %m benzène et 1 %m autres [271].

II-4.5. Résultats

Pour faciliter la lecture des résultats, les impacts environnementaux sont abrégés :

- Appauvrissement des ressources abiotiques (ARA)
- Potentiel de réchauffement climatique (PRC)
- Potentiel de dégradation de la couche d'ozone (PDCO)
- Potentiel d'oxydation photochimique (POPC)
- Potentiel de toxicité pour l'Homme (PTH)
- Potentiel d'écotoxicité aquatique (eau douce) (PECA1)

- Potentiel d'écotoxicité aquatique (marine) (PECA2)
- Potentiel d'écotoxicité terrestre (PECT)
- Potentiel d'eutrophication (PE)
- Potentiel d'acidification (PA)
- Utilisation des terres (UT)

En raison du contexte d'obtention de la liqueur (fournisseur : Smurfit Kappa), l'allocation économique %eco1 a été choisie pour les impacts liés à la production de la liqueur noire.

II-4.5.1. Comparaison globale des carboECs

Les impacts potentiels des carboECs de poly(styrène-co-divinylbenzène) et de liqueur noire sont représentés dans la Figure 113. Afin de comparer les catégories d'impact entre elles, les valeurs brutes de chaque impact indiquées dans le Tableau 51 sont ramenées à un pourcentage selon la formule suivante : $\%I_i = (IP_i \times 100)/IP^*$ où IP_i est la valeur brute de l'impact potentiel du carboEC i et IP^* la valeur brute de l'impact potentiel la plus élevée entre les deux carboECs.

Tableau 51: Valeurs absolues des impacts environnementaux de la fabrication des carboECs

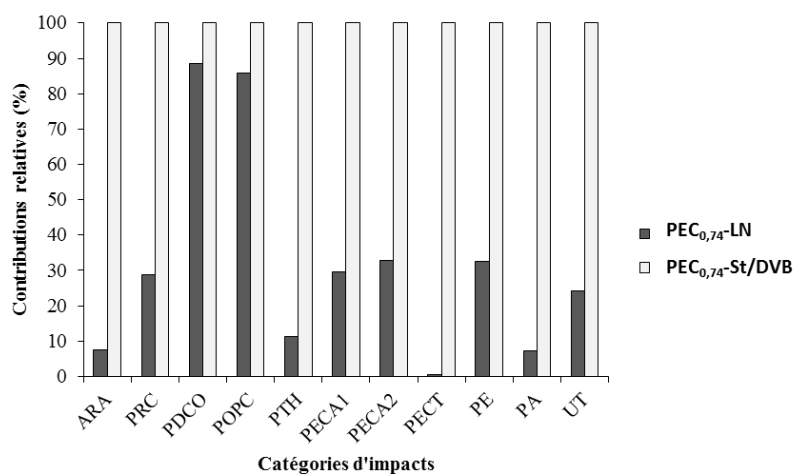
Catégories d'impacts	Unités ^a	CEC _{0,74} -LN		CEC _{0,74} -St/DVB	
		Valeurs brutes et écarts-types (S)	Zone d'incertitudes ^b	Valeurs brutes et écarts-types (S)	Zone d'incertitudes ^b
ARA	kg Sb eq.	2,7.10 ⁻⁴ S = 0,5.10 ⁻⁵	[1,7.10 ⁻⁴ ; 2,6.10 ⁻⁴]	1,5.10 ⁻³ S = 0,1.10 ⁻³	[1,4.10 ⁻³ ; 1,6.10 ⁻³]
PRC	kg CO ₂ eq.	15 S = 1,1	[12,6; 15,8]	24,0 S = 1,9	[22,3; 25,9]
PDCO	kg CFC-11 eq.	9,4.10 ⁻⁷ S = 1,2.10 ⁻⁷	[6,6.10 ⁻⁷ ; 9,8.10 ⁻⁷]	1,0.10 ⁻⁶ S = 0,2.10 ⁻⁶	[7,9.10 ⁻⁷ ; 1,2.10 ⁻⁶]
POPC	kg C ₂ H ₄ eq.	1,1.10 ⁻² S = 0,3.10 ⁻³	[1,0.10 ⁻² ; 1,3.10 ⁻²]	1,5.10 ⁻² S = 0,5.10 ⁻²	[1,4.10 ⁻² ; 1,5.10 ⁻²]
PTH	kg 1,4-DB eq.	9,2 S = 5,0	[4,9; 11]	35,0 S = 10,1	[28,2; 41,5]
PECA1	kg 1,4-DB eq.	1,5 S = 0,5	[1,0; 1,7]	2,6 S = 0,9	[1,8; 3,3]
PECA2	kg 1,4-DB eq.	1,3 S = 0,4	[0,5; 1,7]	2,2 S = 0,7	[1,6; 2,8]
PECT	kg 1,4-DB eq.	8,0.10 ⁻⁴ S = 2,7.10 ⁻⁴	[5,5.10 ⁻⁴ ; 9,6.10 ⁻⁴]	6,7.10 ⁻² S = 1,1.10 ⁻²	[5,5.10 ⁻² ; 7,8.10 ⁻²]
PE	kg PO ₄ ³⁻ eq.	2,1.10 ⁻² S = 0,8.10 ⁻²	[1,2.10 ⁻² ; 2,5.10 ⁻²]	3,4.10 ⁻² S = 1,3.10 ⁻²	[2,2.10 ⁻² ; 4,6.10 ⁻²]
PA	kg SO ₂ eq.	6,2.10 ⁻² S = 0,6.10 ⁻²	[5,9.10 ⁻² ; 7,0.10 ⁻²]	3,9.10 ⁻¹ S = 1,2.10 ⁻²	[3,7.10 ⁻¹ ; 4,0.10 ⁻¹]
UT	m ² a	4,2.10 ⁻¹ S = 0,1	[2,7.10 ⁻¹ ; 4,3.10 ⁻¹]	1,1 S = 0,2	[9,4.10 ⁻¹ ; 1,3]

^a Le descriptif des unités est disponible dans la partie expérimentale

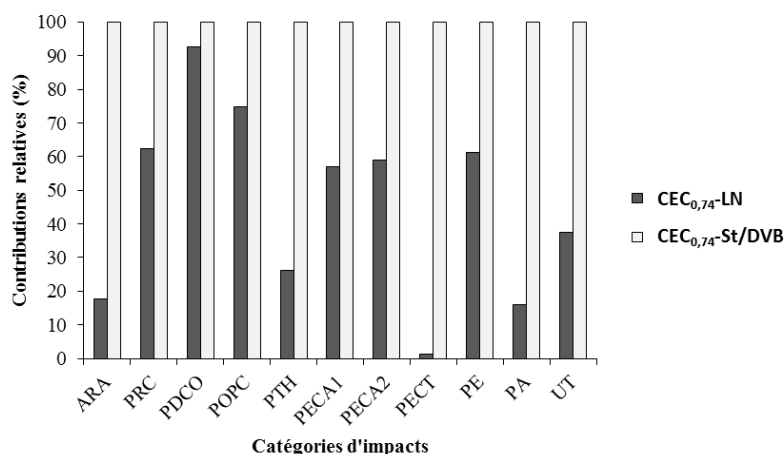
^b Intervalle de confiance : 68 %

Figure 113: Comparaison des impacts potentiels sur l'environnement des a) polyECs de styrène et de liqueur noire, et, b) des carboECs correspondants

a) avant carbonisation:



b) après carbonisation:



Globalement, les matériaux conçus à partir de la liqueur noire présentent des impacts plus faibles que ceux obtenus à partir de styrène et de divinylbenzène. Des différences élevées sont observées dans les catégories d'impacts ARA, PTH, PECA1, PECA2, PECT, PE, PA et UT. Les incertitudes associées aux calculs des valeurs brutes des impacts potentiels sont précisées dans chaque catégorie d'impacts dans le Tableau 51. Les incertitudes du procédé de préparation de CEC_{0,74}-LN ne recouvrent pas celle du procédé de CEC_{0,74}-St/DVB, sauf pour le potentiel d'eutrophisation. Les valeurs de cet impact sont donc à considérer avec précaution.

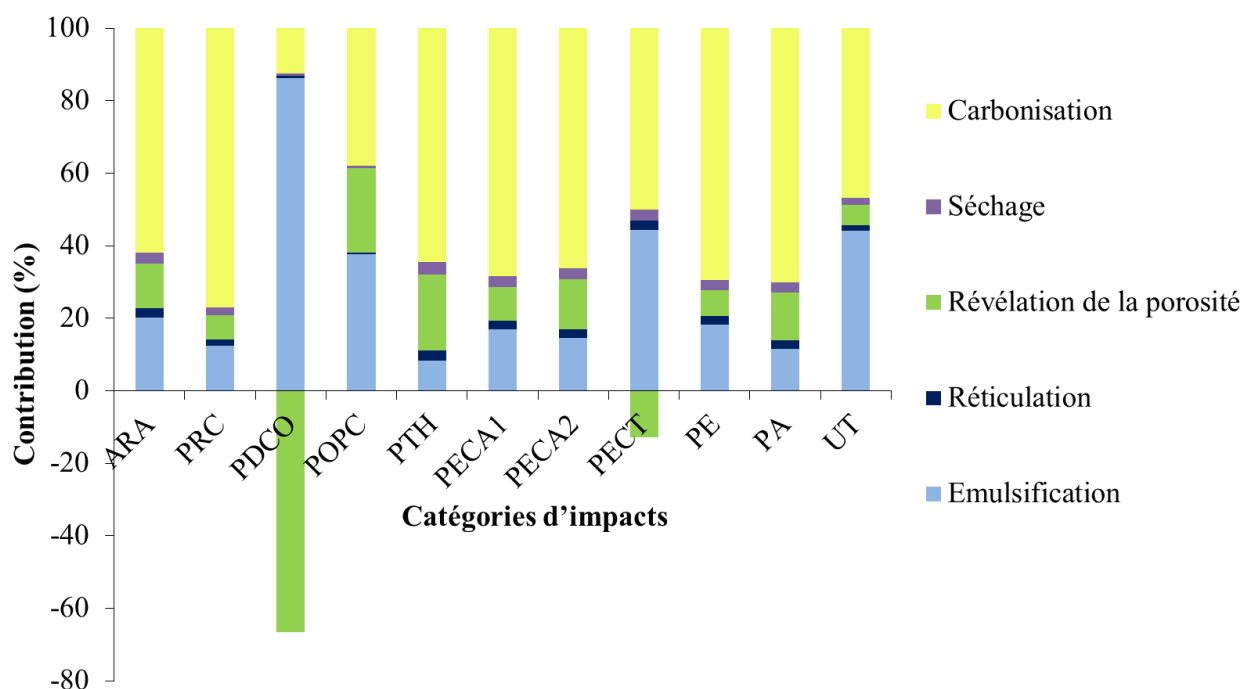
L'écart entre les impacts potentiels de deux carboECs étudiés est réduit après carbonisation. L'étape de carbonisation est donc un paramètre important de l'évaluation environnementale des procédés CEC_{0,74}-St/DVB et CEC_{0,74}-LN.

II-4.5.2. Etude des contributions des étapes des procédés

i- Cas des carboECs issus de liqueur noire

Pour chaque catégorie d'impact les taux de contribution des étapes de préparation du carboEC de liqueur noire ont été calculés et sont présentés dans la Figure 114.

Figure 114: Contribution des étapes de préparation du CEC_{0,74}-LN dans les catégories d'impact étudiées



L'émulsification :

L'émulsification de la liqueur noire avec le 1,2-dichloroéthane montre des effets nocifs modérés dans la plupart des catégories d'impact. Afin d'obtenir 100 g de CEC_{0,74}-LN, plus d'un kilogramme de 1,2-dichloroéthane sont nécessaires or la production de ce solvant est source de polluants atmosphériques chlorés et de gaz à effet de serre [370,371]. Le recyclage et la réutilisation du 1,2-dichloroéthane permettent d'amoindrir les impacts potentiels de l'étape d'émulsification car ils diminuent la consommation de la matière première. En revanche, la catégorie « dégradation de la couche d'ozone » (PDCO) est fortement impactée par l'utilisation primaire du 1,2-dichloroéthane. La catégorie « utilisation des terres » (UT) est à moitié touchée par l'étape d'émulsification. La raison est la production de la liqueur noire, comme cela a été souligné dans le chapitre 2.

La réticulation :

La réticulation réside en appliquant une température modérée (60 °C) au polyEC. Cette opération ne requiert donc que l'électricité comme flux entrant. Cette étape étant peu énergivore, son impact est globalement faible.

La révélation de la porosité :

La révélation de la porosité permet de récupérer le 1,2-dichloroéthane emprisonné dans la matrice polymère de liqueur noire par un échange de solvant avec le *n*-propanol. Elle inclut aussi un système de recyclage du *n*-propanol et du 1,2-dichloroéthane par distillation. Cette recyclabilité est un gain non négligeable d'un aspect environnemental car elle allège globalement l'empreinte écologique du procédé CEC_{0,74}-LN, malgré les émissions causées lors de la distillation. Ce point avait déjà été discuté dans le chapitre 2. Cependant, les moyens pour parvenir à une boucle de recyclage efficace, c'est-à-dire la quantité d'électricité mise en jeu, amputent ce bénéfice environnemental, sauf en ce qui concerne la dégradation de la couche d'ozone (impact évité). Ainsi, la révélation de la porosité est une étape qui prend notablement part dans la plupart des catégories d'impact.

Le séchage :

L'étape de séchage n'est globalement pas une source d'impact importante. Sur la Figure 114, la contribution du séchage (violet) est minime dans toutes les catégories d'impact comme celle de la réticulation.

La carbonisation :

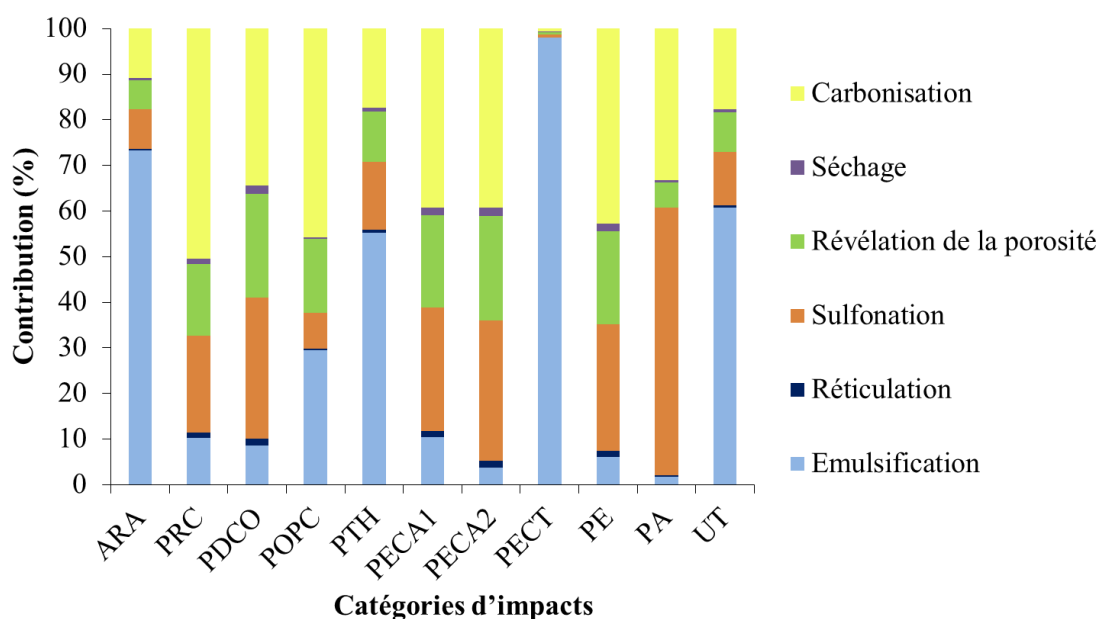
Pour une carbonisation efficace, la pyrolyse se fait avec une rampe de température lente sur 24 h. Pendant cette durée, le four tubulaire consomme de l'électricité tout comme le système de refroidissement en sortie de four, qui requiert aussi quelques litres d'éthylène glycol. La consommation importante d'électricité et d'éthylène glycol a des effets négatifs dans les catégories ARA, PRC, PDCO, PTH, PECA1, PECA2, PE. Les potentiels dommages occasionnés par la consommation électrique seront discutés dans la section II-5.2.3.. Quant aux impacts de l'éthylène glycol, ils sont majoritairement dus à son mode de production industrielle à partir d'éthylène. La production d'éthylène se fait par vapocraquage de dérivés pétrochimiques comme le naphta et génère des co-produits tels que le propylène, le butadiène et des composés aromatiques [371]. Ce procédé industriel est à l'origine d'émissions importantes de CO₂ et COV, dont le CH₄, qui participent plus ou moins fortement au changement climatique, à la régression de la couche d'ozone, à la toxicité humaine et la pollution des écosystèmes.

Les émissions causées par la volatilisation des espèces présentes dans les polyECs ont une contribution presque nulle comparée à celle des conditions de pyrolyse.

ii- Cas des carboECs issus de poly(styrène-co-divinylbenzène)

Pour chaque catégorie d'impact les taux de contribution des étapes de préparation du carboEC de styrène/divinylbenzène ont été calculés et sont présentés dans la Figure 115.

Figure 115: Contribution des étapes de préparation du CEC_{0,74}-St/DVB dans les catégories d'impacts étudiées



L'émulsification :

L'étape d'émulsification montre des impacts globalement faibles sur l'ensemble des catégories d'impacts présentées. Cependant, elle est fortement contributive dans les catégories de toxicité (PTH et PECT), d'épuisement des ressources abiotiques et l'utilisation des terres. Concernant les effets toxiques engendrés par la préparation de CEC_{0,74}-St/DVB, ils sont causés par l'emploi de divinylbenzène dont la production à partir d'éthylbenzène, qui est à l'origine de rejets nocifs pour l'Homme et les écosystèmes terrestres. Le benzène, par exemple, est utilisé en quantité importante pour la production d'éthylbenzène or il est classé comme cancérigène avéré. Les productions industrielles du styrène et du divinylbenzène, de par leur besoin en énergie et leurs installations, ne sont responsable de consommation de ressources abiotiques et de terres.

La polymérisation :

Comme dans le cas du procédé CEC_{0,74}-LN, la polymérisation est une étape qui a peu d'impact car elle ne demande guère de flux entrants.

La révélation de la porosité :

Contrairement à la polymérisation, la révélation de la porosité nécessite une grande quantité de solvants et d'électricité. La première phase consiste à laver à chaud (par soxhlet) avec de l'éthanol puis de l'eau distillée sur 48h au total. Afin de limiter la consommation excessive d'éthanol, un système de recyclage par distillation a été mis en place. L'énergie nécessaire aux lavages et au recyclage engendre la consommation d'environ 39 kWh ce qui représente un quart de la consommation énergétique totale de CEC_{0,74}-St/DVB. L'impact de ce paramètre est présent dans toutes les catégories d'impacts et sera discuté dans la section II-5.2.3.. L'autre flux majeur de la révélation de la porosité est l'utilisation de solvants tels que l'eau distillée et l'éthanol. Un cycle de recyclage de l'éthanol est intégré au procédé, ce qui permet d'amoindrir les impacts de cette étape. L'eau résiduelle du lavage est contaminée par les produits chimiques issus du polyEC et ne peut être recyclée. Le traitement des déchets en fin de procédé n'est pas pris en compte dans le système étudié donc l'eau résiduelle ne joue pas un rôle clé dans cette ACV.

La sulfonation :

Comme pour l'étape de révélation de la porosité, la sulfonation est assez énergivore, ce qui fait d'elle un des contributeurs majeurs dans la plupart des catégories d'impacts. Elle est notamment assez conséquente dans la catégorie acidification (PA). La cause principale concerne l'utilisation d'acide sulfurique dont la production et la consommation sont générateurs de substances acidifiantes.

Le séchage :

Comme dans le cas du procédé CEC_{0,74}-LN, l'étape du séchage a peu d'impact car elle ne demande guère de flux entrants.

La carbonisation :

Les conditions de carbonisation du procédé CEC_{0,74}-St/DVB sont similaires à celui de CEC_{0,74}-LN. Cependant, la durée de pyrolyse est moins longue ce qui résulte en une étape moins électro-intensive mais toujours aussi contributive de manière globale.

De manière générale, les impacts potentiels du procédé de préparation du carboEC poly(styrène-co-divinylbenzène) sont majoritairement dus aux conditions de carbonisation, de révélation de la porosité et de sulfonation.

II-4.5.3. Impact de la consommation électrique de CEC_{0,74}-LN et CEC_{0,74}-St/DVB

Pour toutes les classes d'impact, les indicateurs d'impact reposent sur une hypothèse de linéarité, c'est-à-dire que l'impact est considéré comme étant proportionnel à la quantité de substance émise sans tenir compte de l'existence de seuils ni des effets d'échelle. Dans le contexte de la préparation de carboECs, plus le procédé consomme de l'électricité plus son empreinte environnementale augmente, comme montré dans le Tableau 52. Le procédé CEC_{0,74}-LN requiert 2 fois moins d'électricité que CEC_{0,74}-St/DVB donc ses impacts potentiels sont 2 fois moins grands. La consommation électrique de CEC_{0,74}-St/DVB est répartie ainsi : 35 % sulfonation, 28 % carbonisation, 26 % révélation de la porosité, 7 % séchage, 3 % réticulation et 1 % émulsification. La sulfonation est indispensable pour la carbonisation de la matrice polystyrène et ne peut donc pas être négligée. En effet, adoucir les conditions de sulfonation pourrait affecter son efficacité, et, par extrapolation, diminuer le rendement de la carbonisation. Il en va de même pour la carbonisation. En revanche, la révélation de porosité peut être diminuée de quelques heures pour gagner quelques kWh. En ce qui concerne CEC_{0,74}-LN, la répartition électrique est la suivante : 54 % carbonisation, 33 % révélation de la porosité, 7 % réticulation, 4 % séchage et 2 % émulsification. Comme pour CEC_{0,74}-St/DVB, les conditions de carbonisation doivent rester les mêmes afin d'obtenir un bon rendement. La révélation de la porosité de CEC_{0,74}-LN peut aussi être écourtée dans le temps mais la consommation électrique de CEC_{0,74}-St/DVB serait toujours plus élevée que celle de CEC_{0,74}-LN.

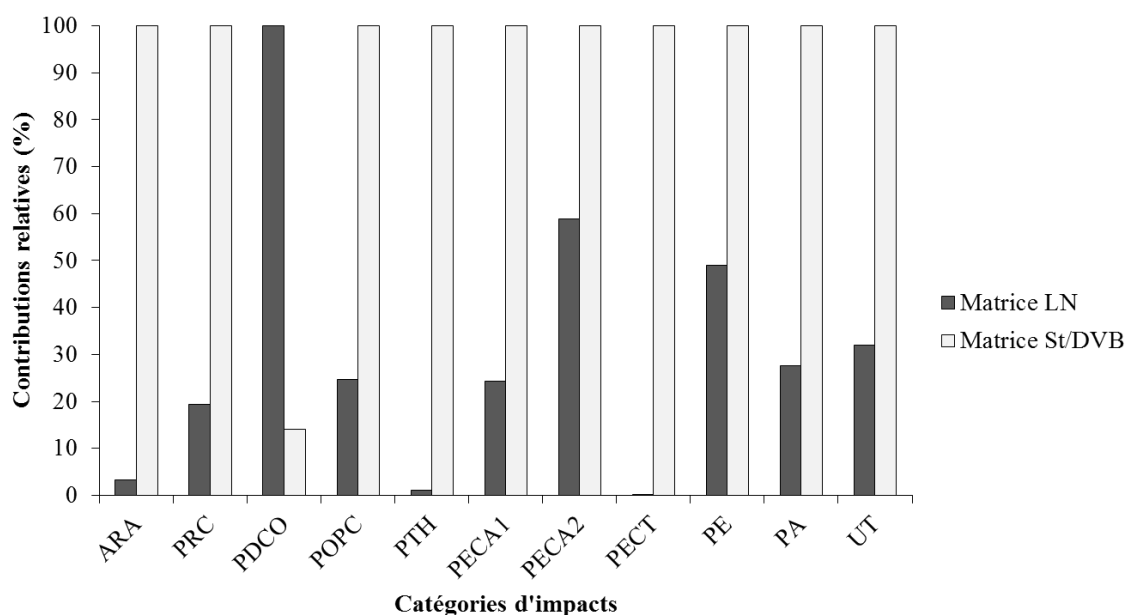
Tableau 52: Impacts potentiels bruts causés par la consommation énergétique des procédés CEC_{0,74}-LN et CEC_{0,74}-St/DVB

Catégories d'impacts	Unités	CEC _{0,74} -LN (73,92 kWh)	CEC _{0,74} -St/DVB (149,32 kWh)
ARA	kg Sb eq.	1,8.10 ⁻⁴	3,6.10 ⁻⁴
PRC	kg CO ₂ eq.	7,1	14,4
PDCO	kg CFC-11 eq.	4,3.10 ⁻⁷	8,8.10 ⁻⁷
POPC	kg C ₂ H ₄ eq.	1,5.10 ⁻³	3,0.10 ⁻³
PTH	kg 1,4-DB eq.	7,3	14,8
PECA1	kg 1,4-DB eq.	9,9.10 ⁻¹	2,0
PECA2	kg 1,4-DB eq.	9,6.10 ⁻¹	1,9
PECT	kg 1,4-DB eq.	6,4.10 ⁻⁴	1,2.10 ⁻³
PE	kg PO ₄ ³⁻ eq.	1,3.10 ⁻²	2,6.10 ⁻²
PA	kg SO ₂ eq.	4,0.10 ⁻²	8,0.10 ⁻²
UT	m ² a	1,8.10 ⁻¹	3,7.10 ⁻¹

II-4.5.4. Impact du choix de la matrice polymère

Les résultats d'évaluation d'impacts potentiels des matrices polymères poly(styrène-co-divinylbenzène) et liqueur noire sont présentés dans la Figure 116. A part pour la catégorie PDCO, le choix d'une matrice polymère composée de poly(styrène-co-divinylbenzène) (St/DVB) n'est pas favorable comparé à une matrice de liqueur noire. La production industrielle de styrène contribue majoritairement dans les catégories PRC, PECA1, PECA2, PECT, PA et PE. Les effets nocifs sur l'environnement du styrène sont attribués aux émissions (CO₂, CO, COVM, NO_x, CH₄) et à l'élimination de déchets dangereux causés lors de sa production. Quant aux autres catégories d'impacts, ARA, PTH et POPC, elles sont touchées par la production de divinylbenzène. La dégradation de la couche d'ozone par la préparation d'une matrice polymère de liqueur noire est attribuable à l'utilisation de 1,2-dichloroéthane, comme précédemment discuté. Ainsi, sans la boucle de recyclage de ce solvant, il serait recommandé de trouver une autre phase dispersée pour les émulsions de liqueur noire.

Figure 116: Comparaison des impacts potentiels de l'utilisation de liqueur noire ou de styrène/divinylbenzène pour la préparation de 400g de polyEC



II-5. Interprétation

II-5.1. Constat général

Les résultats obtenus par l'ACV montrent que la préparation de carboEC en utilisant la liqueur noire comme composant principal constitue un bénéfice environnemental par rapport au carboEC poly(styrène-co-divinylbenzène), quel que soit le type d'impact étudié (réchauffement climatique,

pollution des écosystèmes, santé humaine etc). Les impacts potentiels de la matrice précurseur des carboECs sont peu déterminants dans le procédé global. Lorsqu'ils sont étudiés en dehors du procédé, le choix des matières premières conditionne les résultats d'ACV. Dans le cas de la liqueur noire, l'utilisation du 1,2-dichloroéthane participe grandement à la dégradation de l'ozone. De plus, les impacts liés à la production de la liqueur noire sont notables par rapport à l'appauvrissement des ressources et des terres mais les impacts globaux de la matrice de liqueur noire sont moins élevés que les impacts globaux de la matrice poly(styrène-co-divinylbenzène).

Il a été démontré que l'électricité était un paramètre clé à travers une corrélation entre la consommation électrique et l'évolution du potentiel d'impact. Plus un procédé accroît son besoin en électricité plus les impacts environnementaux concernés vont empirer. Les procédés de préparation CEC_{0,74}-St/DVB et CEC_{0,74}-LN incluent des étapes quasi autant électro-intensives, telles que la révélation de la porosité et la carbonisation, mais CEC_{0,74}-St/DVB requiert plus d'électricité que CEC_{0,74}-LN à cause de l'étape de sulfonation.

II-5.2. Recommandation

Finalement, si les méthodes de préparation de mousse de carbone à partir de poly(styrène-co-divinylbenzène) ou de liqueur noire venaient à être transposées à l'échelle pilote, un gros effort sur l'économie d'énergie devrait être fait.

II-6. Conclusion

La modélisation du procédé de fabrication des carboECs à partir de polyECs de liqueur noire et de poly(styrène-co-divinylbenzène) a été réalisée à partir d'inventaires existants et estimés des ressources nécessaires. Le but de l'ACV présentée ici était de révéler les disparités majeures, d'un point de vue environnemental, entre la production d'un carboEC « biosourcé » et d'un carboEC « pétrosourcé ». Les résultats rapportés ont dévoilé un paramètre fortement contributeur déjà souligné dans le chapitre 2 et qui est la consommation en électricité au laboratoire. Le carboEC de poly(styrène-co-divinylbenzène) nécessite plus d'énergie pour sa fabrication, ce qui lui confère des impacts environnementaux plus élevés que la fabrication du carboEC de liqueur noire. D'autres paramètres ont été discutés tels que la production des matières premières qui joue un rôle décisif sur le profil environnemental des matériaux. Dans un contexte de développement durable, les matériaux biosourcés sont préférables aux matériaux pétrosourcés. Les principes de chimie verte appuient cette démarche et l'ACV permet de la justifier ou encore de la contredire.

III- BILAN DU CHAPITRE

Dans ce chapitre a été présentée une comparaison de carboECs par l'ACV afin de dresser leurs profils environnementaux. La préparation d'un carboEC à partir de poly(styrène-co-divinylbenzène) a été élaborée de sorte à obtenir un matériau similaire au carboEC de liqueur noire. Les deux types de matériaux présentent des caractéristiques communes qui permettent de les comparer d'un point de vue environnemental. Les résultats d'ACV ont montré qu'un matériau issu de la biomasse, en l'occurrence la liqueur noire, dégageait des bénéfices environnementaux par rapport à un matériau équivalent issu de la pétrochimie. Les résultats seraient éventuellement différents en choisissant un autre type de polyEC pétrochimique mais dans le cadre de cette ACV et de la disponibilité des données, le poly(styrène-co-divinylbenzène) nous a paru être le plus judicieux. Les principes de chimie verte préconisent l'utilisation de ressources renouvelables et de co-produits pour la préparation de molécules ou de matériaux. Grâce à l'ACV présentée dans ce chapitre, nous avons pu mettre en avant les avantages d'utiliser la liqueur noire qui est issue du bois par rapport à des dérivés pétrochimiques. Ces avantages sont les suivants : production et utilisation de matières premières moins néfaste à l'environnement et à l'Homme, et une technologie à l'échelle du laboratoire facilement optimisable.

Les résultats d'une ACV sont fortement influencés par les choix du praticien, notamment concernant l'unité fonctionnelle de l'étude. Sans fonctionnalité du produit, la masse est généralement un choix par défaut. Dans le cadre de cette thèse, la recherche de fonctionnalité des carboECs a été considérée et fait l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE 5 :

Etude préliminaire des carboECs en tant que supercondensateurs électrostatiques

Préambule

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été enrichis par une collaboration avec les équipes de recherche *Polymer & Composite Engineering* (PaCE) et *Nanostructured Hierarchical Assemblies and Composites* (NanoHAC), à l'*Imperial College London*. La première équipe, PaCE, est spécialisée dans la préparation de matériaux poreux fonctionnels et respectueux de l'environnement. Quant à l'équipe NanoHAC, ses recherches sont concentrées sur la synthèse de carbones pour le stockage d'énergie. Cette collaboration a permis d'exploiter les carboECs issus de la liqueur noire et du polystyrène en tant que supercondensateurs.

Ce chapitre est une étude préliminaire d'application des carboEC. Il débutera sur une partie bibliographique dont le but est de décrire le fonctionnement des supercondensateurs, les paramètres influents, les types de matériaux requis et les applications. Les essais préliminaires effectués à l'*Imperial College London* seront ensuite étudiés et une ACV comparative basée sur la fonction des matériaux sera expliquée.

I- INTRODUCTION AUX SUPERCONDENSATEURS DE TYPE ELECTROSTATIQUE

I-1. Principes généraux

Les supercondensateurs font partie des technologies de stockage de l'électricité comme les batteries. Les batteries et les supercondensateurs sont néanmoins techniquement différents car le stockage d'énergie des supercondensateurs est électrostatique et non électrochimique [372].

Le Tableau 53 fourni une comparaison succincte des caractéristiques des batteries et des supercondensateurs.

Tableau 53: Comparaison entre les batteries et les supercondensateurs

	Supercondensateur [373]	Batterie au plomb [373]	Batterie lithium ion [374]
Temps de charge, t	1 s < t < 30 s	1 h < t < 5 h	2 h < t < 6 h
Temps de décharge, t	1 s < t < 30 s	0,3 h < t < 3 h	0,3 h < t < 3 h
Rendement charge/décharge	entre 85 % et 98 %	entre 70 % et 85 %	entre 80 % et 90 %
Densité de puissance (W/kg)	10 ⁴	< 10 ³	10 ³
Densité d'énergie (Wh/kg)	entre 1 et 10	entre 10 et 100	entre 100 et 250
Durée de vie (nombre de cycles)	10 ⁶	10 ³	10 ³

Le rendement charge/décharge d'un supercondensateur est meilleur que celui d'une batterie sans endommagements. Ce rendement représente la différence entre l'énergie reçue par la batterie pendant la charge, et celle qui est restituée à la décharge, et est impacté par l'autodécharge et la résistance interne de l'appareil. De manière générale, un supercondensateur présente des caractéristiques plus avantageuses que les batteries sauf en ce qui concerne la densité d'énergie.

Les supercondensateurs présentent les avantages d'avoir une durée de vie longue grâce à la stabilité des électrodes et des électrolytes, d'être peu coûteux [373], et de délivrer une grande puissance avec un temps de recharge très court. Ces appareils sont alors surtout utilisés dans les domaines de l'automobile, du transport, militaire ou encore de la construction, comme illustré dans la Figure 117.

Figure 117: Exemples d'objets intégrant un supercondensateur

<p>a)</p> 	<p>d)</p> 	<p>a) Voiture de sport hybride à supercondensateur BMW</p>
<p>b)</p> 	<p>e)</p> 	<p>b) Catamaran électrique, l'Ar Vag Tredan</p>
<p>c)</p> 	<p>f)</p> 	<p>c) Métro coréen avec récupération d'énergie par supercondensateur</p> <p>d) Tournevis sans fil à supercondensateur, Batavia DUO Flash CELL</p> <p>e) Pelle hybride KOMATSU HB215</p> <p>f) Canon électromagnétique, BAE systems</p>

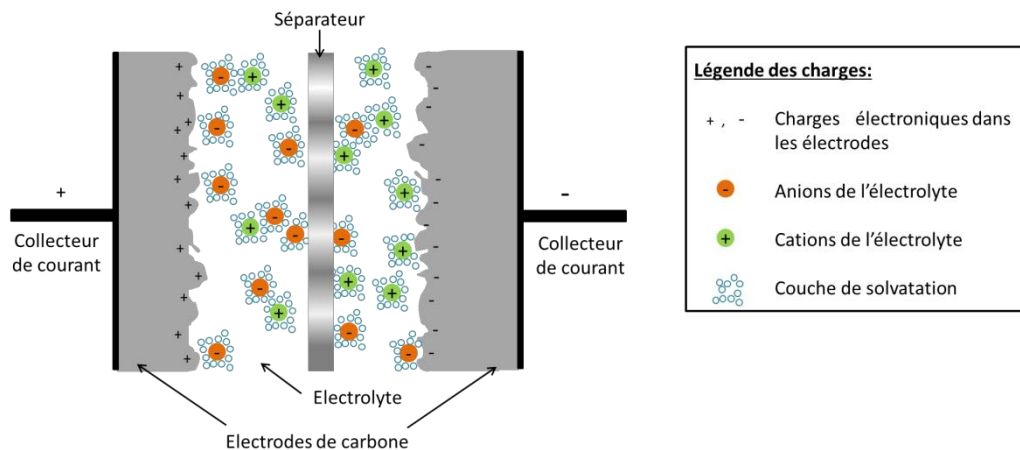
I-2. Fonctionnement d'un supercondensateur électrostatique

Un supercondensateur est composé de plusieurs éléments représentés par la Figure 118 et décrits ci-dessous:

- Deux électrodes poreuses en carbone contenant des charges et qui sont connectées à des collecteurs de courant
- Un électrolyte contenant des charges anioniques et cationiques

- Une membrane séparatrice qui est typiquement un conducteur ionique et un isolant électronique poreux afin de faciliter le transfert ionique de l'électrolyte vers les électrodes.

Figure 118: Illustration d'un supercondensateur

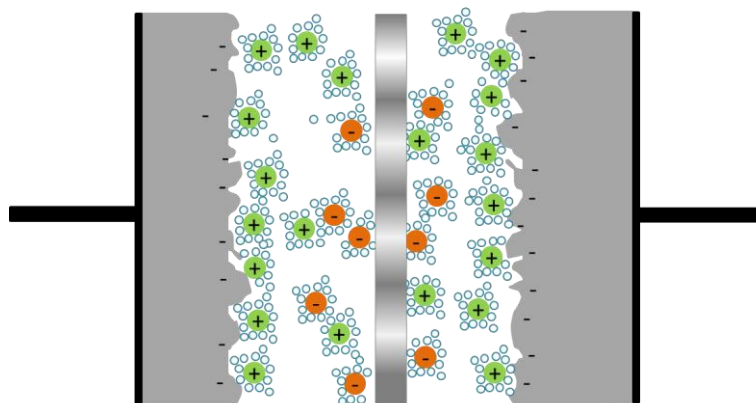


Le principe de fonctionnement de ce dispositif de stockage peut être résumé en quatre régimes: déchargé, en charge, chargé, en décharge [375]:

- Régime déchargé (Figure 119):

Lorsque le supercondensateur est déchargé et non alimenté, une accumulation spontanée des charges se crée à l'interface électrode/électrolyte. Une double couche électrochimique se met alors en place dans des conditions d'électroneutralité (charge électrode = - charge ion). Elle résulte du fait que les deux matériaux en présence contiennent des porteurs de charges mobiles de nature différente et que ces porteurs subissent des forces anisotropes à l'interface.

Figure 119: Supercondensateur déchargé

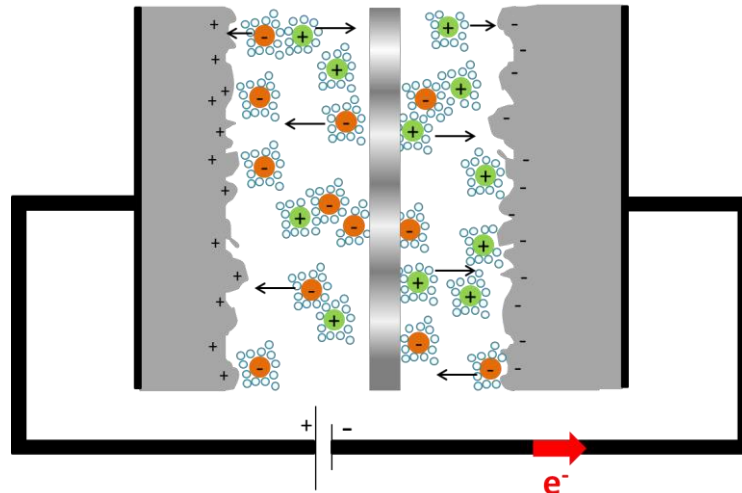


- Régime de charge (Figure 120):

Lorsqu'une tension est appliquée aux bornes du supercondensateur, les cations et les anions de l'électrolyte migrent dans des directions opposées. La distribution des charges aux deux interfaces

se modifie, l'une d'entre elles passe par son potentiel de charge nulle tandis que l'autre voit augmenter l'accumulation des charges. Le phénomène de double couche est présent. Il n'y a pas de transfert de charge entre l'électrode et l'électrolyte car les charges adhèrent entre elles par physisorption, empêchant ainsi toute dégradation de l'électrode.

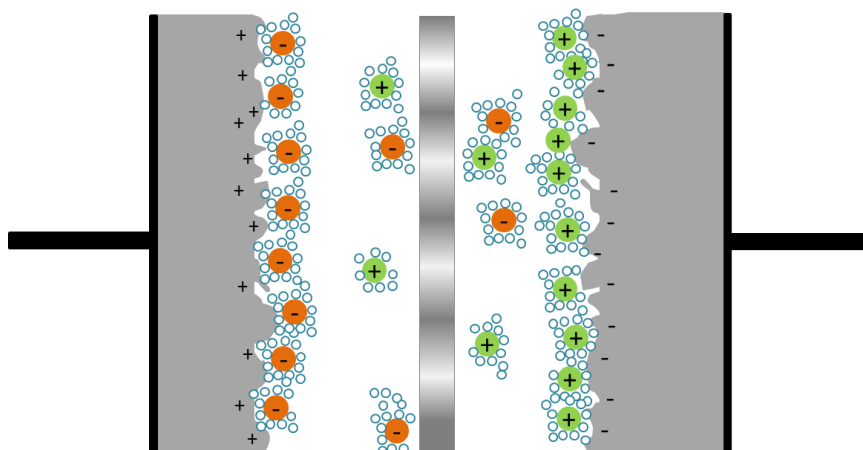
Figure 120: Supercondensateur en charge



- Régime chargé (Figure 121):

Si la charge du dispositif est poursuivie jusqu'à la valeur maximale de la tension applicable V_{\max} , les doubles couches électrochimiques aux interfaces électrode/électrolyte voient leur charge augmenter selon une loi $Q = C \times V$, où C est la capacité de charge et V le potentiel électrique. La capacité de chaque interface n'est cependant pas une constante et est donc exprimée par $C = d(Q)/d(V)$. À l'état chargé, la capacité totale du dispositif résulte des capacités des deux interfaces et peut être représentée par la capacité spécifique exprimée en F/g : $C_{\text{spec}} = d(Q)/d(V)m$, où m est la masse totale des électrodes. L'énergie stockée est calculée en fonction de la capacité spécifique selon l'équation suivante : $E = C_{\text{spec}} \times V^2/2$, et exprimée en Wh/kg.

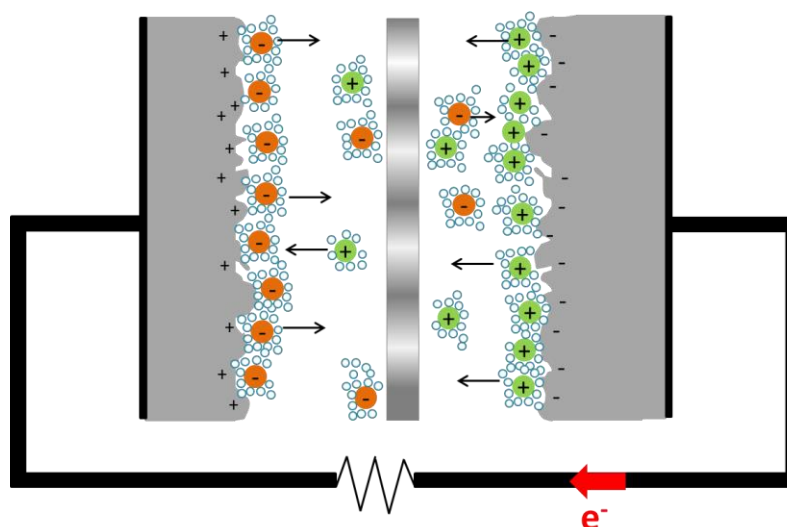
Figure 121: Supercondensateur chargé



- Régime de décharge (Figure 122):

Pendant la décharge, les ions suivent le chemin inverse et un courant électrique est utilisable dans le circuit extérieur. Les supercondensateurs sont étudiés de sorte à ce qu'ils soient capables de charger rapidement en électricité et de restituer à la demande une grande puissance. La puissance d'un supercondensateur est définie par la densité de puissance calculée par l'équation suivante : $P = Q \times V/2m$, et est exprimée en kW/kg. La capacité spécifique peut aussi être calculée à la décharge.

Figure 122: Supercondensateur en décharge



I-3. Paramètres influents sur la capacité des supercondensateurs

I-3.1. Electrolytes

L'efficacité des supercondensateurs repose non seulement sur la morphologie des électrodes mais aussi sur la nature de l'électrolyte qui les sépare. Deux types d'électrolytes liquides sont actuellement utilisés dans les supercondensateurs : les électrolytes aqueux et organiques obtenus par dissolution d'un sel respectivement dans de l'eau ou dans un solvant organique. Une autre famille d'électrolytes existe et concerne les liquides ioniques qui sont des sels liquides à température ambiante. Les électrolytes sont définis par leur tension de fonctionnement, leur conductivité et leur température de fonctionnement (Tableau 54).

Tableau 54: Caractéristiques des électrolytes utilisées dans les supercondensateurs

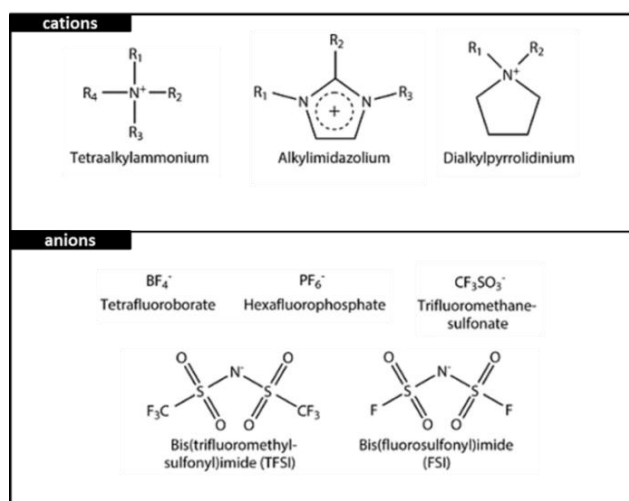
Electrolyte		Tension de fonctionnement (V)	Conductivité (mS/cm)	Température de fonctionnement (°C)
Solutions	Aqueux	1	> 400	5 – 80
	Organique	2,5	60	-30 – 80
Sels fondus	Liquide ionique	3 – 5	0,1 – 20	-50 – 100

La tension de fonctionnement doit être inférieure au potentiel pour lequel l'électrolyte est dégradé et détermine donc la fenêtre électrochimique du supercondensateur. Dans le cas des liquides ioniques cette fenêtre est plus grande quand pour les électrolytes aqueux et organiques. En revanche, la conductivité des liquides ioniques est moindre par rapport à celles des électrolytes organiques et aqueux.

Les électrolytes aqueux les plus utilisées sont les électrolytes acides, typiquement de l'acide sulfurique dilué, et les électrolytes basiques, généralement de l'hydroxyde de potassium en solution aqueuse. A concentration égale, ces deux électrolytes permettent d'obtenir des capacités spécifiques voisines [376]. Grâce à leur conductivité élevée (>400 mS/cm), les électrolytes aqueux permettent d'obtenir des capacités spécifiques supérieures à 100 F/g [377]. Ils contiennent des ions solvatés de taille généralement inférieure à 10 Å. En effet, dans un électrolyte de type H₂SO₄ en solution, les ions sulfates ne sont pas plus larges que 6 Å lorsqu'ils sont solvatés [378]. Contrairement aux électrolytes aqueux, les électrolytes organiques possèdent de plus gros ions solvatés. Il a été démontré que les pores de diamètre inférieur ou égal à 1 nm n'étaient pas accessibles à ces ions [379,380]. Les électrolytes organiques sont obtenus par la dissolution d'un sel, typiquement le tétrafluoroborate de tétraéthylammonium (Et₄NBF₄, $d_{\text{Et}_4\text{N-solvaté}} = 1,3 \text{ nm}$, $d_{\text{BF}_4\text{-solvaté}} = 1,2 \text{ nm}$ [381]), dans un solvant polaire, généralement l'acétonitrile ou le carbonate de propylène [382,383]. Les électrolytes organiques présentent les inconvénients d'avoir une conductivité faible résultant en une perte de puissance du supercondensateur et d'être sujets à des question de sécurité à cause de leur inflammabilité et de toxicité [384].

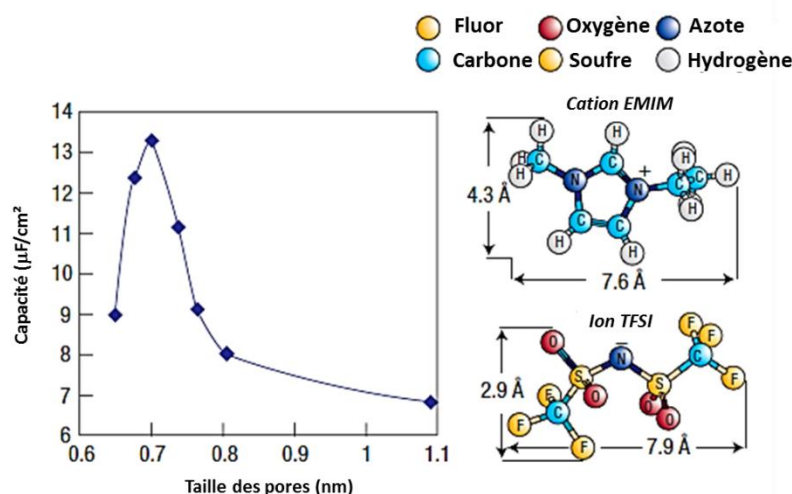
Les liquides ioniques sont définis comme des sels fondus à température ambiante. Ils sont non volatiles, non inflammables et présentent une variété de combinaison cation-anion. Les principaux liquides ioniques utilisés en tant qu'électrolytes de supercondensateur sont des ammonium quaternaires (tétrakylammonium) ou des amines cycliques (imidazolium ou pyrrolidinium) combinés avec un anion de type tétrafluoroborate, trifluoromethanesulfonate, bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, bis(fluorosulfonyl)imide ou encore hexafluorophosphate (Figure 123).

Figure 123: Structure des liquides ioniques couramment utilisés dans les supercondensateurs [385]



Contrairement aux électrolytes aqueux et organiques, les ions présents dans les liquides ioniques ne sont pas solvatés, par conséquent la taille réelle des charges de l'électrolyte correspond à la taille des ions « purs ». Par exemple, pour liquide ionique EMIMTfSI (1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide), les largeurs du cation et de l'anion sont inférieures à 8 Å (Figure 124). Il a été constaté que la capacité maximale était atteinte dans les pores d'environ 7 Å en utilisant EMIMTfSI comme électrolyte :

Figure 124: Corrélation entre la taille des ions de EMIMTfSI et la capacité électrique [380]



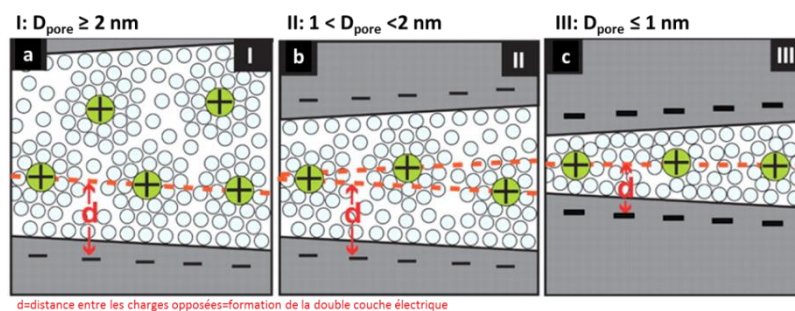
L'existence de différents paramètres régissant l'efficacité de l'électrolyte ne permet pas de décréter quel est le meilleur électrolyte pour les supercondensateurs. Le choix dépend avant tout de la structure poreuse des électrodes.

I-3.2. Taille des pores et surface spécifique

Il est nécessaire que le matériau qui constitue les électrodes ait une grande surface maximisant le contact avec les ions de l'électrolyte. Plus la surface est grande plus la quantité d'ions adsorbés sera élevée. La question de la surface spécifique est alors importante car elle définit l'interface électrode/électrolyte. Des études ont démontrées qu'effectivement la capacité spécifique augmente linéairement avec la surface spécifique [165,386] jusqu'à atteindre un pallier [387,388]. En effet, en augmentant la surface spécifique, les parois des pores diminuent, ne pouvant plus ainsi supporter plus de charges.

La surface spécifique des carbones est typiquement attribuable aux micropores et aux mésopores, c'est-à-dire aux pores dont les diamètres sont inférieurs à 50 nm. Les ions présents dans l'électrolyte sont solvatés comme le montre la Figure 125. Il a été démontré que la capacité spécifique pouvait diminuer avec la taille des pores à cause de gênes stériques des ions solvatés entre eux [389]. Cependant, Chmiola et al. [390] ont montré que la capacité spécifique augmente lorsque les diamètres des pores deviennent plus petits que la taille des ions solvatés car la couche de solvation se déforme et diminue pour entrer dans les pores. La présence de pores dont les diamètres sont inférieurs à 1 nm présentent alors l'avantage de concentrer davantage la double couche à l'interface électrode/électrolyte par effet de confinement.

Figure 125: Comportement des ions solvatés dans les pores de différents diamètres [390]



La taille des pores affecte aussi la densité de puissance car la vitesse de diffusion des ions au travers de l'électrolyte pendant la décharge augmente avec la taille des pores, résultant en un rendement charge/décharge plus faible [391]. De plus, la tortuosité et la forme des pores influent sur les effets de résistance interne et par conséquent la densité de puissance.

I-4. Matériaux utilisés pour façonner les électrodes

La conductivité électrique et la stabilité électrochimique doivent être suffisamment élevées pour assurer la fonction d'électrode. Le carbone est un matériau qui réunit toutes ces propriétés, en plus

de se décliner sous différentes formes morphologiques et structurales. Quelques grands exemples de famille d'électrodes de carbone sont présentés ici. D'autres types de matériaux ont été considérés dans le domaine des supercondensateurs, comme les polymères conducteurs et les oxydes métalliques [392], mais sont hors contexte dans ces travaux de thèse.

I-4.1. Charbons actifs

Les charbons actifs sont les plus utilisés pour façonner des électrodes de supercondensateurs parce qu'ils présentent de grandes surfaces spécifiques, des conductivités électriques satisfaisantes et que leur coût de production est modéré. Ils sont généralement produits à partir de composés du bois, de charbon, ou encore de déchets lignocellulosiques, par traitement thermique accompagné soit d'une activation physique (second traitement thermique) soit d'une activation chimique (imprégnation chimique) [384]. Une description plus complète a été présentée dans le chapitre 1A. Les charbons actifs possèdent en majorité des micropores et des mésopores qui sont contributeurs à la capacité spécifique. Dans le Tableau 55, des exemples d'électrodes à base de charbons actifs et leurs performances sont présentés. Les électrodes sont typiquement façonnées en mélangeant la poudre de charbon actif avec un liant, le polytétrafluoroéthylène (PTFE) dans un solvant. Après séchage, l'électrode est obtenue.

Tableau 55: Exemples de supercondensateurs à base de charbons actifs

Année	Précurseur du charbon actif	S_{BET} (m ² /g)	Electrolyte	C_{spec} (F/g)	Densité d'énergie (Wh/kg)	Densité de puissance (kW/kg)	Ref.
2003	Dérivés de sucres	-	Et ₄ NBF ₄ /carbonate de propylène	40	-	-	[393]
2006	alginate de sodium	270	H ₂ SO ₄	198	10	10	[394]
2007	Tiges de bananes	1100	Na ₂ SO ₄	74	-	-	[395]
2010	Liqueur noire	2000	Et ₄ NBF ₄ /carbonate de propylène	41	-	-	[197]
2011	Graines de tournesol	2500	KOH	311	4,8	2,3	[396]
2012	Noyaux de fruits de l'arganier	2100	H ₂ SO ₄	355	-	-	[165]
2014	Charbon actif commercial	2300	NaTFSI ^a /carbonate de propylène	25	20	0,11	[397]
2015	Noyaux d'olives	2000	KOH	218	-	-	[398]

^a bis(trifluoromethanesulfonyl)imide de sodium

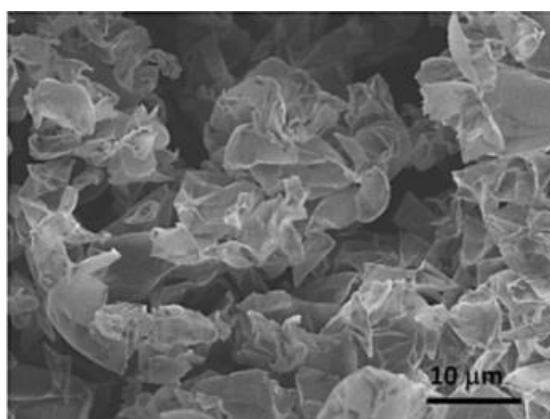
De manière générale, les charbons actifs possèdent des surfaces spécifiques supérieures à 1000 m²/g. Les valeurs des surfaces spécifiques présentées dans le Tableau 55 ne peuvent pas être corrélées avec les capacités spécifiques correspondantes. En effet, une électrode dont la surface spécifique est supérieure à 2000 m²/g montre aussi bien des capacités spécifiques inférieures à 100 F/g que supérieures à 300 F/g. La liqueur noire a été utilisée comme précurseur de charbons actifs de surfaces spécifiques d'environ 2000 m²/g. Les capacités spécifiques observées dans l'électrolyte Et₄NBF₄/carbonate de propylène sont faibles en comparaison avec d'autres charbons actifs issus de biomasse lignocellulosique.

Les capacités spécifiques des charbons actifs sont plus élevées dans les électrolytes aqueux que dans les électrolytes organiques. Dans un électrolyte organique les ions sont plus grands que ceux présents dans un électrolyte aqueux réduisant ainsi la probabilité qu'ils puissent entrer les pores, malgré le phénomène de désolvatation [399]. Le contrôle de la distribution de taille des pores dans les charbons actifs est difficile comme le contrôle de la structure des pores.

I-4.2. Graphène

Les feuillets de graphène sont typiquement des réseaux en deux dimensions composés d'atomes de carbone d'hybridation sp². Le graphène est un bon conducteur thermique et électrique, et est relativement robuste. En effet, comme le montre la Figure 126, la morphologie des feuillets de graphène montre un empilement aéré permettant de conserver la structure poreuse de l'électrode lorsqu'elle est façonnée.

Figure 126: Image MEB d'une électrode composé de feuillets de graphène [400]



Les électrodes à base de graphène ont fait l'objet de plusieurs études dont une partie est décrite dans le Tableau 56.

Tableau 56: Exemples de supercondensateurs à base de graphène

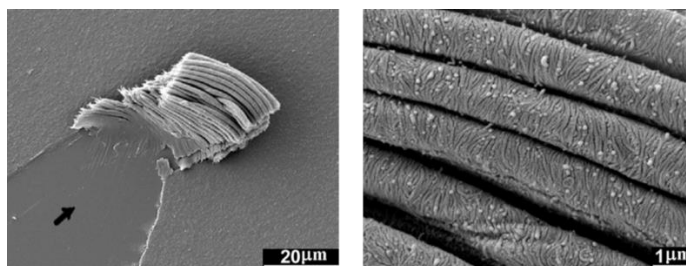
Année	Electrode	S _{BET} (m ² /g)	Electrolyte	C _{spec} (F/g)	Densité d'énergie (Wh/kg)	Densité de puissance (kW/kg)	Ref.
2008	Graphène oxydé, modifié par traitement thermique	520	PYR ₁₄ TFSI ^a	75	32	-	[401]
2008	Graphène oxydé, modifié par hydrazine	2300	KOH	135	-	-	[402]
			Et ₄ NBF ₄ ^b /acétonitrile	99			
2010	Graphène	2700	EMIMBF ₄ ^c	200	136 (80 °C)	-	[400]
2010	Graphène oxydé, modifié par microondes	500	KOH	191	-	-	[403]
2011	Hydrogels de graphène	1050	KOH	258	-	-	[404]

^a bis(trifluoromethanesulfonyl)imide de N-butyl-N-méthylpyrrolidinium, ^b tétrafluoroborate de tétraéthylammonium, ^c tétrafluoroborate de 1-ethyl-3-méthylimidazolium

Les capacités spécifiques des supercondensateurs à base de graphène peuvent atteindre 258 F/g en utilisant un électrolyte à base de KOH [404]. Les liquides ioniques permettent aussi aux électrodes de graphène de montrer des capacités spécifiques allant de 100 à 250 F/g [400]. De manière générale, les électrodes sont façonnées avec du graphène modifié chimiquement ou thermiquement, ce qui rend les électrodes de graphène des matériaux difficiles et coûteux à mettre en œuvre [405].

I-4.3. Les nanotubes de carbone et composites

Un nanotube de carbone est constitué d'un feuillet de graphène enroulé sur lui-même. Ils peuvent être monofeuillet ou multifeuillet [406]. A la fois bon conducteurs électrique et thermique, les nanotubes de carbone ont été étudiés pour la préparation d'électrodes de supercondensateurs [407]. En faisant croître les nanotubes de carbone sur une surface propice, des électrodes à grandes surfaces spécifiques peuvent être obtenues (Figure 127).

Figure 127: Photographie au microscope d'une électrode composée de nanotubes de carbone [408]

Un aperçu de la recherche portant sur la conception de supercondensateurs à partir de nanotubes de carbone est présenté dans le Tableau 57 :

Tableau 57: Exemples de supercondensateurs à base de nanotubes de carbone

Année	Electrode	S_{BET} (m^2/g)	Electrolyte	C_{spec} (F/g)	Densité d'énergie (Wh/kg)	Densité de puissance (kW/kg)	Ref.
2005	CNT* multifeuillets	-	KOH	20	-	30	[408]
2006	CNT* monofeuillet	1000	Et_4NBF_4 /carbonate de propylène	80	69	43	[409]
2009	CNT* multifeuillets	400	EMIMTfSI	440	148	315	[410]
2013	CNT* multifeuillets	-	H_2SO_4	< 100	~1	< 10^4	[411]

* Nanotubes de carbone

Les travaux décrits dans le Tableau 57 font en partie abstraction de la surface spécifique des électrodes. Ce constat a été fait dans plusieurs études similaires. Il est donc difficile de comprendre le lien entre la surface spécifique des nanotubes de carbone et les caractéristiques des supercondensateurs. Des résultats intéressants ont été obtenus par Lu et al. [410] qui ont préparé un supercondensateur à capacité spécifique supérieure à 400 F/g dans un électrolyte de liquide ionique. Les densités d'énergie et de puissance associées sont très élevées pour des supercondensateurs à l'état de recherche. Les auteurs justifient ces valeurs par la présence d'une mésoporosité importante apportée par les nanotubes de carbone qui possèdent une taille et une forme optimale pour l'électrolyte utilisé.

Les nanotubes de carbone peuvent facilement être générés sur un support ou intégrés à une matrice. Ils présentent donc un certain intérêt pour la préparation de composites de carbone. En intégrant un aérogel (discuté plus loin) de carbone sur les nanotubes de carbone, Bordjiba et al. [412] ont préparé des électrodes possédant une surface spécifique de $1059 \text{ m}^2/\text{g}$ et de capacité

spécifique de 524 F/g dans un électrolyte aqueux. La surface de ces électrodes est autant microporeuse que mésoporeuse, or la mésoporosité facilite le transport de l'électrolyte dans l'électrode. Dans la même optique, Zheng et al. [413] ont mesuré une capacité spécifique proche de 400 F/g dans un électrolyte aqueux, pour une électrode composée de charbon actif recouvert de nanotubes de carbone et présentant une surface spécifique supérieure à 1600 m²/g. L'alliance d'un matériau très microporeux et d'un matériau plutôt mésoporeux permet donc l'obtention d'un supercondensateur aux propriétés intéressantes.

I-4.4. Carbones par « empreintes » et les aérogels

La méthode de préparation de matériaux par « empreintes » a été discutée dans le chapitre 1A. Brièvement elle consiste à créer une structure en trois dimensions autour d'une particule, d'une molécule ou encore d'un liquide qui est finalement retiré pour révéler la porosité du matériau. Cette technique permet de contrôler la taille et la structure des pores, contrairement aux matériaux présentés au-dessus. En procédant ainsi, il devient plus facile d'adapter l'électrode à l'électrolyte choisie. De plus, le matériau carboné peut être utilisé tel quel comme électrode sans passer par une étape supplémentaire de fabrication, contrairement aux charbons actifs, aux graphènes et aux nanotubes de carbone. Des exemples d'électrodes façonnés à partir de carbones préparés par la technique d' « empreinte » sont présentés dans le Tableau 58.

Tableau 58: Exemples de supercondensateurs à base de carbones par « empreintes »

Année	Empreinte	S _{BET} (m ² /g)	Electrolyte	C _{spec} (F/g)	Densité d'énergie (Wh/kg)	Densité de puissance (kW/kg)	Ref.
2004	Particules de silice	1700	H ₂ SO ₄	100-200	3	0,3	[414]
2007	Zéolite Na-Y	1700	H ₂ SO ₄	340	-	-	[415]
2007	Particules de silice	1000-2000	H ₂ SO ₄	200-350	-	-	[416]
2010	Co-polymère tricloc, Pluronic F127	1700	H ₂ SO ₄	140-250	-	-	[417]
			Et ₄ NBF ₄ /carbonate de propylène	50-130			
2012	Silice et co-polymères triclocs	900	KOH	20	-	-	[418]
2013	Particules métalliques	400	Et ₄ NBF ₄ /acétonitrile	35	2,2	10	[419]

Les zéolites permettent d'obtenir des carbones microporeux, de surfaces spécifiques supérieures à 1000 m²/g, lorsqu'elles sont utilisées comme « empreinte » [420]. En procédant ainsi, des capacités spécifiques faibles à élevées peuvent être générées, comme présenté dans le Tableau 58. Les zéolites font partie de la catégorie des « empreintes dures » comme les particules de silice. Ces dernières ont été utilisées par Fuertes et al. [414] pour préparer des électrodes de carbone mésoporeux possédant des capacités spécifiques supérieures à 100 F/g dans un électrolyte acide. L'emploi de particule de silice de différentes tailles permet d'obtenir des carbones à la fois microporeux, mésoporeux et macroporeux [416]. Ces carbones présentent des capacités spécifiques allant jusqu'à 350 F/g. Les chercheurs à l'origine de ces carbones ont montré que la présence de macropores facilite le transport de l'électrolyte vers les micropores et les mésopores. Sevilla et Fuertes ont aussi testé des carbones multiporeux en tant que supercondensateurs présentant des capacités spécifiques modérées et des densités de puissance élevées [419].

Les « empreintes molles », telles que les co-polymères triblocs, sont aussi utilisées pour préparer des carbones mésoporeux dont les capacités spécifiques sont aussi élevées que pour les carbones poreux obtenus par « empreintes dures », dans un électrolyte acide [417].

Les aérogels de carbone constituent une autre classe de matériaux carbonés mais la technique d'« empreinte » fait partie de leur préparation. Typiquement, les aérogels sont préparés par la méthode sol-gel qui consiste à transformer un précurseur moléculaire en un gel inorganique ou organique réticulé autour d'une « empreinte », qui peut être séché par des techniques spécifiques (conditions supercritiques, lyophilisation, etc) [386]. La structure poreuse de ces matériaux ressemble à celle des carbones par « empreinte », c'est-à-dire une structure microporeuse et/ou mésoporeuse hiérarchisée. Dans le domaine des supercondensateurs, les aérogels de carbone sont généralement issus de la carbonisation de gels de résorcinol-co-formaldéhyde. Des exemples de ces électrodes sont présentés dans le Tableau 59.

Tableau 59: Exemples de supercondensateurs à base d'aérogels de carbone

Année	Précurseur de carbone	S _{BET} (m ² /g)	Electrolyte	C _{spec} (F/g)	Densité d'énergie (Wh/kg)	Densité de puissance (kW/kg)	Ref.
1998	Résorcinol-co-formaldéhyde	600	H ₂ SO ₄	171	-	-	[421]
1999	Résorcinol-co-formaldéhyde	1400	Et ₄ NBF ₄ /carbonate de propylène	108	30	-	[422]
2013	Résorcinol-co-formaldéhyde	3400	Et ₄ NBF ₄ /acétonitrile	152	28	-	[423]

Les aérogels de carbone permettent d'obtenir des supercondensateurs avec des capacités spécifiques supérieures à 100 F/g, quelle que soit la surface spécifique. Comme pour les nanotubes de carbone ou encore les carbones par « empreintes dures », la mésoporosité joue un rôle important dans les performances de l'électrode. Les électrodes préparées avec des aérogels de carbone sont relativement performantes mais la difficulté de préparation de ces matériaux présente un inconvénient important.

Les familles d'électrodes présentent toutes des avantages et des inconvénients. Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons essayé de mettre en œuvre des matériaux carbonés pouvant rassembler ces avantages et s'affranchir de ces inconvénients. Les carboECs de liqueur présentent en effet des porosités multiples (microporosité, mésoporosité et macroporosité) et hiérarchisées, des surfaces spécifiques atteignant 1000 m²/g, et des propriétés électriques. De plus, leur mise en œuvre est facilement reproductible et à priori peu coûteuse.

II- ETUDE PRELIMINAIRE DES CARBOECs EN TANT QUE SUPERCONDENSATEUR

II-1. Tests électrochimiques

Le dispositif d'un supercondensateur est appelé « cellule » et doit être composé d'électrodes reliées à des collecteurs de courant, d'un séparateur et d'un électrolyte. Dans cette étude préliminaire, le dispositif élaboré est une demi-cellule car il ne contient qu'une électrode de carbone reliée à deux collecteurs de courant, sans membrane séparative. Le dispositif est présenté dans la partie expérimentale. Brièvement, l'électrode utilisée est représentée par un monolithe de carboEC. Les dimensions des carboECs cylindriques doivent respecter les grandeurs suivantes : diamètre de 7 mm et hauteur de 3 mm. Dans le cas des carboECs de liqueur noire, il s'agit d'un monolithe de 32,3 mg, et dans le cas des carboECs de styrène/divinylbenzène, le monolithe pèse 27,7 mg.

Des tests d'immersion des carboECs ont été effectués afin d'identifier l'électrolyte qui sera le plus efficace pour les ions transporter dans la structure du matériau (voir partie expérimentale). Les électrolytes à base de liquides ioniques sont généralement utilisés dans le cas d'électrodes de charbons actifs [424–426] mais semblent également bien adaptés aux carboECs de liqueur noire. La fenêtre électrochimique de EMIMTfSI est de 4,3 V, et possède une conductivité ionique de 8,4.10⁻³ S/cm et une viscosité de 28 mPa.s [410].

Des tests de voltampérométrie cyclique ont été opérés entre 0 V et 2 V à un balayage de tension de 5 mV/s. Les capacités spécifiques, les densités d'énergie et les densités de puissance des dispositifs sont calculées à partir de la courbe de décharge observée sur les voltammogrammes et des formules décrites dans la section I-1. Principe.

II-2. Résultats

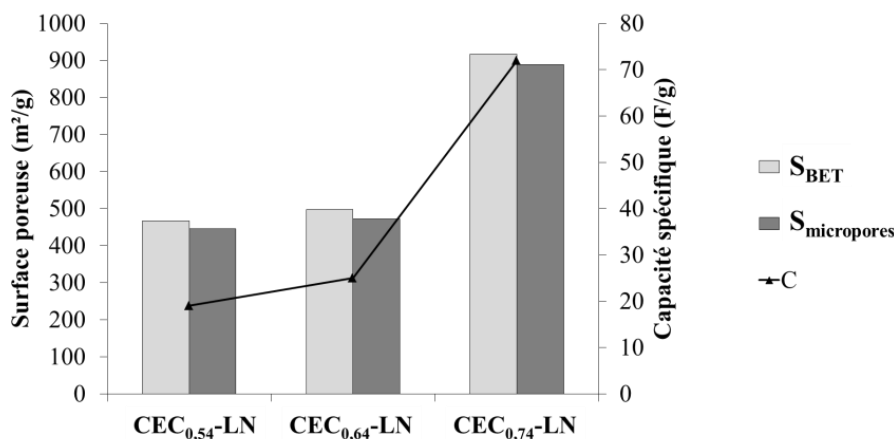
Quatre types de supercondensateurs ont été étudiés à partir de quatre électrodes différentes : CEC_{0,54}-LN, CEC_{0,64}-LN, CEC_{0,74}-LN et CEC_{0,74}-St/DVB. Le but est de comparer les différentes caractéristiques poreuses des carboECs étudiés dans les chapitres 3 et 4 avec les caractéristiques énergétiques déterminées dans ce chapitre. Ces caractéristiques des supercondensateurs élaborés à partir des carboECs ont été déterminées à partir des voltammogrammes (voir partie expérimentale) et sont présentées dans le Tableau 60.

Tableau 60: Caractéristiques des supercondensateurs à base des CEC-LN et CEC-St/DVB, à 5 mV/s

	CEC _{0,54} -LN	CEC _{0,64} -LN	CEC _{0,74} -LN	CEC _{0,74} -St/DVB
S_{BET} (m²/g)	467 ± 17	504 ± 23	1112 ± 53	468 ± 25
S_{més} (m²/g)	32 ± 3	46 ± 4	48 ± 2	32 ± 2
S_{micro} (m²/g)	262 ± 13	266 ± 8	467 ± 12	218 ± 13
S_{ultra} (m²/g)	173 ± 15	193 ± 9	598 ± 89	219 ± 13
C_{spec} (F/g)^a	19	25	72	29
E (Wh/kg)^b	0,011	0,081	0,077	0,028
P (kW/kg)^c	1,7	7,7	33	7,9

^a capacité spécifique, ^b densité d'énergie, ^c densité de puissance

Lors du régime chargé du supercondensateur, il est possible de caractériser la quantité de charge électrique pour une masse d'électrode donnée : la capacité spécifique, C_{spec}, exprimée en F/g. Les travaux précédents ont montré que la capacité spécifique était en partie liée à la surface spécifique de l'électrode et plus particulièrement la quantité de micropores et mésopores. La surface spécifique de CEC_{0,74}-LN est la plus élevée parmi les échantillons présentés dans le Tableau 60. La capacité spécifique moyenne associée à cette surface spécifique est aussi la plus élevée, comme illustré dans la Figure 128.

Figure 128: Corrélation entre la surface poreuse et la capacité spécifique (à 5 mV/s) des carboECs de liqueur noire

Les capacités spécifiques observées pour CEC_{0,54}-LN, CEC_{0,64}-LN et CEC_{0,74}-St/DVB dont les surfaces spécifiques sont d'environ 500 m²/g.

Trois catégories de pores représentent la surface accessible aux charges de l'électrolyte : les mésopores, les micropores compris entre 2 nm et 0,7 nm et les ultramicropores (0,4 nm < d < 0,7 nm). Les surfaces des mésopores présentées dans le Tableau 60 sont comprises entre 30 et 50 m²/g. La différence de surface mésoporeuse est donc peu importante entre les échantillons. En revanche, les surfaces microporeuses et mésoporeuses de CEC_{0,54}-LN, CEC_{0,64}-LN et CEC_{0,74}-St/DVB sont beaucoup plus faibles que celles de CEC_{0,74}-LN. On peut alors conclure que les pores de diamètre compris entre 0,4 nm et 2 nm sont optimaux pour un électrolyte à base de liquide ionique. Cette conclusion est en accord avec la littérature [380,381].

Les densités d'énergie et de puissance des quatre échantillons sont plus faibles que celles présentées dans la section I-3.. La conception d'un dispositif à une électrode au lieu de deux électrodes en est probablement la raison. Les densités de puissance de CEC_{0,54}-LN, CEC_{0,64}-LN et CEC_{0,74}-St/DVB sont plus faibles que celles de CEC_{0,74}-LN. Elles suivent donc la même tendance que les valeurs de capacités spécifiques. La densité de puissance que possède l'électrode à base de CEC_{0,74}-LN est assez élevée comparée aux densités présentées précédemment.

II-3. Conclusion

La collaboration avec les équipes de recherche de l'*Imperial College London* a débouchée sur des prototypes de supercondensateurs composés d'électrodes de carboECs développés lors de ces travaux de thèse. Grâce à des essais préliminaires, on a pu démontrer les potentiels énergétiques des carboECs de liqueur noire et de poly(styrène-co-divinylbenzène), à titre de comparaison. Les résultats exploités ici sont difficilement comparables avec les supercondensateurs étudiés dans la littérature car la structure poreuse hiérarchisée des carboECs n'a pas encore été discutée dans ce

domaine. Les dispositifs de supercondensateur peuvent être optimisés afin d'augmenter ses caractéristiques. La microporosité et la mésoporosité des carboECs de liqueur noire peuvent également être améliorées par un traitement thermique sous vapeur d'eau et CO₂, par exemple.

III- ANALYSE DU CYCLE DE VIE DES CARBOECS FONCTIONNELS

III-1. Objectifs et champ d'étude

La comparaison des profils environnementaux des carboECs de liqueur noire avec les carboECs de styrène-divinylbenzène présentée dans le chapitre 4 était basée sur une unité fonctionnelle massique. Ce type d'unité fonctionnelle est typiquement utilisée si les matériaux comparés n'ont pas de fonction, c'est-à-dire pas d'application. Grâce à la collaboration avec les équipes de recherche de l'Imperial College London, la fonction de batterie a été envisagée pour les carboECs. Les essais préliminaires discutés au-dessus sont prometteurs et permettent d'améliorer l'ACV présentée dans le chapitre 4, non pas sur une base massique mais sur une base fonctionnelle. Le but de cette ACV est alors d'étudier la variabilité des résultats en fonction de l'unité fonctionnelle choisie.

Les caractéristiques des supercondensateurs de CEC_{0,64}-LN et CEC_{0,74}-St/DVB sont semblables. Etant donné que les supercondensateurs ont la particularité de délivrer une grande puissance, les profils environnementaux des carboECs seront comparés par rapport à leur densité de puissance qui est d'environ 8 kW/kg. Les dispositifs élaborés pour la préparation des supercondensateurs sont les mêmes quel que soit l'électrode de carboEC. Par conséquent, ils sont exclus du champ d'étude évitant ainsi des incertitudes supplémentaires.

III-2. Inventaires

Deux méthodes de préparation des carboECs ont été étudiées. La première méthode consiste à fabriquer une seule électrode dans chaque cas. Les inventaires propres à cette méthode, dénommée ici méthode 1, dans les cas de CEC_{0,64}-LN et CEC_{0,74}-St/DVB sont décrits dans le Tableau 61 et le Tableau 62, respectivement .

Tableau 61: Inventaire d'un monolithe de CEC_{0,64}-LN pesant 32,3 mg – méthode 1

	Entrées		Sorties		
	Unité fonctionnelle : 8 kW/kg				
Emulsification	Liqueur noire (mg)	127,0			
	1,2-dichloroéthane (mg)	239,0	1,2-dichloroéthane (mg)	émission (air)	0,49
	Pluronic F108 (mg)	5,4			
	Epichlorhydrine (mg)	2,7	Chlorure d'hydrogène (mg)	émission (air)	5,5.10 ⁻³
	Electricité (kWh)	0,050			
Réticulation	Electricité (kWh)	2,57	-		
Génération de la porosité	n-propanol (g)	2,0	n-propanol (g)	émission (air)	0,04
	Eau (m ³)	20,0	1,2-dichloroéthane (mg)	émission (air)	48,0
	Electricité (kWh)	0,50	1,2-dichloroéthane recyclé (mg)	produit	191,0
			(80 % de rendement)		
		n-propanol recyclé (g)	produit	1,96	
		(98 % de rendement)			
Séchage	Electricité (kWh)	0,19	PEC_{0,64}-LN (mg)	produit	129
Carbonisation			Sulfure d'hydrogène (mg)	émission (air)	0,97
	Electricité (kWh)	40,0	Dioxyde de carbone, biogénique (mg)	émission (air)	52,0
	Azote gazeux (m ³)	0,22	Monoxyde de carbone, biogénique (mg)	émission (air)	25,0
	PEC_{0,64}-LN (mg)	129,0	Eau (mg)	émission (air)	2,8
	Ethylène glycol (kg)	3,0	Dihydrogène (mg)	émission (air)	4,5
			Méthane, biogénique (mg)	émission (air)	12,0
			CEC_{0,64}-LN (mg)	produit	32,3
			Azote (g)	émission (air)	0,22

Tableau 62: Inventaire d'un monolithe de CEC_{0,74}-St/DVB pesant 27,7 mg – méthode 1

	Entrées		Sorties		
	Unité fonctionnelle : 8 kW/kg				
Emulsification	Styrène (mg)	63,0	Styrène (mg)	émission (air)	0,13
	Divinylbenzène (mg)	48,0	Divinylbenzène (mg)	émission (air)	9,7.10 ⁻²
	Span 80 (mg)	20,0	-		
	Eau distillée (mg)	375,0	-		
	Chlorure de calcium (mg) (CaCl ₂)	25,0	-		
	Persulfate de potassium (mg) (K ₂ S ₂ O ₈)	12,0	-		
	Electricité (kWh)	0,05	-		
Réticulation	Electricité (kWh)	2,57	-		
Sulfonation	Acide sulfurique (mg) (H ₂ SO ₄)	50,0	Acide sulfurique (mg)	Emission (air)	0,10
	Eau distillée (mg)	100,0	Eau acidifiée (mg)	déchets	150
	Electricité (kWh)	0,63	-		
Génération de la porosité	Ethanol (g)	2,0	Ethanol (g)	émission (air)	0,04
	Eau (m ³)	20,0	Ethanol recyclé (g) (98 % de rendement)	produit	1,96
	Eau distillée (m ³)	1,0	Eau polluée (g)	déchets	1,0
	Electricité (kWh)	0,60	-		
Séchage	Electricity (kWh)	0,19	PEC_{0,74}-St/DVB (mg)	produit	111
Carbonisation	Electricité (kWh)	42,0	Sulfure d'hydrogène (mg)	émission (air)	6,0
	Azote gazeux (m ³)	0,26	Dioxyde de carbone (mg)	émission (air)	20,0
	PEC_{0,74}-St/DVB (mg)	111,0	Monoxyde de carbone (mg)	émission (air)	25,0
	Ethylène glycol (kg)	3,0	Dihydrogène (mg)	émission (air)	2,6
			Méthane (mg)	émission (air)	11,0
			Eau (mg)	émission (air)	8,1
			Dioxyde de soufre (mg)	émission (air)	11,0
			CEC_{0,74}-St/DVB (mg)	produit	27,7
			Azote (m ³)	émission (air)	0,26

La préparation des carboECs a été adaptée en conséquence du cahier des charges du dispositif expérimental des supercondensateurs. Pour produire des monolithes d'environ 30 mg, les quantités de matières premières et d'énergie sont largement diminuées. Cependant dans les étapes de réticulation et de carbonisation, les temps de préparation et les équipements restent les mêmes que pour la préparation de 100 g de carboECs (voir chapitre 4).

Les changements effectués dans les techniques de préparation des carboECs pour les adapter à la taille d'électrodes requises ne permettent pas de comparer l'ACV de 100 g de carboECs avec l'ACV de 30 mg de carboECs. Par conséquent, la méthode de préparation étudiée dans le chapitre 4 a été utilisée ici pour produire environ 100 g d'électrodes de carboECs. Pour cela, 3000 électrodes de carboECs ont été préparées à partir de 30 monolithes de 30 cm de hauteur et de 0,7 cm de diamètre, divisés 100 monolithes de 0,3 cm de hauteur et de 0,7 cm de diamètre (voir partie expérimentale). Cette méthode, appelée ici méthode 2, nécessite au total 97 g de CEC_{0,64}-LN et 83 g de CEC_{0,74}-St/DVB, permet ainsi de se positionner à la même échelle que dans le cas d'une production de 100 g de carboECs. Les inventaires issus de la méthode 2 sont décrits dans le Tableau 63 et le Tableau 64.

Tableau 63: Inventaire de 3000 monolithes de CEC_{0,64}-LN – méthode 2

	Entrées		Sorties		
	Unité fonctionnelle : 8 kW/kg				
Emulsification	Liqueur noire (g)	380,0			
	1,2-dichloroéthane (g)	718,0	1,2-Dichloroéthane (g)	émission (air)	1,4
	Pluronic F108 (g)	16,0			
	Epichlorhydrine (g)	8,0	Chlorure d'hydrogène (g)	émission (air)	0,016
	Electricité (kWh)	1,11			
Réticulation	Electricité (kWh)	2,57	-		
Génération de la porosité	n-propanol (g)	200	n-propanol (g)	émission (air)	4,0
	Eau (m ³)	40,3	1,2-dichloroéthane (g)	émission (air)	143,0
	Electricité (kWh)	24,6	1,2-dichloroéthane recyclé (g)	produit	574,0
			(80 % de rendement)		
		(g)			
		n-propanol recyclé (98 % de rendement)	produit	196,0	
Séchage	Electricité (kWh)	3,2	PEC-LN (g)	produit	388,0
Carbonisation			Sulfure d'hydrogène (g)	émission (air)	3,0
	Electricité (kWh)	40,0	Dioxyde de carbone, biogénique (g)	émission (air)	156,0
	Azote gazeux (m ³)	0,22	Monoxyde de carbone, biogénique (g)	émission (air)	74,0
	PEC-LN (g)	388,0	Eau (g)	émission (air)	8,4
	Ethylène glycol (kg)	3,0	Dihydrogène (g)	émission (air)	13,4
			Méthane, biogénique (g)	émission (air)	37,0
			CEC-LN (g)	produit	97,0
			Azote (g)	émission (air)	0,22

Tableau 64: Inventaire de 3000 monolithes de CEC_{0,74}-St/DVB – méthode 2

	Entrées		Sorties		
	Unité fonctionnelle : 8 kW/kg				
Emulsification	Styrène (g)	188,0	Styrène (g)	émission (air)	0,37
	Divinylbenzène (g)	145,0	Divinylbenzène (g)	émission (air)	0,29
	Span 80 (g)	59,0	-		
	Eau distillée (g)	1125,0	-		
	Chlorure de calcium (g) (CaCl ₂)	74,0	-		
	Persulfate de potassium (g) (K ₂ S ₂ O ₈)	37,0	-		
	Electricité (kWh)	1,11	-		
Réticulation	Electricité (kWh)	2,57	-		
Sulfonation	Acide sulfurique (g) (H ₂ SO ₄)	150,0	Acide sulfurique (g)	Emission (air)	0,15
	Eau distillée (g)	300,0	Eau acidifiée (g)	déchet	450,0
	Electricité (kWh)	52,0	-		
Génération de la porosité	Ethanol (g)	200	Ethanol (g)	émission (air)	4,0
	Eau (m ³)	40,0	Ethanol recyclé (g) (98 % de rendement)	produit	196,0
	Eau distillée (m ³)	200,0	Eau polluée (g)	déchet	200,0
	Electricité (kWh)	39,2	-		
Séchage	Electricity (kWh)	10,0	PEC-St/DVB (g)	produit	332,0
Carbonisation	Electricité (kWh)	42,0	Sulfure d'hydrogène (g)	émission (air)	18,0
	Azote gazeux (m ³)	0,26	Dioxyde de carbone (g)	émission (air)	59,0
	PEC-St/DVB (g)	332,0	Monoxyde de carbone (g)	émission (air)	75,0
	Ethylène glycol (kg)	3,0	Dihydrogène (g)	émission (air)	7,9
			Méthane (g)	émission (air)	32,0
			Eau (g)	émission (air)	24,0
			Dioxyde de soufre (g)	émission (air)	34,0
			CEC-St/DVB (g)	produit	83,0
			Azote (m ³)	émission (air)	0,26

III-3. Méthode d'évaluation des impacts

La méthode utilisée pour évaluer les impacts environnementaux des mousses est CML 2001 v2.05/Europe de l'ouest 1995, comme dans les chapitres 2 et 4 [284].

III-4. Résultats

Pour rappel, la nomenclature des catégories d'impacts de la méthode CML 2001 v2.05 est décrite ici :

- Appauvrissement des ressources abiotiques (ARA)
- Potentiel de réchauffement climatique (PRC)
- Potentiel de dégradation de la couche d'ozone (PDCO)
- Potentiel d'oxydation photochimique (POPC)
- Potentiel de toxicité pour l'Homme (PTH)
- Potentiel d'écotoxicité aquatique (eau douce) (PECA1)
- Potentiel d'écotoxicité aquatique (marine) (PECA2)
- Potentiel d'écotoxicité terrestre (PECT)
- Potentiel d'eutrophication (PE)
- Potentiel d'acidification (PA)
- Utilisation des terres (UT)

III-4.1. Préparation des carboECs selon la méthode 1

La comparaison des impacts environnementaux potentiels de CEC_{0,64}-LN et CEC_{0,74}-St/DVB en tant qu'électrodes de supercondensateurs est représentée par la Figure 129 et les valeurs absolues associées sont présentées dans le Tableau 65.

Figure 129: Comparaison des impacts potentiels sur l'environnement des carboECs en tant qu'électrodes de supercondensateurs, par la méthode 1

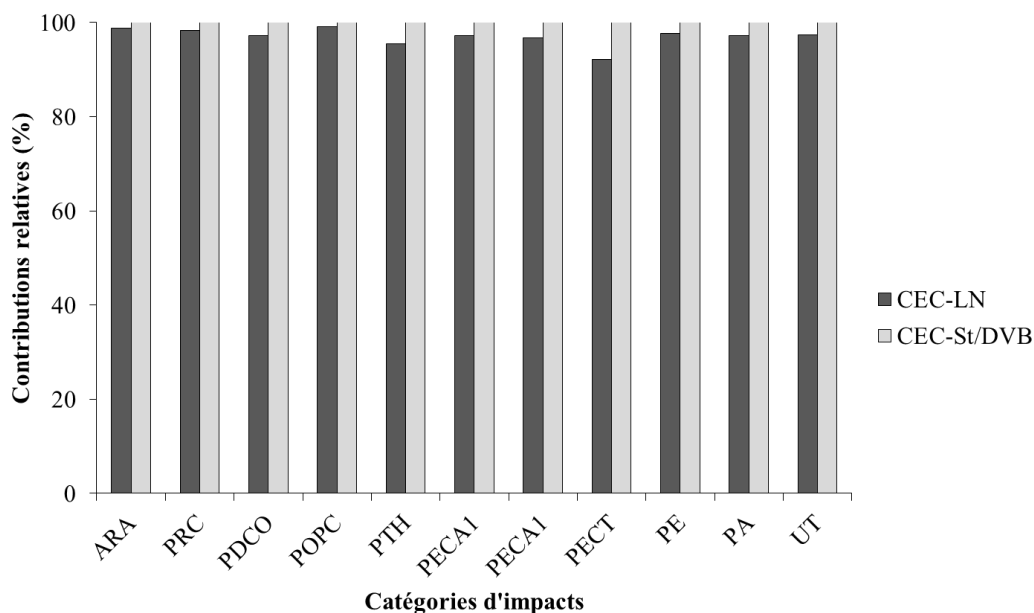


Tableau 65: Valeurs absolues des impacts environnementaux des carboECs en tant qu'électrodes de supercondensateurs, par la méthode 1

Catégories d'impacts	Unités ^a	CEC _{0,64} -LN		CEC _{0,74} -St/DVB	
		Valeurs brutes et écarts-types (S)	Zone d'incertitudes ^b	Valeurs brutes et écarts-types (S)	Zone d'incertitudes ^b
ARA	kg Sb eq.	$1,75.10^{-4}$ $S = 0,38.10^{-5}$	[1,02.10 ⁻⁴ ; 2,04.10 ⁻⁴]	$1,77.10^{-4}$ $S = 3,68.10^{-5}$	[1,38.10 ⁻⁴ ; 2,13.10 ⁻⁴]
PRC	kg CO ₂ eq.	9,93 $S = 1,02$	[8,6 ; 11,8]	10,1 $S = 0,93$	[9,12 ; 11,0]
PDCO	kg CFC-11 eq.	$3,68.10^{-7}$ $S = 1,05.10^{-7}$	[2,63.10 ⁻⁷ ; 6,75.10 ⁻⁷]	$3,79.10^{-7}$ $S = 9,17.10^{-8}$	[2,92.10 ⁻⁷ ; 4,63.10 ⁻⁶]
POPC	kg C ₂ H ₄ eq.	$2,24.10^{-3}$ $S = 0,05.10^{-3}$	[0,97.10 ⁻³ ; 4,25.10 ⁻³]	$2,26.10^{-3}$ $S = 2,04.10^{-4}$	[2,04.10 ⁻³ ; 2,48.10 ⁻³]
PTH	kg 1,4-DB eq.	6,24 $S = 2,01$	[4,9 ; 12]	6,53 $S = 3,75$	[4,05 ; 8,8]
PECA1	kg 1,4-DB eq.	1,06 $S = 0,44$	[0,85 ; 1,28]	1,09 $S = 0,38$	[0,716 ; 1,43]
PECA2	kg 1,4-DB eq.	0,911 $S = 0,66$	[0,88 ; 1,08]	0,942 $S = 0,28$	[0,663 ; 1,19]
PECT	kg 1,4-DB eq.	$4,87.10^{-4}$ $S = 1,27.10^{-4}$	[3,50.10 ⁻⁴ ; 7,44.10 ⁻⁴]	$5,29.10^{-4}$ $S = 1,80.10^{-4}$	[3,76.10 ⁻⁴ ; 6,73.10 ⁻⁴]
PE	kg PO ₄ ³⁻ eq.	$1,51.10^{-2}$ $S = 0,65.10^{-2}$	[1,10.10 ⁻² ; 2,02.10 ⁻²]	$1,54.10^{-2}$ $S = 5,95.10^{-3}$	[1,01.10 ⁻² ; 2,03.10 ⁻²]
PA	kg SO ₂ eq.	$4,00.10^{-2}$ $S = 0,55.10^{-2}$	[3,01.10 ⁻² ; 6,06.10 ⁻²]	$4,12.10^{-2}$ $S = 4,69.10^{-3}$	[3,63.10 ⁻² ; 4,59.10 ⁻²]
UT	m ² a	0,205 $S = 0,069$	[0,174 ; 0,341]	0,210 $S = 0,075$	[0,144 ; 0,277]

^a Le descriptif des unités est disponible dans la partie expérimentale

^b Intervalle de confiance : 68 %

Les impacts environnementaux potentiels de CEC_{0,64}-LN et CEC_{0,74}-St/DVB ont des valeurs proches. Les incertitudes présentées pour les deux scénarios dans le Tableau 65 se recoupent dans chaque catégorie d'impacts. Cela signifie que les valeurs moyennes des impacts ne sont pas suffisamment significatives pour affirmer quel carboEC est le plus contributeur. Le redimensionnement des monolithes de carboECs dans le but d'être adapté au dispositif de supercondensateur a permis la diminution des quantités de matières premières. Les faibles quantités matières premières requises dispensent l'utilisation d'appareillages trop énergétiques et coûteux en temps. Par conséquent, la différence énergétique qui dominait entre les deux techniques de préparation des carboECs (voir chapitre 4) est devenue minimes. A l'échelle du laboratoire, la consommation électrique totale de la fabrication de CEC_{0,64}-LN (2,28 mg) est de 43,3 kWh contre 46,0 kWh dans le cas de CEC_{0,74}-St/DVB (2,17 mg).

III-4.2. Préparation des carboECs selon la méthode 2

Afin de pouvoir comparer les carboECs fonctionnels (CEC_{0,64}-LN et CEC_{0,74}-St/DVB) à une échelle plus réaliste d'un procédé, ces matériaux ont été produit en masse à l'échelle du gramme et les résultats d'ACV qui en découlent sont présentés dans le Tableau 66 et la Figure 130.

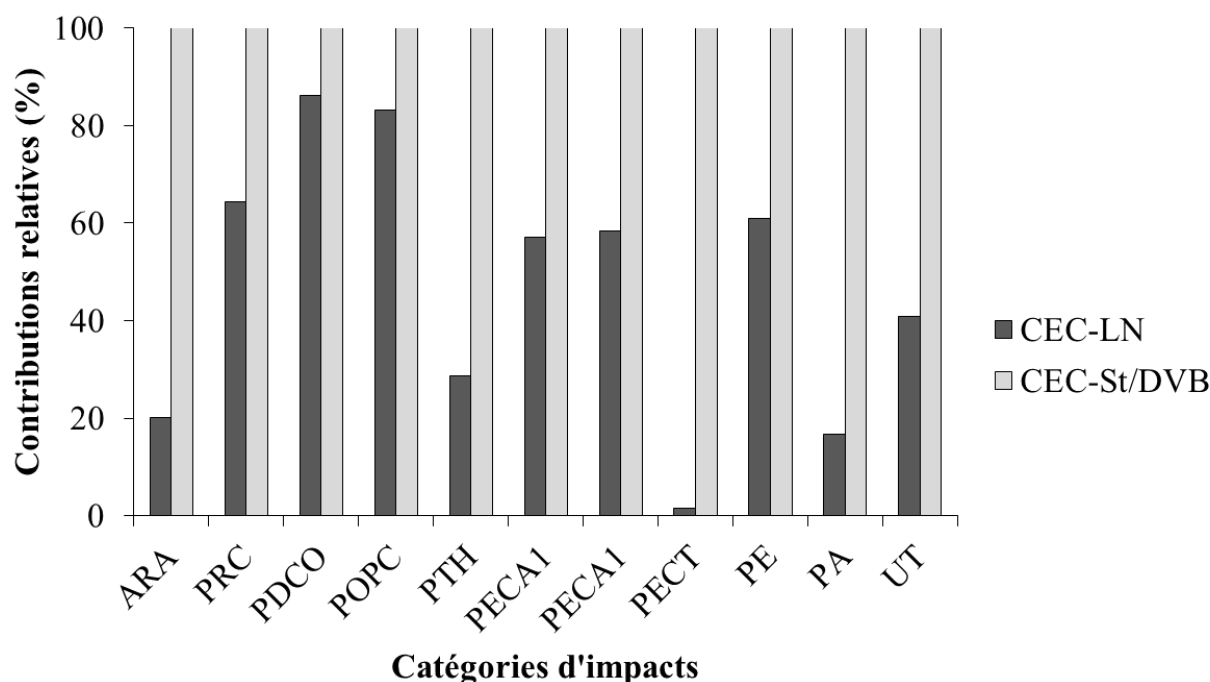
Tableau 66: Valeurs absolues des impacts environnementaux des carboECs en tant qu'électrodes de supercondensateurs, par la méthode 2

Catégories d'impacts	Unités ^a	CEC _{0,64} -LN		CEC _{0,74} -St/DVB	
		Valeurs brutes et écarts-types (S)	Zone d'incertitudes ^b	Valeurs brutes et écarts-types (S)	Zone d'incertitudes ^b
ARA	kg Sb eq.	2,68.10 ⁻⁴ S = 0,48.10 ⁻⁵	[1,72.10 ⁻⁴ ; 2,65.10 ⁻⁴]	1,33.10 ⁻³ S = 0,13.10 ⁻³	[1,23.10 ⁻³ ; 1,43.10 ⁻³]
PRC	kg CO ₂ eq.	15 S = 1,12	[12,6 ; 15,6]	24 S = 1,49	[21,8 ; 25,1]
PDCO	kg CFC-11 eq.	8,7.10 ⁻⁷ S = 1,13.10 ⁻⁷	[5,7.10 ⁻⁷ ; 9,2.10 ⁻⁷]	1,01.10 ⁻⁶ S = 0,23.10 ⁻⁶	[7,80.10 ⁻⁷ ; 1,22.10 ⁻⁶]
POPC	kg C ₂ H ₄ eq.	1,11.10 ⁻² S = 0,25.10 ⁻³	[0,97.10 ⁻² ; 1,25.10 ⁻²]	1,33.10 ⁻² S = 0,77.10 ⁻²	[1,29.10 ⁻² ; 1,38.10 ⁻²]
PTH	kg 1,4-DB eq.	9,1 S = 5,01	[4,8 ; 11]	32 S = 9,1	[25,1 ; 37]
PECA1	kg 1,4-DB eq.	1,48 S = 0,48	[0,94 ; 1,65]	2,6 S = 0,89	[1,75 ; 3,23]
PECA2	kg 1,4-DB eq.	1,31 S = 0,36	[0,49 ; 1,72]	2,24 S = 0,69	[1,58 ; 2,78]
PECT	kg 1,4-DB eq.	7,9.10 ⁻⁴ S = 2,70.10 ⁻⁴	[5,43.10 ⁻⁴ ; 9,01.10 ⁻⁴]	5,6.10 ⁻² S = 1,02.10 ⁻²	[4,06.10 ⁻² ; 6,56.10 ⁻²]
PE	kg PO ₄ ³⁻ eq.	2,08.10 ⁻² S = 0,80.10 ⁻²	[1,21.10 ⁻² ; 2,34.10 ⁻²]	3,40.10 ⁻² S = 1,32.10 ⁻²	[2,23.10 ⁻² ; 4,44.10 ⁻²]
PA	kg SO ₂ eq.	6,19.10 ⁻² S = 0,63.10 ⁻²	[5,80.10 ⁻² ; 7,22.10 ⁻²]	0,370 S = 0,037	[0,359 ; 0,380]
UT	m ² a	0,414 S = 0,089	[0,225 ; 0,442]	1,02 S = 0,18	[0,853 ; 1,18]

^a Le descriptif des unités est disponible dans la partie expérimentale

^b Intervalle de confiance : 68 %

Figure 130: Comparaison des impacts potentiels sur l'environnement des carboECs en tant qu'électrodes de supercondensateurs, par la méthode 2



Les résultats d'impacts potentiels sont similaires à ceux obtenus pour 100 g de carboECs (voir chapitre 4). Contrairement à la méthode 1, la préparation d'environ 100 g d'électrodes à base de CEC_{0,64}-LN engendre des impacts plus faibles que la préparation d'environ 100 g d'électrodes à base de CEC_{0,74}-St/DVB. Ces bénéfices environnementaux ne sont pas observés lorsqu'une seule électrode est fabriquée. Le Tableau 67 montre la différence entre les bénéfices environnementaux des trois scénarios de fabrication suivants : 100 g de carboECs de liqueur noire, 1 électrode de 32 mg de carboECs de liqueur noire et 3000 électrodes de 32 mg de carboECs de liqueur noire.

Le bénéfice environnemental global et dans chaque catégorie d'impacts de la préparation des carboECs de liqueur noire n'est pas observé ici dans la méthode 1 (Tableau 67). Les supercondensateurs à base de CEC_{0,64}-LN ne sont pas environnementalement meilleurs que ceux à base de poly(styrène-co-divinylbenzène), lorsque les électrodes sont préparées de manière individuelle. En revanche, à l'échelle du gramme, la préparation des électrodes à base de carboECs présentent des bénéfices environnementaux aussi satisfaisants que dans le cas de la préparation de 100 g de carboECs. On constate même une amélioration environnementale concernant la catégorie PDCO (dégradation de l'ozone) dans le cas des carboECs fonctionnels fabriquées par la méthode 2. En effet, le bénéfice environnemental des carboECs de liqueur noire passe de 8 % à 14 % par rapport aux carboECs de poly(styrène-co-divinylbenzène). La raison est la fabrication de

l'émulsion précurseur de CEC_{0,64}-LN qui requiert moins de 1,2-dichloroéthane que l'émulsion précurseur de CEC_{0,74}-LN.

Tableau 67: Bénéfices (- %) et charges (+ %) environnementaux des carboECs de liqueur noire par rapport aux carboECs de styrène/divinylbenzène par rapport aux unités fonctionnelles

Catégories d'impacts	CEC _{0,74} -LN (UF: 100 g)	CEC _{0,64} -LN (UF: 8 kW/kg m = 32,3 mg)	CEC _{0,64} -LN (UF: 8 kW/kg m = 97 g)
ARA	-82,2 %	0,3 %	-79,9 %
PRC	-37,8 %	-0,7 %	-35,6 %
PDCO	-7,5 %	-1,1 %	-13,8 %
POPC	-25,1 %	0,9 %	-16,8 %
PTH	-73,8 %	-4 %	-71,4 %
PECA1	-43,0 %	-1,6 %	-42,8 %
PECA2	-41,1 %	-1,9 %	-41,6 %
PECT	-98,8 %	-3,1 %	-98,6 %
PE	-38,7 %	-1,1 %	-39,1 %
PA	-84,0 %	-1,5 %	-83,3 %
UT	-62,5 %	-1,4 %	-59,2 %

III-5. Interprétation

II-5.1. Constat général

Le choix de l'unité fonctionnelle a une influence sur les résultats d'une étude ACV. Cette affirmation a été démontrée ici en adaptant les carboECs à une application potentielle. Dans cette étude les carboECs ont été définis comme étant des électrodes de supercondensateurs. Les dispositifs établis à l'*Imperial College London*, nécessitent des monolithes de petit volume. Cette condition a entraîné une mise à l'échelle de la méthode de fabrication des matériaux. Les conditions de préparation et les appareillages ont dû être adaptés et ont permis de réduire considérablement l'écart énergétique entre les deux procédés de fabrication. Les carboECs de liqueur noire et de polystyrène présentent alors des impacts environnementaux similaires lorsqu'ils sont utilisés en tant que supercondensateurs sous condition qu'ils permettent d'atteindre une densité de puissance d'environ 8 Wh/kg. On a ainsi pu montrer que le profil environnemental de la préparation de carboECs à l'échelle laboratoire dépendait considérablement des conditions d'expérimentation qui sont modulables en fonction de la quantité de produit désirée.

II-5.2. Recommandations

Une extension des dispositifs de supercondensateurs pourrait encore changer les résultats d'ACV présentés dans ce chapitre et dans le chapitre 4.

Cependant, d'un point de vue des performances des matériaux, les carboECs de liqueur noire sont des meilleurs candidats face aux carboECs de poly(styrène-co-divinylbenzène), en plus d'être des matériaux innovants.

III-6. Conclusion

L'ACV comparative étudiée dans ce chapitre repose sur une unité fonctionnelle relative à une potentielle application des carboECs. Afin d'apporter plus de fiabilité à cette ACV, les inventaires de la préparation des carboECs ont été établis en fonction des quantités et des dimensions requises pour la fabrication de cellules de supercondensateurs. Ce redimensionnement a été démontré comme étant la cause d'une perte des bénéfices environnementaux observés lorsque l'ACV portait sur la comparaison de 100 g de carboECs. Néanmoins, l'ACV comparative de CEC_{0,64}-LN et CEC_{0,74}-St/DVB basée sur une densité de puissance de 8 kW/g ne discrédite pas le bénéfice environnemental engendré par la valorisation de co-produits, tels que la liqueur noire. Ce point a tout de même été vérifié par une ACV conduite sur la préparation d'environ 100 g d'électrode. Les résultats ont confirmé qu'à plus grande échelle la valorisation de la liqueur noire offrait des bénéfices environnementaux satisfaisants par rapport à l'utilisation de dérivés pétrochimiques.

IV- BILAN DU CHAPITRE

Il existe de nombreuses applications des matériaux carbonés et plus particulièrement des mousses carbonées. Dans le cadre de ces travaux de thèse, l'opportunité de travailler avec des chercheurs dans le domaine des supercondensateurs s'est présentée. Grâce à une collaboration, des essais préliminaires de supercondensateurs façonnés à partir des carboECs développés dans notre laboratoire ont été conduits et sont prometteurs. En effet, des capacités spécifiques d'environ 70 F/g avec des densités de puissance supérieures à 30 kW/kg ont été mesurées et sont comparables aux valeurs trouvées dans la littérature. On a pu démontrer que la présence des micropores, plus particulièrement des ultramicropores, avait une influence notable sur les résultats des tests électrochimiques.

Des supercondensateurs à électrodes de CEC_{0,64}-LN et de CEC_{0,74}-St/DVB ont été comparés. Les essais ont montré que deux types d'électrodes conduisaient à des résultats similaires : CEC_{0,64}-LN et CEC_{0,74}-St/DVB. En se basant sur les densités de puissance de ces deux électrodes, une

ACV comparative a été étudiée. Elle a permis de mettre en avant l'importance du dimensionnement des matériaux qui découle de l'unité fonctionnelle choisie. En effet, en adaptant la préparation des deux carboECs, les paramètres et les conditions de synthèse sont fortement modifiés. Les bénéfices environnementaux de 100 g carboEC de liqueur noire par rapport à 100 g de carboEC de poly(styrène-co-divinylbenzène) ne sont plus observés lorsque ces matériaux comparés par rapport à la densité de puissance (8 kW/g) sont fabriqués individuellement. Une ACV est alors été conduite sur la préparation d'électrodes à base de carboECs à l'échelle du gramme. Il s'avère qu'à une échelle se rapprochant de l'échelle pilote, les électrodes de carboECs de liqueur noire offrent un bénéfice environnemental global considérable par rapport à une électrode issue de la pétrochimie.

En conclusion, l'ACV a permis de démontrer qu'une comparaison de deux matériaux sur une base massique peut être insuffisante voir erronée. En revanche, une comparaison sur une base fonctionnelle des matériaux pourrait refléter de manière plus réaliste le profil environnemental des matériaux présentés dans ces travaux de thèse. Ces réflexions sont évidemment valables à l'échelle du laboratoire et il serait judicieux de se demander quels les résultats d'une telle étude à l'échelle pilote voire industrielle.

CONCLUSION GENERALE **ET PERSPECTIVES**

I- CONCLUSION GENERALE

A l'ère actuelle, la préservation des ressources est une question essentielle. Il est aujourd'hui question de trouver des substituts du pétrole, que ce soit dans le domaine de l'énergie ou comme matière première pour l'industrie chimique. Cet impératif a conduit au développement de la chimie biosourcée.

Ces travaux de thèse avaient pour but de préparer des matériaux polymères et carbonés à porosité hiérarchisée à partir d'une ressource non issue de la pétrochimie. Les co-produits issus de la transformation du bois présentent un intérêt particulier car ils sont largement disponibles et non concurrentiels à l'industrie alimentaire. Parmi eux, la liqueur noire est produite en grande quantité dans les papeteries, en co-produit de la pâte à papier. Alors que la pâte à papier est riche en cellulose, la liqueur noire est composée de biopolymères tels que la lignine et des hémicelluloses dégradées. En s'inspirant de travaux discutés dans la littérature, la valorisation de la liqueur noire dans le domaine des matériaux poreux nous a paru être une voie prometteuse et à explorer dans le cadre de cette thèse.

Dans un premier temps, la faisabilité de la mise en œuvre directe de la liqueur noire a été étudiée par un processus d'émulsification pour la préparation de polymères macroporeux. Le but était d'identifier les systèmes émulsionnés stables contenant la liqueur noire. Ainsi, différents solvants susceptibles d'être dispersés dans la liqueur noire ont été étudiés en présence de divers agents émulsifiants. Les solvants ont été sélectionnés selon leur miscibilité avec l'eau, leur densité, leur viscosité et leur point d'ébullition. A ce titre, l'huile de ricin, le 1,2-dichloroéthane, l'huile de térébenthine, le toluène, le carbonate de 1,2-butylène, le benzoate de benzyle, le α,α,α -trifluorotoluène et l'octadécane ont été envisagés comme phases dispersées. Le choix de l'agent émulsifiant reposait sur son paramètre d'hydrophilie. Celui-ci devait être assez élevé pour favoriser les émulsions directes. Les tensioactifs commerciaux suivants ont été retenus : Tween 80, Tween 20, Kolliphor EL, Pluronic L64 et Pluronic F108. Toutes les phases dispersées étudiées ont permis d'obtenir des émulsions stables de concentrations variées, quel que soit l'agent émulsifiant utilisé. Il s'est cependant avéré que le Pluronic F108 est le plus efficace pour stabiliser les émulsions hautement concentrées de liqueur noire. Les émulsions de liqueur noire ont été réticulées avec succès par l'action de l'épichlorhydrine sur les alcools présents dans la lignine. Des monolithes imbibés de solvant ont été obtenus à l'issue de l'étape de réticulation. Après extraction de la phase dispersée et séchage, des monolithes, appelés ici polyECs, ont été obtenus. Les polyECs présentent une structure typique des polymères poreux issus d'émulsions concentrées.

Cette structure est définie par des cavités sphériques interconnectées. Cependant, seuls le 1,2-dichloroéthane et l'huile de ricin ont permis l'obtention de tels matériaux. L'emploi du 1,2-dichloroéthane en tant que phase dispersée permet d'obtenir des émulsions plus concentrées que celui de l'huile de ricin, résultant en des matériaux plus poreux. De plus, le 1,2-dichloroéthane est facilement recyclable et réutilisable.

De par la nature biosourcée de la liqueur noire, les polyECs s'inscrivent dans une démarche de chimie durable. Cependant, la conception de ces matériaux repose sur plusieurs paramètres tels que le choix des autres matières premières, la consommation d'électricité, etc. D'un point de vue environnemental, le 1,2-dichloroéthane est à priori peu recommandé car c'est un solvant chloré issu de la pétrochimie. L'huile de ricin, moins satisfaisante en termes de procédé de préparation des matériaux, est en revanche, issue de ressources végétales et est non halogénée. Une analyse du cycle de vie (ACV) partielle comparative entre l'emploi de ces deux types de solvants comme phase dispersée des émulsions a donc été entreprise afin d'accéder à des éléments de décision plus objectifs.

L'ACV est un outil d'éco-conception permettant de modéliser quantitativement les impacts environnementaux d'un produit tout au long de son cycle de vie. Une ACV partielle a été développée pour déterminer les impacts environnementaux liés à la méthode préparation des polyECs de liqueur noire. Les résultats ont montré que le recyclage du 1,2-dichloroéthane permettait d'amoinrir considérablement les impacts environnementaux liés à son utilisation primaire. Le bénéfice environnemental de son emploi se situe majoritairement dans le cadre de la protection de l'ozone et de la limitation de la pollution photochimique. L'emploi de l'huile de ricin présente un bénéfice environnemental par rapport au réchauffement climatique. En effet, la production de cette huile consomme plus de CO₂ qu'elle n'en rejette, grâce au phénomène de photosynthèse. Cependant, d'autres catégories d'impacts sont affectées par le mode de production de l'huile de ricin à cause de l'utilisation d'hexane pour son extraction et la consommation d'une grande quantité d'énergie. Le choix de la phase dispersée dans l'étape d'émulsification est donc un paramètre influent de par son origine, son mode de production et sa capacité à être recyclée.

L'efficacité énergétique du procédé est aussi un paramètre influant sur les impacts. Dans le cas de l'huile de ricin comme phase dispersée, la révélation de la porosité du polyEC est une étape très énergivore, or la production énergétique française impacte sur la préservation des ressources abiotiques et sur la santé humaine.

Par ailleurs, cette ACV partielle a montré que les principes de chimie verte, qui sont axés sur l'utilisation de ressources naturelles renouvelables et sur la proscription des substances potentiellement dangereuses, ne sont pas forcément irréfutables. Finalement, les résultats de l'ACV en conjonction avec ses meilleures performances dans le procédé de préparation des

matériaux polyEC, nous ont amené à choisir le 1,2-dichloroéthane comme phase dispersée privilégiée dans le cadre de ce travail.

Une fois la formulation des émulsions concentrées de liqueur noire établie, une étude approfondie des matériaux en résultant a été mise en place. L'influence de la concentration des émulsions précurseurs sur la structure poreuse des polyECs a été étudiée. La porosité totale initiale des polyECs est directement conditionnée par la concentration de l'émulsion précurseur : elle augmente avec celle-ci. La taille et le pourcentage des interconnexions augmentent également avec cette concentration, à l'inverse des tailles des cavités qui tendent à diminuer légèrement. Ces cavités sont des macropores de taille multi-micrométrique. Elles représentent quasiment le seul type de pore des polyECs issus de la liqueur noire.

Les polyECs ont ensuite soumis à un processus de carbonisation afin de transformer la matrice biopolymère des polyECs en matrice carbonée biologiquement plus stable, appelée carboEC. En procédant ainsi, une microporosité et une mésoporosité ont été révélées par la volatilisation d'espèces particulières, tout en conservant la macroporosité. Il apparaît que la génération de micropores et de mésopores augmente avec la porosité totale du polyEC précurseur. La surface offerte par ces types de pores, c'est-à-dire la surface spécifique, croît en conséquence. Des surfaces spécifiques supérieures à 1000 m²/g ont été atteintes par les carboECs les plus poreux, sans avoir recours à un processus d'activation.

Le procédé de carbonisation a aussi permis de transformer la matrice polymère des polyECs en matrice carbonée. Les carboECs finaux présentent une structure carbonée à 80 %, en présence de quelques hétéroatomes et sels alcalins bien ancrés dans la matrice solide. Ce type de structure apporte aux matériaux de bonnes propriétés mécaniques et conductrices. En raison de ces propriétés, conjointement à la structure poreuse, il nous a paru intéressant d'utiliser les carboECs issus de liqueur noire en tant qu'électrodes de supercondensateurs. Les premiers essais ont clairement montré l'importance des micropores, surtout des ultramicropores, dans les performances électrochimiques des carboECs. Avec des capacités spécifiques d'environ 100 F/g et des densités de puissance supérieures à 3 kW/kg, les carboECs les plus poreux présentent les meilleures performances.

La valorisation de la liqueur noire en carbones poreux biosourcés a été dirigée par, d'une part, la faisabilité chimique, et d'autre part, le principe d'éco-conception. Il nous a alors paru intéressant de comparer ces matériaux à des matériaux équivalents issus de la pétrochimie. Des carboECs issus de poly(styrène-co-divinylbenzène) ont été préparés de manière à se rapprocher de la structure des carboECs issus de liqueur noire. Une ACV comparative a ensuite été élaborée sur une base massique afin de comparer la préparation des deux matériaux d'un point de vue

environnemental. Les résultats obtenus ont montré que le carboEC issu de poly(styrène-co-divinylbenzène) nécessite plus d'énergie pour sa fabrication, ce qui lui confère des impacts environnementaux plus élevés que la fabrication du carboEC de liqueur noire. De plus, la production des matières premières mises en jeu serait participerait à l'appauvrissement des ressources et la dégradation des écosystèmes de manière plus importante. Cette ACV a permis de conclure que le procédé de valorisation de la liqueur noire serait bénéfique pour l'environnement par rapport à une voie classique pétrochimique.

D'un point de vue socio-économique, une comparaison des matériaux sur une base massique est peu défendable, contrairement à une comparaison sur une base fonctionnelle. Par conséquent, les carboECs issus de poly(styrène-co-divinylbenzène) ont été testé en tant qu'électrodes de supercondensateurs, au même titre que les carboECs issus de liqueur noire. Il apparaît clairement que les performances électrochimiques sont globalement moins satisfaisantes que celles des carboECs issus de liqueur noire les plus poreux. Néanmoins, elles sont comparables aux performances des carboECs issus de polyECs de liqueur noire poreux à 64 %. A partir de ces résultats, une ACV comparative a été élaborée pour les deux types de carboECs, sur la base d'une densité de puissance de 8 kW/kg. Deux scénarii de préparation des électrodes ont été étudiés : le premier cas concernait la production d'une seule électrode de 30 mg et le second cas se rapportait à la production d'environ 100 g d'électrodes. Il s'est avéré que l'échelle de production représentait un paramètre critique pour une étude ACV. Nous avons ainsi pu démontrer les limites de l'ACV lorsque les conditions de préparation au laboratoire à l'échelle du milligramme s'éloignent trop des conditions plausibles d'un procédé à une échelle pilote. En revanche, la production d'électrodes à base de carboECs à l'échelle de l'hectogramme a permis de mener une ACV plus crédible et défendable. Les résultats de cette ACV ont mis en évidence les bénéfices environnementaux de la valorisation de la liqueur noire par rapport à l'exploitation de dérivés pétrochimiques, dans un contexte de production d'électrodes de supercondensateurs.

De manière générale, ces travaux de thèse ont démontré le grand intérêt chimique et environnemental de la valorisation de la liqueur noire en carbones poreux potentiellement destinés au stockage de l'énergie, par rapport à un matériau conventionnel pétrochimique.

II- PERSPECTIVES

D'un point de vue chimie des matériaux, les carboECs de liqueur noire pourraient faire l'objet d'améliorations diverses. Par exemple, les propriétés conductrices pourraient être améliorées par l'adjonction de nanotubes de carbone dans la matrice carbonée. Des essais d'addition de nanotubes de carbone multiparois ont été effectués durant la phase d'émulsification sans induire de

déstabilisation des émulsions finales. Cependant, des amas de nanotubes ont été observés dans les polyECs finaux. La répartition des nanotubes de carbone rest donc à optimiser.

L'application de l'ACV lors de la conception des matériaux à partir de la liqueur noire pourrait par la suite faire l'objet des questions suivantes : quels seraient les impacts environnementaux du procédé à l'échelle semi-pilote voire pilote ? Comment intégrer l'éco-conception aux arguments de vente des carboECs s'ils venaient à être commercialisés ? Est-ce qu'une étude ACV serait suffisante pour promouvoir l'aspect écologique des matériaux ou devrait-elle être appuyée par les principes de chimie verte ou par une évaluation des risques ?

PARTIE EXPERIMENTALE

A) Références des analyses effectuées

Analyse	Référence de l'appareil	Information supplémentaire	Prestataire
Structure poreuse			
Adsorption d'azote	Micrometrics ASAP 2010	1) Dégazage à 100 °C 2) Mesure de la pression de gaz adsorbable 3) Recherche de la pression d'équilibre	C2M, ISM
Microscopie électronique à balayage	Hitachi TM-1000	Métallisation des échantillons par un métalliseur de type Emitech SC7620, dépôt d'une couche Au/Pd	C2M, ISM
Porosimétrie par intrusion de mercure	Micrometrics AutoPore IV 9500	Angle de contact = 130° Tension de surface du mercure = 485 dyne·cm ⁻¹ Température maximale d'intrusion = 124 MPa	C2M, ISM
Caractérisation de la matrice solide			
Pycnométrie à Hélium	AccuPyc 1330	Température de mesure : 26 °C Volume de la cellule : 17 cm ³	C2M, ISM
Spectrométrie photoélectronique X	Spectromètre VG ESCALAB 220i-XL	Analyse sur 5 nm de profondeur avec une résolution latérale de 150 µm	PLACAMAT : PLateforme Aquitaine de Caractérisation des MATériaux
Spectroscopie à infrarouge	PERKIN-ELMER 680	Pastilles de KBr, compressées sous vide et séchées à 130 °C	ISM
Spectroscopie Raman	Spectromètre Horiba Jobin-Yvon LabRAM HR	Excitation à 514 nm	GSM, ISM
Analyse élémentaire	THERMO FISHER FLASH 2000	Combustion de l'échantillon dans un tube de réaction à très haute température (jusqu'à 1800°C). Séparation des gaz produits dans une colonne de chromatographie. Détection et la quantification des gaz à l'aide d'un détecteur à conductibilité thermique universel.	CESAMO, ISM
Diffraction des rayons X	RX D2 Phaser	Anode: Cu ($\lambda=1,54$) Détecteur: LYNXEYE	C2M, ISM
Autres			
Analyse thermogravimétrique	NETZSCH STA 409 C/CD	Sous argon avec une rampe de 1°C/min	C2M, ISM
Compression mécanique	Dynamomètre de type ZWICK 1455	Voir section E	Pôle Européen de Plasturgie

B) Synthèse des polyECs de liqueur noire

B.1. Préparation et réticulation des émulsions concentrées

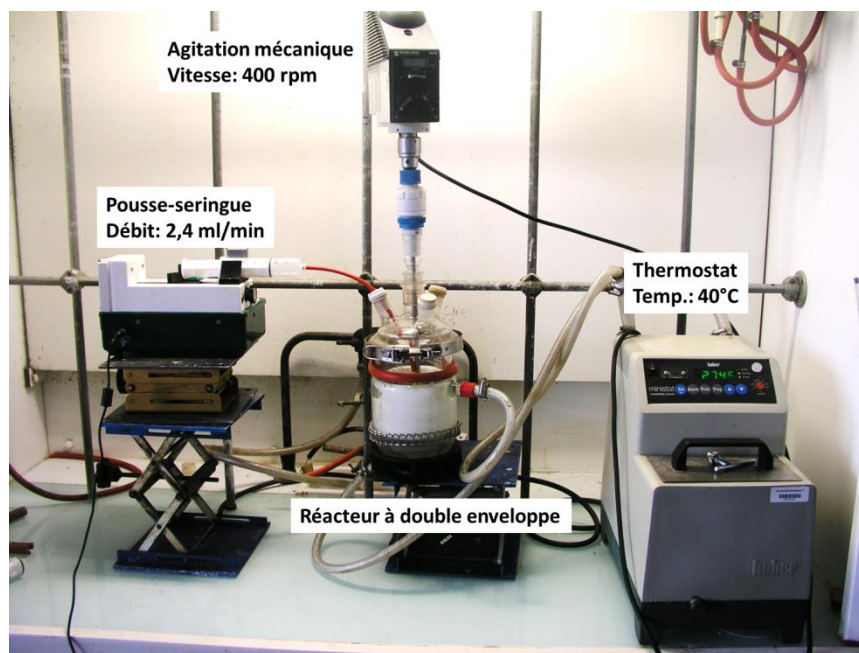
La phase continue de l'émulsion se compose de liqueur noire à 50%_m de matières sèches, d'épichlorhydrine ($\geq 99\%$) (7%_m), et d'un tensioactif (émulsifiant) dont la proportion varie de 4 à 17 %_m (Figure 131). Le tensioactif est d'abord dissout dans le mélange de liqueur noire et d'épichlorhydrine, chauffé à 30 °C dans un bain-marie. Après dissolution complète du tensioactif dans la phase continue, celle-ci est placée dans le double pousse-seringue soit dans le réacteur à double enveloppe, tous deux présentés dans le chapitre 1A. Lorsque la phase à disperser est l'huile de ricin, l'émulsification s'effectue dans le double pousse-seringue. Dans les autres cas, la phase continue est émulsifiée dans le réacteur.

Figure 131: Composition des émulsions à base de liqueur noire

Emulsions stables de concentration $\phi_v = V_{\varphi D} / (V_{\varphi C} + V_{\varphi D})$	
Phase continue ($m_{\varphi C}, V_{\varphi C}$)	Phase dispersée ($m_{\varphi D}, V_{\varphi D}$)
<div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; width: fit-content; margin-bottom: 10px;">Liqueur noire %_m = 93 - x</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; width: fit-content;">Epichlorhydrine %_m = 7</div>	<div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; width: fit-content; margin-bottom: 10px;">x (%_m)= 4; 6; 8; 10; 10; 12; 17</div> <ul style="list-style-type: none"> • Tween 20 • Tween 80 • Kolliphor®EL • Pluronic L64 • Pluronic F108
	<ul style="list-style-type: none"> • Huile de ricin • 1,2-dichloroéthane • Huile de térébenthine • Toluène • Carbonate de 1,2-butylène • Benzoate de benzyle • α, α, α-trifluorotoluène • Octadécane

Le dispositif expérimental de l'émulsification de la liqueur noire dans le réacteur fermé est présenté dans la Figure 132. La vitesse de cisaillement est fixée à 400 rpm et le réacteur est chauffé à 40 °C.

Figure 132: Photographie du système d'émulsification par un réacteur thermostaté



La phase dispersée est ajoutée au goutte-à-goutte (sauf dans le cas de l'huile de ricin) sous agitation jusqu'à observer soit une inversion catastrophique, soit un surnageant qui signifie que la viscosité de l'émulsion empêche l'insertion de la phase à disperser. Les mêmes émulsions sont reproduites jusqu'à atteindre la fraction volumique maximale avant l'inversion ou la limite d'insertion.

La stabilité des émulsions est appréciée qualitativement selon deux méthodes :

1. Les émulsions sont laissées au repos pendant 24 h à température ambiante. Si aucun déphasage (présence d'un surnageant, Figure 133) n'est observé alors l'émulsion est considérée comme stable et soumise à l'étape de réticulation. Dans le cas contraire, de nouvelles formulations sont étudiées.

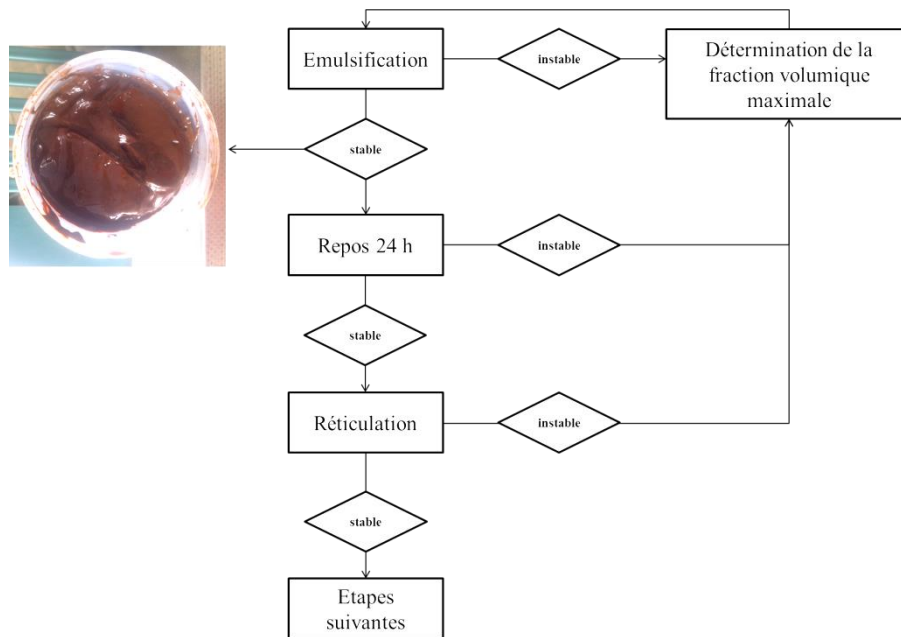
Figure 133: Signe d'émulsion instable: déphasage



2. Les émulsions sont placées dans des moules en téflon cylindriques hermétiques et démontables. Ces moules sont placés dans une étuve à 60°C pendant 24 h afin de réaliser la réaction de réticulation et obtenir des monolithes rigidifiés. Si un surnageant est présent à la surface du monolithe ou si l'émulsion est partiellement liquide alors un déphasage a eu lieu pendant la réticulation.

La stratégie de préparation d'émulsions stables à partir de liqueur est décrite par la Figure 134.

Figure 134: Stratégie de préparation d'émulsions stables à partir de la liqueur noire Kraft



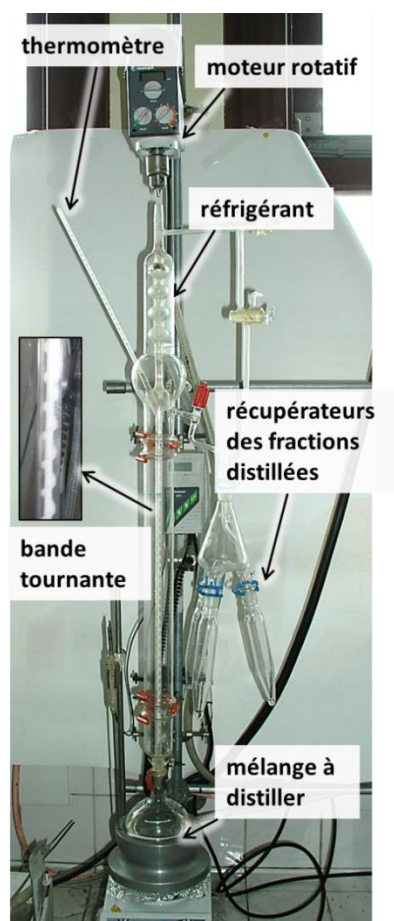
B.2. Révélation de la porosité

Après réticulation, les monolithes sont extraits des moules par simple pression. Ils sont ensuite lavés par un alcool hydrosoluble. Dans le cas où la phase dispersée est l'huile de ricin, les monolithes sont placés dans un montage à soxhlet afin d'être lavés à chaud par de l'éthanol ($\geq 99,8\%$). Pendant 24 h, l'éthanol est en charge de dissoudre l'huile de ricin afin de la retirer du monolithe et d'extraire l'eau contenue dans les parois. Dans le cas des autres phases dispersées, les monolithes sont lavés par le *n*-propanol sous agitation à température ambiante, pendant 24 h.

Recyclage des solvants :

Le recyclage des solvants est effectué dans le cas de l'huile de ricin et du 1,2-dichloroéthane. Le mélange éthanol-eau-huile de ricin est séparé par évaporation rotative à 50 °C sous vide. Un mélange d'éthanol-eau est récupéré et séché sur du sulfate de magnésium avant d'être réutilisé pour révéler la porosité. Quant au mélange 1,2-dichloroéthane-eau-*n*-propanol, il est séparé par distillation à bande tournante (PROLABO (50 × 0.8 cm) dont le montage est présenté dans la Figure 135.

Figure 135: Montage de distillation



Quatre fractions ont été identifiées et sont décrites dans le tableau ci-dessous :

Tableau 68: Solvants récupérés par distillation

Fraction	Point d'ébullition expérimental (°C)	Composition (%m)
1	72	1,2-dichloroéthane/eau (80/20)
2	84	1,2-dichloroéthane (99)
3	88	<i>n</i> -propanol/eau (72/88)
4	97	<i>n</i> -propanol (99)

La fraction 2, contenant le 1,2-dichloroéthane à 99 % m, est séchée sur sulfate de magnésium et de nouveau utilisée dans les émulsions « 1,2-dichloroéthane/liqueur noire ». Les 20 % de ce solvant non récupérés lors de la distillation sont complétés par du 1,2-dichloroéthane commercial dans l'étape d'émulsification. La même opération est effectuée pour le *n*-propanol.

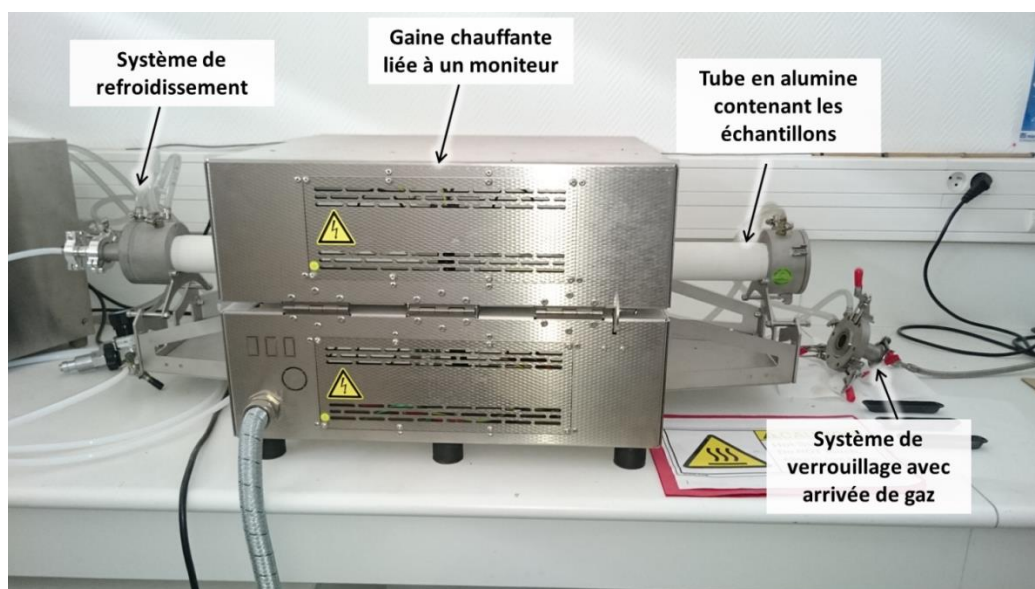
B.3. Séchage

Les monolithes imbibés d'alcool sont placés sur une grille et mis dans une étuve à 50°C sous vide. Après 24 h à 48 h de séchage, les matériaux sont laissés à l'air libre quelques heures.

C) Transformation des polyECs en carboECs

Les monolithes sont placés dans une nacelle en céramique qui ensuite introduite dans un four horizontal tubulaire muni d'un tube en alumine (Figure 136). La carbonisation s'effectue sous flux d'azote réglé à 200 mL/min. Dans un premier temps le four est chauffé jusqu'à 300 °C pour permettre l'évaporation totale de l'eau résiduelle contenue dans les parois. La température est maintenue à 300 °C pendant 4 h afin de dégrader les biopolymères. Un second palier a été fixé à 700 °C car il correspond à la zone de formation du carbone amorphe. Enfin, un dernier palier à 1000 °C est nécessaire pour achever la formation du carbone amorphe par des réarrangements intermoléculaires. Les échantillons sont récupérés après refroidissement complet (25 °C) du four. Ils sont ensuite lavés succinctement avec de l'eau distillée. Après séchage à 100 °C, les échantillons sont pesés et analysés.

Figure 136: Photo du four utilisé pour la carbonisation



D) Analyse des échantillons par microscopie électronique à balayage

Les échantillons de polyECs n'étant pas conducteurs, une métallisation par dépôt d'une fine couche d'un alliage Au/Pd à la surface du matériau a été réalisée avant analyse. Un échantillon d'environ 0,5 cm² du matériau à analyser est placé sur une pastille de carbone, puis métallisé sous vide ($P = 10^{-1}$ mPa) sous un courant compris entre 5 et 10 mA durant 120 secondes. Les échantillons carbonisés ne nécessitent pas de métallisation. Différentes micrographies ont été réalisées pour chaque échantillon à des grossissements compris entre x500 et x10000.

L'analyse statistique du diamètre des cavités s'effectue sur trois morceaux d'échantillons prélevés à trois endroits distincts du monolithe. A partir des micrographies, 150 diamètres des cavités sont mesurés à l'aide du logiciel Scion Image (Scion Corporation, Frederick, MA). Un coefficient de correction statistique est appliqué à la série de mesure $K = 2/(3^{1/2})$. L'analyse statistique du diamètre des vides réalisée à partir du logiciel Excel 2007 (Microsoft Inc.) permet de déterminer la distribution de taille des cavités selon les familles de diamètres suivantes :

- « 5 μm » : $D_{\text{cavités}} \leq 5 \mu\text{m}$,
- « 10 μm » : $5 \mu\text{m} < D_{\text{cavités}} \leq 10 \mu\text{m}$
- « 15 μm » : $10 \mu\text{m} < D_{\text{cavités}} \leq 15 \mu\text{m}$
- « 20 μm » : $15 \mu\text{m} < D_{\text{cavités}} \leq 20 \mu\text{m}$
- « plus » : $D_{\text{cavités}} > 20 \mu\text{m}$

Les micrographies permettent aussi de calculer approximativement le degré d'interconnexion. Le degré d'interconnexion a été calculé pour chaque fraction volumique selon l'équation :

$$I (\%) = \frac{\text{Surface ouverte}}{\text{Surface de la cavité}} = \frac{N \times f \times S_{\text{interconnexion}}}{\pi \times D^2} = \frac{N \times f \times \pi \times (d/2)^2}{\pi \times D^2} = \frac{N \times f \times d}{4 \times D^2} \text{ où } N \text{ est le nombre}$$

d'interconnexion de la cavité, f le facteur de correction égal à 2,3, D le diamètre de la cavité et d le diamètre moyen des interconnexions.

E) Mesure des propriétés

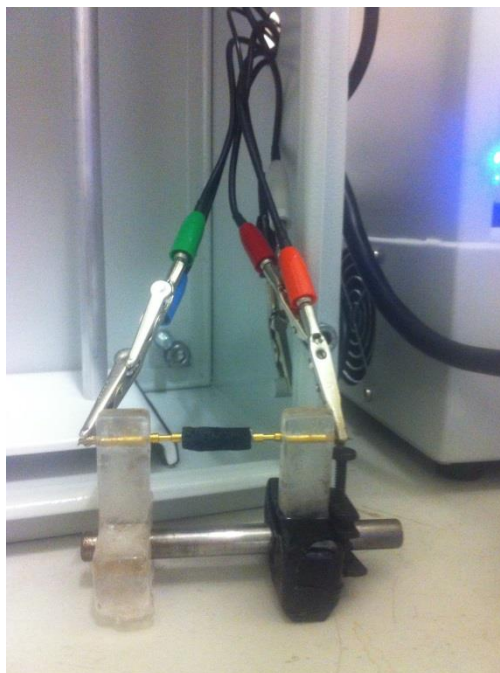
E.1. Compression mécanique

Les tests de compression ont été réalisés par le Pôle Européen de Plasturgie (Oyonnax) à l'aide d'un dynamomètre de type ZWICK 1455. Cinq monolithes de dimension $d=0,7$ cm et $h=2$ cm ont été compressées à une vitesse de 1 mm/min à 23°C. Le module de Young a été calculé selon la pente de la droite avant le début du plateau ; $E=d\sigma/d\varepsilon$

E.2. Conductivité électrique

Les monolithes de dimension $d=0,7$ cm et $h=2$ cm ont été utilisés pour mesurer la conductivité électrique des carboECs de liqueur noire. Les surfaces planes de part et d'autre des monolithes sont recouvertes de peinture d'argent afin d'assurer un bon contact électrique. Des électrodes sont mises en contact avec les surfaces (261-5109, RS-Components Ltd., UK) (Figure 137). La résistivité des échantillons est mesurée par spectroscopie d'impédance sur un potentiomètre Gamry Instruments REF600-23011 (fréquence initiale 10000 Hz, fréquence finale 1 Hz).

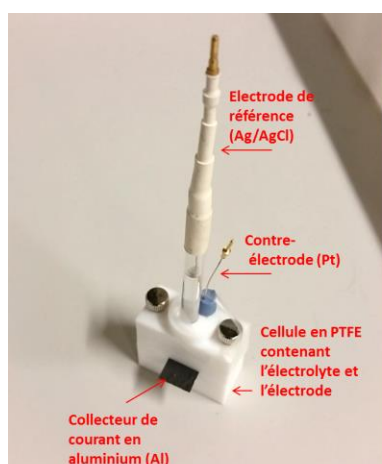
Figure 137: Dispositif pour les mesures de conductivités électriques



F) Tests électrochimiques

Le dispositif d'un supercondensateur est appelé « cellule » et doit être composé d'électrodes reliées à des collecteurs de courant, d'un séparateur et d'un électrolyte. Dans cette étude préliminaire, le dispositif élaboré est une demi-cellule car il ne contient qu'une électrode de carbone reliée à deux collecteurs de courant, sans membrane séparative. L'électrode utilisée est représentée par un monolithe de carboEC. La taille des monolithes a été adaptée au dispositif. Les dimensions des carboECs cylindriques doivent respecter les grandeurs suivantes : diamètre de 7 mm et hauteur de 3 mm. Dans le cas des carboECs de liqueur noire, il s'agit d'un monolithe de 32,3 mg, et dans le cas des carboECs de styrène/divinylbenzène, le monolithe pèse 27,7 mg. Chaque côté de l'électrode de carboEC est connecté à une feuille d'aluminium permettant de collecter le courant (Figure 138).

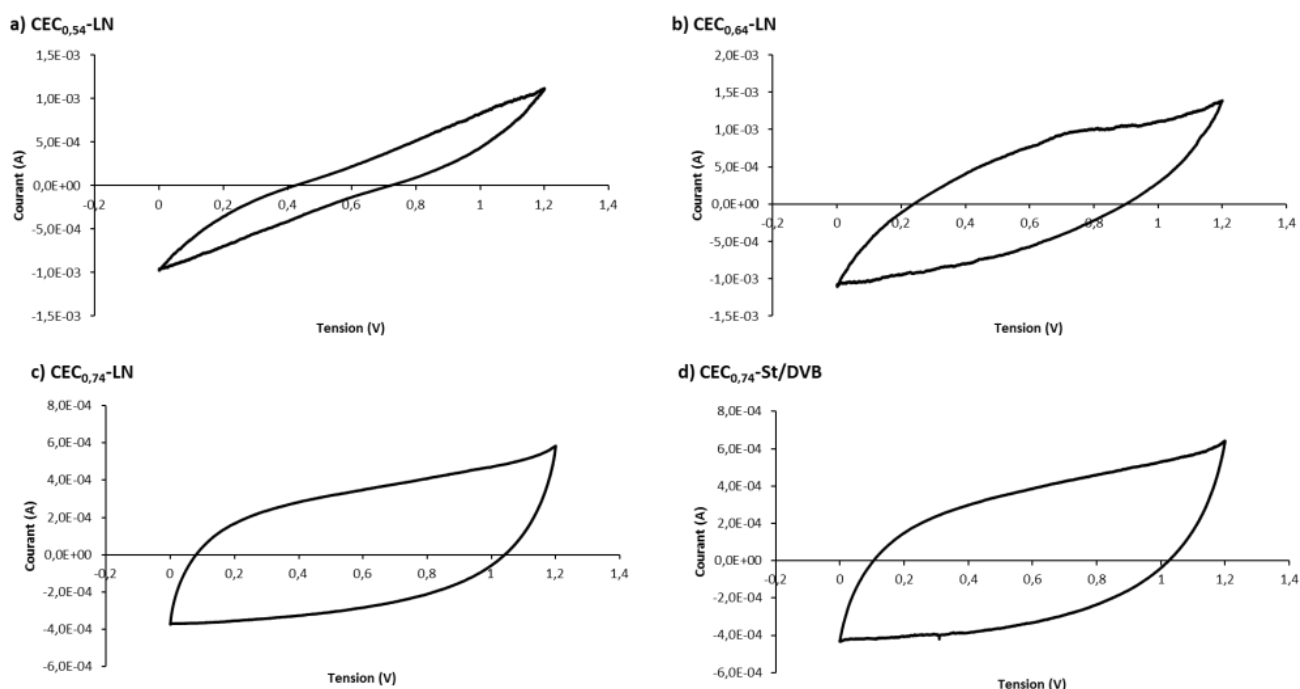
Figure 138: Dispositif du supercondensateur à base de carboEC



Des monolithes de carboEC ont été immergés à température ambiante sous vide, pendant 24 h, dans deux solutions aqueuses de KOH (1 M) et de H₂SO₄ (1 M), et dans un liquide ionique, EMIMTfSI. L'immersion totale des monolithes a été observée pour EMIMTfSI.

Un fil de platine (Pt) et une électrode Ag/AgCl sont utilisés comme contre-électrode et électrode de référence, respectivement (Figure 138). Les électrodes sont reliées à un potentiomètre (REF600-23011) à partir duquel des cycles voltampérométriques sont conduits entre 0 V et 2 V à des balayages de tension de 1 mV/s et 5 mV/s. Les meilleurs profils reproductibles ont été obtenus pour un balayage à 5 mV/s (Figure 139).

Figure 139: Courbes types obtenues par voltampérométrie cyclique



G) Unités d'ACV, selon la méthode CML

- Appauvrissement des ressources abiotiques (ARA) : kg Sb eq.

Cet indicateur environnemental exprime la quantité de matières « rares » consommée sur l'ensemble du cycle de vie d'un produit. Le calcul correspond à la quantité (masse) de matières « rares », contenue dans les minerais, étant entendu qu'il est impossible de sommer directement des quantités de matières différentes. Afin de pouvoir sommer les impacts, toutes les matières premières sont converties en « impact équivalent » d'un minerai-type. Le minerai choisi pour la comparaison est l'antimoine (Sb), qui se trouve le plus souvent à l'état naturel sous forme de sulfure combiné ou non avec d'autres métaux (plomb, cuivre, argent). C'est souvent un sous-produit de la métallurgie du plomb. Plus rarement on le trouve sous forme d'oxyde.

- Potentiel de réchauffement climatique (PRC) : kg CO₂ eq.

Le calcul de cet indicateur repose sur un modèle de caractérisation des émissions dans l'air susceptibles de participer directement au potentiel de réchauffement climatique global. Les valeurs de PRC sont calculées par rapport à une molécule de référence, le CO₂.

- Potentiel de dégradation de la couche d'ozone (PDCO) : kg CFC-11 eq.

Le PDCO est calculé par rapport au potentiel de déplétion ozonique des molécules (voir chapitre 1B). Il est exprimé par rapport au trichlorofluorométhane (CFC-11).

- Potentiel d'oxydation photochimique (POPC) : kg C₂H₂ eq.

Le POPC est calculé par rapport à la molécule de référence qui est l'éthylène.

- Potentiel de toxicité pour l'Homme (PTH), potentiel d'écotoxicité aquatique (eau douce) (PECA1), potentiel d'écotoxicité aquatique (marine) (PECA2), potentiel d'écotoxicité terrestre (PECT) : kg 1,4-DB eq.

Les impacts liés à la toxicité des substances sont calculés en fonction leur concentration létale (CL₅₀) qui sont ensuite converties en potentiel de toxicité exprimé en kilogramme de 1,4-dichlorobenzène équivalent.

- Potentiel d'eutrophication (PE) : kg PO₄³⁻ eq.

Le PE représente les dommages causés majoritairement par les substances azotées et phosphorées. Cet indicateur est exprimé en kilogramme de phosphates équivalents.

- Potentiel d'acidification (PA) : kg SO₂ eq.

Le pouvoir d'acidification des substances est calculé par rapport à un kilogramme de SO₂, d'où l'unité de l'indicateur qui le kg SO₂ eq.

- Utilisation des terres (UT) : m².a

L'exploitation des terres est exprimée en surface utilisée sur l'année, soit m².a.

H) Processus issus de ecoinvent v3.01

1,2-dichloroéthane	Ethylene dichloride production, rer
Acétone	Acetone production, liquid, RER
Acide oléique	Fatty acids, from vegetarian oil, at plant,RER
Acide phosphorique	Phosphoric acid production, dihydrate process, MA
Acide sulfurique	Sulfuric acid production, GLO
Azote	Nitrogen, liquid, at plant,RER
Benzène	Benzene production, RER
Camion	Transport, lorry 7.5-16t, euro3,rer
Chaleur	Heat, natural gas, at industrial furnace >100kw,RER U
Chaleur (sciures de bois)	Heat, wood pellets, at furnace 50kw,CH
Charbon	Charcoal, at plant,GLO
Chlorure de calcium	Calcium chloride, cacl2, at plant,RER
Dichlorométhane	Dichloromethane production, RER
Ethylène	Ethylene production, RER
Ethylbène	Ethyl benzene, at plant,RER
Eau	Water, cooling, unspecified natural origin,m3
Eau distillée	Water, deionised, at plant,CH
Electricité	Electricity, medium voltage, production FR, at grid,FR
Epichlorhydrine	Epichlorohydrin, from hypochlorination of allyl chloride, at plant,RER
Ethane	Ethane production, GLO
Ethanol	Ethanol production from rye, RER
Ethylène glycol	Ethylene glycol production, RER
Hydroxyde de sodium	Sodium hydroxide (50% naoh), production mix,RER Mass
N-propanol	1-propanol production, rer
Oxyde d'éthylène	Ethylene oxide production, RER
Oxyde de propylène	Propylene oxide production, liquid, RER
Papeterie	Pulp plant,RER,I U
Persulfate de sodium	Sodium persulfate production, GLO
Rondins de bois de conifères écorcés	Sawlog and veneer log, softwood, debarked, measured as solid wood {RER} debarking, softwood, in forest
Sorbitol	Polyols, at plant,RER
Styrène	Styrene, at plant,RER
Sulfate de magnésium	Magnesium sulphate, at plant,RER
Toluène	Toluene, liquid, at plant,RER
Train	Transport, freight, rail,rer
Usine	Chemical plant, organics,RER
Vapeur	Steam, for chemical processes, at plant,RER

RÉFÉRENCES

- [1] D. H. Meadows, J. Randers, D. L. Meadows, W. W. Behrens III, *The Limits to Growth*, New York: Universe Books, **1972**.
- [2] *ISO 14001:2004 - Systèmes de Management Environnemental - Exigences et Lignes Directrices Pour Son Utilisation*, Organisation Internationale De Normalisation ISO, Genève, **2004**.
- [3] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, **1998**.
- [4] CEFIC, *The European chemical industry in worldwide perspective - Facts and Figures*, **2012**
- [5] *ISO 14040:2006 – Environmental Management – Life Cycle Assessment – Principles and Framework*, Organisation Internationale De Normalisation ISO, Genève, **2006**.
- [6] *ISO 14044:2006 - Environmental Management – Life Cycle Assessment – Requirements and Guidelines*, Organisation Internationale De Normalisation ISO, Genève, **2006**.
- [7] R. J. R. Jim C. Philp, *Trends Biotechnol.* **2013**, 31.
- [8] A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. A. Eckert, W. J. J. Frederick, J. P. Hallett, D. J. Leak, C. L. Liotta, et al., *Science* **2006**, 311, 484–489.
- [9] M. C. Monte, E. Fuente, A. Blanco, C. Negro, *Waste Manag.* **2009**, 29, 293–308.
- [10] A. Blanco, C. Negro, C. Monte, E. Fuente, J. Tijero, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 414–420.
- [11] A. Demirbaş, *Energy Convers. Manag.* **2002**, 43, 877–884.
- [12] K. Niemelä, T. Tamminen, T. Ohra-aho, in *14th Int. Symp. Wood Fibre Pulping Chem. Durb. South Afr.*, **2007**, 25–28.
- [13] C. Courtois, *Fuite toxique dans une papeterie proche du bassin d'Arcachon*, **2012**.
- [14] L. Mignaux, A. Bouissou, *Plan de Réduction et de Valorisation Des Déchets, Pilier de L'économie Circulaire 2014-2020*, Ministère De L'Écologie, Du Développement Durable Et De L'énergie, **2014**.
- [15] H. Deleuze, C. Forgacz, M. Birot, *Matériau Microcellulaire Interconnecte a Base de Lignine Industrielle et Son Procédé de Préparation*, **2013**, EP2760923A2.
- [16] K. Ishizaki, S. Komarneni, M. Nanko, *Porous Materials: Process Technology and Applications*, Springer Science & Business Media, **2013**.
- [17] T. J. Mays, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, 160, 57–62.
- [18] P. Trambouze, J.-P. Euzen, *Réacteurs chimiques (Les)*, Editions OPHRYS, **2002**.
- [19] J.-F. Daïan, *Equilibre et Transferts En Milieux Poreux*, **2012**.
- [20] T.-H. Vu, *Caractérisation de La Phase Solide et Transferts de Gaz Dans Les Milieux Poreux Insaturés: étude Expérimentale et Modélisation Appliquées à La Diffusion de L'hydrogène*

Dans Les Matériaux Cimentaires, Université de Toulouse, **2009**.

- [21] S. Lowell, J. E. Shields, *Powder Surface Area and Porosity*, Springer Science & Business Media, **1991**.
- [22] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- [23] G. Fagerlund, *Matér. Constr.* **1973**, *6*, 239–245.
- [24] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361–1403.
- [25] M. M. Dubinin, in *Prog. Surf. Membr. Sci.* (Eds.: D.A. Cadenhead, J.F. Danielli, M.D. Rosenberg), Elsevier, **1975**, 1–70.
- [26] M. M. Dubinin, in *Mol. Sieves II*, American Chemical Society, **1977**, 1–15.
- [27] B. C. Lippens, J. H. de Boer, *J. Catal.* **1965**, *4*, 319–323.
- [28] P. J. M. Carrott, K. S. W. Sing, *J. Chromatogr. A* **1987**, *406*, 139–144.
- [29] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, *Tech. Ing. Anal. Caractér.* **2003**, *2*, 1–24.
- [30] K. Saleh, P. Guigon, *Characterisation et Analyse des Poudres*, Ed. Techniques Ingénieur.
- [31] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373–380.
- [32] J.-F. Daïan, *Porométrie Au Mercure - Le Modèle XDQ*, Laboratoire D'étude Des Transferts En Hydrologie Et Environnement, **2007**.
- [33] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1739–1758.
- [34] M. S. Silverstein, N. R. Cameron, M. A. Hillmyer, *Porous Polymers -*, John Wiley & Sons, **2011**.
- [35] L. Zhao, M. Yosef, M. Steinhart, P. Göring, H. Hofmeister, U. Gösele, S. Schlecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 311–315.
- [36] K. Yoshida, K. Toyoura, K. Matsunaga, A. Nakahira, H. Kurata, Y. H. Ikuhara, Y. Sasaki, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1-5.
- [37] S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta, *Handbook of Zeolite Science and Technology*, CRC Press, **2003**.
- [38] H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, et al., *Science* **2010**, *329*, 424–428.
- [39] J. A. Mason, M. Veenstra, J. R. Long, *Chem Sci* **2014**, *5*, 32–51.
- [40] P. M. Budd, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, *Chem. Commun.* **2004**, 230–231.

- [41] J. R. Holst, A. Trewin, A. I. Cooper, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 915–920.
- [42] N. B. McKeown, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10588–10597.
- [43] V. A. Davankov, M. P. Tsyurupa, *React. Polym.* **1990**, *13*, 27–42.
- [44] J.-H. Ahn, J.-E. Jang, C.-G. Oh, S.-K. Ihm, J. Cortez, D. C. Sherrington, *Macromolecules* **2006**, *39*, 627–632.
- [45] X. Zhang, S. Shen, L. Fan, *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 7621–7629.
- [46] P. M. Budd, B. Ghanem, K. Msayib, N. B. McKeown, C. Tattershall, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2721–2726.
- [47] B. C. Pan, Y. Xiong, Q. Su, A. M. Li, J. L. Chen, Q. X. Zhang, *Chemosphere* **2003**, *51*, 953–962.
- [48] N. Fontanals, P. A. G. Cormack, D. C. Sherrington, *J. Chromatogr. A* **2008**, *1215*, 21–29.
- [49] Y. Sun, J. Chen, A. Li, F. Liu, Q. Zhang, *React. Funct. Polym.* **2005**, *64*, 63–73.
- [50] S. N. Sidorov, L. M. Bronstein, V. A. Davankov, M. P. Tsyurupa, S. P. Solodovnikov, P. M. Valetsky, E. A. Wilder, R. J. Spontak, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3210–3215.
- [51] E. Sulman, V. Doluda, S. Dzwigaj, E. Marceau, L. Kustov, O. Tkachenko, A. Bykov, V. Matveeva, M. Sulman, N. Lakina, *J. Mol. Catal. Chem.* **2007**, *278*, 112–119.
- [52] N. B. McKeown, P. M. Budd, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 675–683.
- [53] B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411–1456.
- [54] J.-Y. Lee, C. D. Wood, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, A. I. Cooper, *Chem. Commun.* **2006**, 2670–2672.
- [55] N. B. McKeown, P. M. Budd, D. Book, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 995–1002.
- [56] A. W. C. van den Berg, C. O. Areán, *Chem. Commun.* **2008**, 668–681.
- [57] C. D. Wood, B. Tan, A. Trewin, F. Su, M. J. Rosseinsky, D. Bradshaw, Y. Sun, L. Zhou, A. I. Cooper, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1916–1921.
- [58] Y. Mai, A. Eisenberg, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5969.
- [59] J. Jang, J. Bae, *Chem. Commun.* **2005**, 1200–1202.
- [60] N. Garti, *Self-Assembled Supramolecular Architectures: Lyotropic Liquid Crystals*, John Wiley & Sons, **2012**.
- [61] S. A. Jenekhe, X. L. Chen, *Science* **1999**, *283*, 372–375.
- [62] Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, L. Cheng, D. Feng, Z. Wu, Z. Chen, Y. Wan, A. Stein, et al., *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4447–4464.

- [63] S. Valkama, A. Nykänen, H. Kosonen, R. Ramani, F. Tuomisto, P. Engelhardt, G. ten Brinke, O. Ikkala, J. Ruokolainen, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 183–190.
- [64] N. J. Manjooran, G. R. Pickrell, *J. Mater. Process. Technol.* **2005**, *168*, 225–229.
- [65] F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 34–48.
- [66] D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3959–4015.
- [67] Y. S. Nam, T. G. Park, *J. Biomed. Mater. Res.* **1999**, *47*, 8–17.
- [68] T. Rohr, S. Knaus, H. Gruber, D. C. Sherrington, *Macromolecules* **2002**, *35*, 97–105.
- [69] Y. S. Nam, J. J. Yoon, T. G. Park, *J. Biomed. Mater. Res.* **2000**, *53*, 1–7.
- [70] J. J. Yoon, T. G. Park, *J. Biomed. Mater. Res.* **2001**, *55*, 401–408.
- [71] A. Salerno, M. Oliviero, E. Di Maio, S. Iannace, P. A. Netti, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 3335–3342.
- [72] K. Taki, *Chem. Eng. Sci.* **2008**, *63*, 3643–3653.
- [73] L. Singh, V. Kumar, B. D. Ratner, *Biomaterials* **2004**, *25*, 2611–2617.
- [74] X. H. Zhu, L. Y. Lee, J. S. H. Jackson, Y. W. Tong, C.-H. Wang, *Biotechnol. Bioeng.* **2008**, *100*, 998–1009.
- [75] A. M. López-Periago, A. Vega, P. Subra, A. Argemí, J. Saurina, C. A. García-González, C. Domingo, *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 1939–1947.
- [76] K. A. Arora, A. J. Lesser, T. J. McCarthy, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4614–4620.
- [77] W. Zhai, H. Wang, J. Yu, J. Dong, J. He, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2008**, *46*, 1641–1651.
- [78] O. D. Velev, A. M. Lenhoff, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2000**, *5*, 56–63.
- [79] Z. Lei, Y. Xiao, L. Dang, S. Bai, L. An, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *109*, 109–117.
- [80] Y. Liang, F. Liang, D. Wu, Z. Li, F. Xu, R. Fu, *Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP* **2011**, *13*, 8852–8856.
- [81] B. Mattiasson, A. Kumar, I. Y. Galeaev, *Macroporous Polymers: Production Properties and Biotechnological/Biomedical Applications*, CRC Press, **2009**.
- [82] E. S. R. Gopal, *Principles of Emulsion Formation, Emulsion Science*, P. Sherman, Academic Press, London; New York, **1968**.
- [83] M. Klapper, S. Nenov, R. Haschick, K. Müller, K. Müllen, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1190–1201.
- [84] A. T. Florence, D. Whitehill, *Int. J. Pharm.* **1982**, *11*, 277–308.

- [85] P. Kumar, K. L. Mittal, *Handbook of Microemulsion Science and Technology*, CRC Press, **1999**.
- [86] J. L. Bishop, M. F. Wulfinghoff, H. Bennett, *Practical Emulsions, Volume 1, Materials and Equipment*, Chemical Publishing Company, New York, **1968**.
- [87] C. Forgacz, *Elaboration de Matériaux Poreux à Partir de Sous-Produits de La Biomasse Par Polymérisation D'émulsions Concentrées*, Université de Bordeaux, **2011**.
- [88] R. J. Farn, Ed. , *Chemistry and Technology of Surfactants*, Wiley-Blackwell, Oxford ; Ames, Iowa, **2006**.
- [89] E. Ruckenstein, *Langmuir* **1996**, *12*, 6351–6353.
- [90] W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1949**, *1*, 311–326.
- [91] J. T. Davies, in *GasLiquid Liq. Interface Proc. Int. Congr. Surf. Act.*, London, **1957**, 426–438.
- [92] G. G. Stokes, *Trans. Camb. Philos. Soc.* **1845**, 287.
- [93] T. F. Tadros, *Emulsion Formation and Stability*, John Wiley & Sons, **2013**.
- [94] P. Becher, *Emulsions: Theory and Practice*, R. E. Krieger Pub. Co., **1977**.
- [95] N. R. Cameron, D. C. Sherrington, in *Biopolym. Liq. Cryst. Polym. Phase Emuls.*, Springer, **1996**, 163–214.
- [96] K. J. Lissant, B. W. Peace, S. H. Wu, K. G. Mayhan, *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, *47*, 416–423.
- [97] S. Różańska, J. Różański, M. Ochowiak, P. T. Mitkowski, *Braz. J. Chem. Eng.* **2014**, *31*, 47–55.
- [98] K. Lissant, *J. Colloid Interface Sci.* **1966**, *22*, 462–468.
- [99] K. J. Lissant, B. W. Peace, S. H. Wu, K. G. Mayhan, *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, *47*, 416–423.
- [100] K. J. Lissant, K. G. Mayhan, *J. Colloid Interface Sci.* **1973**, *42*, 201–208.
- [101] H. M. Princen, *J. Colloid Interface Sci.* **1979**, *71*, 55–66.
- [102] Kenneth J. Lissant, *Emulsions and Emulsion Technology, Part I (volume 6 in Surfactant Science Series)*, New York, **1974**.
- [103] J.-M. Aubry, R. Anton, J.-L. Salager, *Tech. Ing.* **2001**, *Génie des Procédés J2*, 1–20.
- [104] I. Mira, N. Zambrano, E. Tyrode, L. Márquez, A. A. Peña, A. Pizzino, J.-L. Salager, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 57–61.
- [105] O. Sonnevile-Aubrun, D. Babayan, D. Bordeaux, P. Lindner, G. Rata, B. Cabane, *Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP* **2009**, *11*, 101–110.

- [106] Jean-Louis Salager, in *Pharm. Emuls. Suspens.*, CRC Press, **2000**, 73–125.
- [107] D. J. Smith, T. A. Lane, *Biomater. Artif. Cells Immobil. Biotechnol. Off. J. Int. Soc. Artif. Cells Immobil. Biotechnol.* **1992**, *20*, 1045–1049.
- [108] C. Solans, J. Esquena, N. Azemar, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8*, 156–163.
- [109] D. J. McClements, *Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques, Second Edition*, CRC Press, **2004**.
- [110] M. Chappat, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **1994**, *91*, 57–77.
- [111] D. Barby, Z. Haq, *Matières Polymères Poreuses Réticulées à Basse Densité et Leur Production*, **1982**, EP0060138 A1.
- [112] J. M. Williams, D. A. Wroblewski, *Langmuir* **1988**, *4*, 656–662.
- [113] A. Menner, A. Bismarck, *Macromol. Symp.* **2006**, *242*, 19–24.
- [114] W. R. J. Even, D. P. Gregory, *MRS Bull.* **1994**, *19*, 29–33.
- [115] P. Hainey, I. M. Huxham, B. Rowatt, D. C. Sherrington, L. Tetley, *Macromolecules* **1991**, *24*, 117–121.
- [116] A. S. Hayward, N. Sano, S. A. Przyborski, N. R. Cameron, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1844–1849.
- [117] P. A. Lovell, M. S. El-Aasser, Eds., *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, Wiley, New York, **1997**.
- [118] F. Boué, G. Jannink, *J. Phys. Colloq.* **1978**, *39*, C2–183.
- [119] D. David, M. S. Silverstein, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2009**, *47*, 5806–5814.
- [120] Elmes Alfred Roy, Hammond Kevin, Sherrington David Colin, *Porous Material And Its Preparation*, **1994**, EP 289238.
- [121] H. Deleuze, R. Faivre, V. Herroquez, *Chem. Commun.* **2002**, 2822–2823.
- [122] S. Kovačič, P. Krajnc, C. Slugovc, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7504–7506.
- [123] S. Kovačič, K. Jeřábek, P. Krajnc, C. Slugovc, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 325–328.
- [124] P. Krajnc, D. Štefanec, I. Pulko, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1289–1293.
- [125] S. Kovačič, D. Štefanec, P. Krajnc, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8056–8060.
- [126] J.-Y. Lee, B. Tan, A. I. Cooper, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1955–1961.
- [127] S. Kovačič, K. Jeřábek, P. Krajnc, *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 2151–2158.
- [128] A. Szczurek, A. Martinez de Yuso, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard, *Mater. Des.* **2015**, *79*, 115–126.

- [129] J. M. Williams, *Langmuir* **1988**, *4*, 44–49.
- [130] C. D. Hendricks, *Method for Foam Encapsulating Laser Targets*, **1977**, US4034032 A.
- [131] C. T. Laurencin, M. A. Attawia, H. E. Elgendy, K. M. Herbert, *Bone* **1996**, *19*, S93–S99.
- [132] W. Busby, N. R. Cameron, C. A. B. Jahoda, *Biomacromolecules* **2001**, *2*, 154–164.
- [133] M. W. Hayman, K. H. Smith, N. R. Cameron, S. A. Przyborski, *J. Biochem. Biophys. Methods* **2005**, *62*, 231–240.
- [134] R. S. Moglia, J. L. Holm, N. A. Sears, C. J. Wilson, D. M. Harrison, E. Cosgriff-Hernandez, *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 3621–3628.
- [135] R. J. Wakeman, Z. G. Bhumgara, G. Akay, *Chem. Eng. J.* **1998**, *70*, 133–141.
- [136] M. Ottens, G. Leene, A. A. C. M. Beenackers, N. Cameron, D. C. Sherrington, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 259–266.
- [137] A. Mercier, H. Deleuze, B. Maillard, O. Mondain-Monval, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 33–36.
- [138] I. Pulko, J. Wall, P. Krajnc, N. R. Cameron, *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16*, 2350–2354.
- [139] R. Katakya, N. Cameron, T. Marder, C. Zhao, *PolyHIPE Materials for Advancing the Capabilities of Electrochemical Sensors: A Feasibility Study*, University of Durham, **2003**.
- [140] C. Zhao, E. Danish, N. R. Cameron, R. Katakya, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2446–2453.
- [141] Z. Bhumgara, *Filtr. Sep.* **1995**, *32*, 245–251.
- [142] P. Krajnc, N. Leber, D. Štefanec, S. Kontrec, A. Podgornik, *J. Chromatogr. A* **2005**, *1065*, 69–73.
- [143] I. Pulko, V. Smrekar, A. Podgornik, P. Krajnc, *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 2396–2401.
- [144] D. F. Shriver, M. P. W. Atkins, *Chimie inorganique*, De Boeck Supérieur, **2001**.
- [145] H. O. Pierson, in *Handb. Carbon Graph. Diam. Fuller.* (Ed.: H.O. Pierson), William Andrew Publishing, Oxford, **1993**, 244–277.
- [146] H. O. Pierson, in *Handb. Carbon Graph. Diam. Fuller.* (Ed.: H.O. Pierson), William Andrew Publishing, Oxford, **1993**, 43–69.
- [147] H. O. Pierson, in *Handb. Carbon Graph. Diam. Fuller.* (Ed.: H.O. Pierson), William Andrew Publishing, Oxford, **1993**, 356–373.
- [148] S. Yellampalli, Ed. , *Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications*, InTech, **2011**.
- [149] S. R. P. Silva, *Properties of Amorphous Carbon*, IET, **2003**.
- [150] G. D. L. Y. Lifshitz, *Diam. Relat. Mater.* **1997**, 687–693.

- [151] F. Piazza, D. Grambole, D. Schneider, C. Casiraghi, A. C. Ferrari, J. Robertson, *Diam. Relat. Mater.* **2005**, *14*, 994–999.
- [152] D. Dasgupta, F. Demichelis, A. Tagliaferro, *Philos. Mag. Part B* **1991**, *63*, 1255–1266.
- [153] “Computational Physics Group at the Department of Physics at the Technion,” Site internet de Technion [en ligne]. <http://phycomp.technion.ac.il/~anastasy/otchet/highprev.html> (consulté le 31/05/2015)
- [154] K. Kinoshita, C. Daniel, J. O. Besenhard, in *Handb. Battery Mater.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**, 269–284.
- [155] W. N. R. W. Isahak, M. W. M. Hisham, M. A. Yarmo, *J. Chem.* **2012**, *2013*, 1-6.
- [156] I. C. Lewis, L. S. Singer, *The Carbonization of Aromatic Hydrocarbons*, Cleveland, Ohio, US.
- [157] Z. Hu, E. F. Vansant, *Carbon* **1995**, *33*, 1293–1300.
- [158] H. Marsh, D. S. Yan, T. M. O’Grady, A. Wennerberg, *Carbon* **1984**, *22*, 603–611.
- [159] Z. Hu, E. F. Vansant, *Microporous Mater.* **1995**, *3*, 603–612.
- [160] Z. Hu, M. P. Srinivasan, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27*, 11–18.
- [161] P. Ehrburger, A. Addoun, F. Addoun, J.-B. Donnet, *Fuel* **1986**, *65*, 1447–1449.
- [162] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, *Carbon* **1992**, *30*, 1111–1118.
- [163] G. Duman, Y. Onal, C. Okutucu, S. Onenc, J. Yanik, *Energy Fuels* **2009**, *23*, 2197–2204.
- [164] H. Marsh, D. Crawford, *Carbon* **1982**, *20*, 419–426.
- [165] A. Elmouwahidi, Z. Zapata-Benabithé, F. Carrasco-Marín, C. Moreno-Castilla, *Bioresour. Technol.* **2012**, *111*, 185–190.
- [166] B. Xu, Y. Chen, G. Wei, G. Cao, H. Zhang, Y. Yang, *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *124*, 504–509.
- [167] J. Gamby, P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque, M. Chesneau, *J. Power Sources* **2001**, *101*, 109–116.
- [168] J. Li, N. Kobayashi, Y. Hu, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2008**, *47*, 118–127.
- [169] G. H. Oh, C. R. Park, *Fuel* **2002**, *81*, 327–336.
- [170] H. Jüntgen, *Fuel* **1986**, *65*, 1436–1446.
- [171] V. Hernández-Montoya, J. Garca-Servin, J. Ivn, in *Lignocellul. Precursors Used Synth. Act. Carbon - Charact. Tech. Appl. Wastewater Treat.* (Ed.: V. Hernández Montoya), InTech, **2012**.
- [172] A. Stein, Z. Wang, M. A. Fierke, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 265–293.

- [173] D. Wang, N. L. Smith, P. M. Budd, *Polym. Int.* **2005**, *54*, 297–303.
- [174] S. A. Al-Muhtaseb, J. A. Ritter, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 101–114.
- [175] M. Liu, L. Gan, F. Zhao, H. Xu, X. Fan, C. Tian, X. Wang, Z. Xu, Z. Hao, L. Chen, *Carbon* **2007**, *45*, 2710–2712.
- [176] A. F. Gross, A. P. Nowak, *Langmuir* **2010**, *26*, 11378–11383.
- [177] N. Thongprachan, T. Yamamoto, J. Chaichanawong, T. Ohmori, A. Endo, *Adsorption* **2011**, *17*, 205–210.
- [178] N. Cohen, M. S. Silverstein, *Polymer* **2011**, *52*, 282–287.
- [179] C. L. Burket, R. Rajagopalan, A. P. Marencic, K. Dronvajjala, H. C. Foley, *Carbon* **2006**, *44*, 2957–2963.
- [180] S. Vílchez, L. A. Pérez-Carrillo, J. Miras, C. Solans, J. Esquena, *Langmuir* **2012**, *28*, 7614–7621.
- [181] Scharfegger Michaela, Fuchsbichler Bernd, Koller Stefan, Slugovc Christian, Kovacic Sebastijan, *Method for Producing a Porous Carbon Material and Porous Carbon Material Which Can Be Produced by the Process*, **2013**, EP2669260A1.
- [182] N. Brun, L. Edembe, S. Gounel, N. Mano, M. M. Titirici, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 701–710.
- [183] M. M. Alam, J. Miras, L. A. Pérez-Carrillo, S. Vílchez, C. Solans, T. Imae, M. Ujihara, J. Esquena, *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *182*, 102–108.
- [184] A. Szczurek, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard, *Carbon* **2014**, *74*, 352–362.
- [185] P. Bajpai, *Black Liquor Gasification, Summary and Conclusions from the IEA Bioenergy ExCo54 Workshop*, Elsevier, **2014**.
- [186] Stigsson, L., Tampa, Florida, **1998**, 663–674.
- [187] J.-C. Guibet, *Carburants et moteurs. Tome 1*, Publications De L'Institut Français Du Pétrole, **1997**.
- [188] Maria Åström, Måns Collin, Ingvar Landälv, Rikard Gebart, Jan-Erik Kignell, *Gasification of Black Liquor, Popular Scientific Summary of the BLG II-Program 2007 - 2010*, ETC, **2007**.
- [189] V. Padilla, V. Alayón, Arsenio, J. Garcia, *Rev. Téc. Fac. Ing. Univ. Zulia* **2007**, 479–484.
- [190] O. J. Rojas, J. Bullon, F. Ysambertt, A. Forgiarini, J.-L. Salager, D. S. Argyropoulos, *ACS Symp. Ser.* **2007**, *954*, 182–199.
- [191] P. K. Bhattacharya, V. Parthiban, D. Kunzru, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1986**, *25*, 420–426.
- [192] V. Sricharoenchaikul, A. L. Hicks, W. J. Frederick, *Bioresour. Technol.* **2001**, *77*, 131–138.

- [193] Suhas, P. J. M. Carrott, M. M. L. Ribeiro Carrott, *Bioresour. Technol.* **2007**, 98, 2301–2312.
- [194] C. M. Fierro, J. Górka, J. A. Zazo, J. J. Rodriguez, J. Ludwinowicz, M. Jaroniec, *Carbon* **2013**, 62, 233–239.
- [195] J. Zhang, L. Yu, Z. Wang, Y. Tian, Y. Qu, Y. Wang, J. Li, H. Liu, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2011**, 86, 1177–1183.
- [196] Y. Runchang, Z. Shutian, *Chin. J. Environ. Sci.* **1991**, 12, 42–46.
- [197] X.-Y. Zhao, J.-P. Cao, K. Morishita, J. Ozaki, T. Takarada, *Energy Fuels* **2010**, 24, 1889–1893.
- [198] V. I. Vernadsky, M. A. S. McMenamin, *The Biosphere*, Springer Science & Business Media, **1998**.
- [199] SETAC-Europe, *Int. J. Life Cycle Assess.* **1999**, 4, 167–174.
- [200] J. Dewulf, L. Benini, L. Mancini, S. Sala, G. A. Blengini, F. Ardente, M. Recchioni, J. Maes, R. Pant, D. Pennington, *Environ. Sci. Technol.* **2015**, 49, 5310–5317.
- [201] B. Kline, *First Along the River: A Brief History of the U.S. Environmental Movement*, Rowman & Littlefield Publishers, **2011**.
- [202] J.-M. Lorach, E. de Quatrebarbes, *Guide du territoire durable : L'Agenda 21 territorial pour les collectivités locales et leurs partenaires*, Village Mondial, Paris, **2003**.
- [203] S. Baker, *Politics of Sustainable Development*, Routledge, **2012**.
- [204] P. A. Weiss, *Renewable Resources: A Report to the Committee on Natural Resources of the National Academy of Sciences-National Research Council*, National Academies, **1962**.
- [205] E. Campos-López, *Renewable Resources a Systematic Approach*, Elsevier, **2013**.
- [206] H. J. Barnett, C. Morse, *Scarcity and Growth: The Economics of Natural Resource Availability*, Routledge, **2013**.
- [207] Organisation de Coopération et de Développement Économiques (OCDE), **2001**.
- [208] G. Borrini-Feyerabend, M. T. Farvar, J.-C. Nguinguiri, V. Ndangang, *La gestion participative des ressources naturelles: organisation, négociation et apprentissage par l'action*, Kasperek Verlag, Heidelberg (Allemagne), **2000**.
- [209] V. Morel, *Dév. Durable Territ. Économie Géographie Polit. Droit Sociol.* **2008**, 63.
- [210] J. T. Houghton, *The Global Climate*, CUP Archive, **1985**.
- [211] H. L. Treut, J.-M. Jancovici, *L'effet de serre: Allons-nous changer le climat ?*, Editions Flammarion, **2011**.
- [212] K. Emery, *Reference Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5*, American Society For Testing And Materials (ASTM) Terrestrial Reference Spectra For Photovoltaic Performance Evaluation, **1976**.

- [213] Site internet du Barrett Bellamy Climate [en ligne].
<http://www.barrettbellamyclimate.com/page15.htm> (consulté le 27/05/2015)
- [214] Core Writing Team, R.K. Pachauri, L.A. Meyer, *IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, IPCC, Geneva, Switzerland, **2014**.
- [215] P. Manins, P. Holper, R. Suppiah, R. Allan, K. Walsh, P. Fraser, T. Beer, *Atmosphere Theme Report - Part 4: Stratospheric Ozone*, Department Of The Environment And Heritage, Australia, **2001**.
- [216] P. Rousseaux, T. Apostol, P. L. Goff, *Valeur environnementale de l'énergie*, PPUR Presses Polytechniques, **2000**.
- [217] X. Tang, S. Madronich, T. Wallington, D. Calamari, *J. Photochem. Photobiol. B* **1998**, *46*, 83–95.
- [218] US Environmental Protection Agency, “The Process of Ozone Depletion,” Site internet de l'Agence américaine de protection de l'environnement [en ligne].
<http://www.epa.gov/ozone/science/process.html> (consulté le 05/05/2015)
- [219] J. S. Daniel, G. J. M. Velders, A. R. Douglass, P. M. D. Foster, D. A. Hauglustaine, I. S. A. Isaken, L. J. M. Kuijpers, A. McCulloch, T. J. Wallington, in *Sci. Assess. Ozone Deplet. 2006*, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, **2006**, p. 572.
- [220] European Commission - Joint Research Center - Institute for Environment and Sustainability, *International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook - Framework and Requirements for Life Cycle Impact Assessment Models and Indicators. First Edition*, Publications Office Of The European Union, Luxembourg, **2010**.
- [221] Programme des Nations Unies pour l'environnement, *Manuel Du Protocole de Montréal Relatif à Des Substances Qui Appauvrissent La Couche D'ozone*, United Nations Environment Programme (UNEP), Nairobi, **2009**.
- [222] U.S. Environmental Protection Agency, “Class I Ozone-depleting Substances | Science | Ozone Layer Protection | US EPA,” Site internet de l'Agence américaine de protection de l'environnement [en ligne]. www.epa.gov/ozone/science/ods/classone.html (consulté le 05/05/2015)
- [223] R. Heijungs, J. B. Guinée, G. Huppes, R. M. Lankreijer, H. A. Udo de Haes, A. Wegener Sleeswijk, A. M. M. Ansems, P. G. Eggels, R. van Duin, H. P. de Goede, et al., *Environmental Life Cycle Assessment of Products: Guide and Backgrounds (Part 1)*, CML, Leiden, **1992**.
- [224] C. Seigneur, *La Pollution Photochimique : Les Polluants Gazeux*, Centre D'enseignement Et De Recherche En Environnement Atmosphérique (CEREA), **2015**.
- [225] M. E. Jenkin, G. D. Hayman, *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 1275–1293.
- [226] D. Davis, *Environ. Health Perspect.* **2002**, *110*, 734–735.
- [227] L. Černíkovský, B. Krejčí, J. Targa, P. Kurfürst, O. Havel, *Air Pollution by Ozone across Europe during Summer 2013 - Overview of Exceedances of EC Ozone Threshold Values:*

April-September 2013., Luxembourg, **2014**.

- [228] M. Kampa, E. Castanas, *Environ. Pollut.* **2008**, *151*, 362–367.
- [229] M. Laaidi, K. Laaidi, J.-P. Besancenot, *Environ. Risques Santé* **2002**, *1*, 42–9.
- [230] *Directive 1999/45/CE Du Parlement Européen et Du Conseil Du 31 Mai 1999 Concernant Le Rapprochement Des Dispositions Législatives, Réglementaires et Administratives Des États Membres Relatives à La Classification, à L'emballage et à L'étiquetage Des Préparations Dangereuses*, Journal Officiel De La Communauté Européenne N° L 200, **1999**.
- [231] A. A. Ansari, S. S. Gill, Eds. , *Eutrophication: Causes, Consequences and Control*, Springer Netherlands, Dordrecht, **2014**.
- [232] R. A. Jones, G. F. Lee, *Water Res.* **1982**, *16*, 503–515.
- [233] E. Jeppesen, J. Peder Jensen, M. SØndergaard, T. Lauridsen, F. Landkildehus, *Freshw. Biol.* **2000**, *45*, 201–218.
- [234] Y. Hautier, P. A. Niklaus, A. Hector, *Science* **2009**, *324*, 636–638.
- [235] GHK, *Annexe 5 Environmental Impacts Analysed and Characterisation Factors, Dans " A Study to Examine the Benefits of the End of Life Vehicles Directive and the Costs and Benefits of a Revision of the 2015 Targets for Recycling, Re-Use and Recovery under the ELV Directive,"* **2006**.
- [236] K. A. Hunter, P. S. Liss, V. Surapipith, F. Dentener, R. Duce, M. Kanakidou, N. Kubilay, N. Mahowald, G. Okin, M. Sarin, et al., *Geophys. Res. Lett.* **2011**, *38*, L13602.
- [237] Smith Robert Angus, *Air and Rain : The Beginnings of a Chemical Climatology*, London: Longmans-Green, **1872**.
- [238] S. C. Doney, V. J. Fabry, R. A. Feely, J. A. Kleypas, *Annu. Rev. Mar. Sci.* **2009**, *1*, 169–192.
- [239] L. M. i Canals, C. Bauer, J. Depestele, A. Dubreuil, R. F. Knuchel, G. Gaillard, O. Michelsen, R. Müller-Wenk, B. Rydgren, *Int. J. Life Cycle Assess.* **2006**, *12*, 5–15.
- [240] L. de Baan, R. Alkemade, T. Koellner, *Int. J. Life Cycle Assess.* **2012**, *18*, 1216–1230.
- [241] S. A. Wegener, R. Kleijn, O. M. J. G. Meeusen-van, H. Leneman, H. H. W. J. M. Sengers, H. van Zeijts, J. A. W. A. Reus, C. voor M. Leiden, *Application of LCA to Agricultural Products*, Centre Of Environmental Science, CML, **1996**.
- [242] R. T. Watson, I. R. Noble, B. Bolin, N. H. Ravindranath, D. J. Verardo, D. J. Dokken, **2000**, 388.
- [243] E. Viala, *Irrig. Drain. Syst.* **2008**, *22*, 127–129.
- [244] L. S. Pereira, I. Cordery, I. Iacovides, *Coping with Water Scarcity: Addressing the Challenges*, Springer Science & Business Media, **2009**.

- [245] A.-M. Boulay, C. Bulle, J.-B. Bayart, L. Deschênes, M. Margni, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 8948–8957.
- [246] J. Selby, *Third World Q.* **2005**, *26*, 329–349.
- [247] P. J. Ashton, *AMBIO J. Hum. Environ.* **2002**, *31*, 236–242.
- [248] S. Lonergan, in *Confl. Environ.* (Ed.: N.P. Gleditsch), Springer Netherlands, **1997**, 375–384.
- [249] A. Kounina, M. Margni, J.-B. Bayart, A.-M. Boulay, M. Berger, C. Bulle, R. Frischknecht, A. Koehler, L. M. i Canals, M. Motoshita, et al., *Int. J. Life Cycle Assess.* **2012**, *18*, 707–721.
- [250] M. Núñez, S. Pfister, M. Vargas, A. Antón, *Int. J. Life Cycle Assess.* **2014**, *20*, 128–138.
- [251] M. M. Aldaya, A. K. Chapagain, A. Y. Hoekstra, M. M. Mekonnen, *The Water Footprint Assessment Manual: Setting the Global Standard*, Routledge, **2012**.
- [252] A. Koehler, *Int. J. Life Cycle Assess.* **2008**, *13*, 451–455.
- [253] *ISO 14062:2002. Management Environnemental -Intégration Des Aspects Environnementaux Dans La Conception et Le Développement de Produit*, Organisation Internationale De Normalisation ISO, Genève, **2002**.
- [254] H. Baumann, F. Boons, A. Bragd, *J. Clean. Prod.* **2002**, *10*, 409–425.
- [255] J.-L. Menet, I. C. Gruescu, *L'éco-conception dans le bâtiment: en 37 fiches-outils*, Dunod, **2014**.
- [256] J-B. Puyou, Parc Des Expositions de Niort-Noron, **2009**.
- [257] M. Wackernagel, *Ecological Footprint and Appropriated Carrying Capacity: A Tool for Planning toward Sustainability*, Université de Colombie-Britannique, **1994**.
- [258] M. Wackernagel, W. Rees, *Our Ecological Footprint: Reducing Human Impact on the Earth*, New Society Publishers, **1998**.
- [259] M. G. Patterson, *Energy Policy* **1996**, *24*, 377–390.
- [260] ADEME, *Bilan Carbone: Entreprises-Collectivités-Territoires. Guide Méthodologique*, **2010**.
- [261] F. Schmidt-Bleek, R. Klüting, E. U. von Weizsäcker, *Wieviel Umwelt braucht der Mensch?: MIPS - Das Maß für ökologisches Wirtschaften*, Birkhäuser, Berlin, **1994**.
- [262] Wuppertal Institute for Climate, Environment and Energy, *Material intensity of materials, fuels, transport services, food*, **2014**.
- [263] M. Ritthoff, H. Rohn, C. Liedtke, T. Merten, *Calculating MIPS Resource Productivity of Products and Services*, Wuppertal Institute For Climate, Environment And Energy, Science Centre North Rhine-Westphalia, **2002**.
- [264] “Base IMPACTS ® de l’ADEME, l’Agence de l’Environnement et de la Maîtrise de l’Energie,” Site internet de l’ADEME [en ligne]. <http://www.base-impacts.ademe.fr/>

(consulté le 10/05/2015)

- [265] A. Azapagic, in *Handb. Green Chem. Technol.*, John Wiley & Sons, **2008**, 62–85.
- [266] A. Azapagic, A. Millington, A. Collett, *Chem. Eng. Res. Des.* **2006**, *84*, 439–452.
- [267] M. Herrchen, W. Klein, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1247–1252.
- [268] E. T. H. Vink, K. R. Rábago, D. A. Glassner, P. R. Gruber, *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *80*, 403–419.
- [269] O. Jolliet, M. Saadé, P. Crettaz, *Analyse du cycle de vie: comprendre et réaliser un écobilan*, PPUR Presses Polytechniques, **2005**.
- [270] *Life Cycle Assessment: Principles and Practice - Chapter 3: Life Cycle Inventory*, National Risk Management Research Laboratory, U.S. EPA, **2006**.
- [271] R. Frischknecht, N. Jungbluth, H.-J. Althaus, R. Hischier, G. Doka, R. Dones, T. Heck, S. Hellweg, G. Wernet, T. Nemecek, et al., *Overview and Methodology. Data v2. 0 (2007). Ecoinvent Report No. 1*, Ecoinvent Centre, Swiss Federal Laboratories For Materials Testing And Research (EMPA), Duebendorf (Switzerland), **2007**.
- [272] R. Frischknecht, N. Jungbluth, H.-J. Althaus, G. Doka, R. Dones, T. Heck, S. Hellweg, R. Hischier, T. Nemecek, G. Rebitzer, et al., *Int. J. Life Cycle Assess.* **2005**, *10*, 3–9.
- [273] H. van der Werf, *Agri-BALYSE, une base de données publique d'ACV des produits agricoles français*, Conférence sur "LCA methodology and its application to agricultural and food systems", Saint-Malo, France, **2012**.
- [274] R. Schenck, D. Huizenga, Eds. , San Francisco, USA. ACLCA, Vashon, WA, USA, **2014**, 964–966.
- [275] H.-J. Althaus, M. Chudacoff, R. Hischier, N. Jungbluth, M. Osses, A. Primas, *Life Cycle Inventories of Chemicals. Ecoinvent Report No. 8, v2.0.*, Swiss Center For Life Cycle Inventories, EMPA Dübendorf, **2007**.
- [276] G. Geisler, T. B. Hofstetter, K. Hungerbühler, *Int. J. Life Cycle Assess.* **2004**, *9*, 101–113.
- [277] R. García-Valverde, J. A. Cherni, A. Urbina, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2010**, *18*, 535–558.
- [278] A. Anctil, C. W. Babbitt, R. P. Raffaele, B. J. Landi, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 2353–2359.
- [279] S. Hellweg, U. Fischer, M. Scheringer, K. Hungerbühler, *Green Chem.* **2004**, *6*, 418.
- [280] G. Wernet, S. Papadokostantakis, S. Hellweg, K. Hungerbühler, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1826.
- [281] R. Hischier, S. Hellweg, C. Capello, A. Primas, *Int. J. Life Cycle Assess.* **2004**, *10*, 59–67.
- [282] H. Sugiyama, M. Hirao, R. Mendivil, U. Fischer, K. Hungerbühler, *Process Saf. Environ. Prot.* **2006**, *84*, 63–74.

- [283] J. Reap, F. Roman, S. Duncan, B. Bras, *Int. J. Life Cycle Assess.* **2008**, *13*, 374–388.
- [284] R. Heijungs, J. B. Guinée, Eds. , *Environmental Life Cycle Assessment of Products*, Centre Of Environmental Science, Leiden, **1992**.
- [285] J. B. Guinee, M. Gorree, R. Heijungs, G. Huppes, R. Kleijn, A. de Koning, L. van Oers, A. Wegener Sleeswijk, S. Suh, H. A. Udo de Haes, et al., *Handbook on Life Cycle Assessment. Operational Guide to the ISO Standards. I: LCA in Perspective. Iia: Guide. Iib: Operational Annex. III: Scientific Background.*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2002**.
- [286] H. Wenzel, M. Z. Hauschild, L. Alting, *Environmental Assessment of Products - Volume 1 Methodology, Tools and Case / Springer*, **1997**.
- [287] M. Goedkoop, R. Spriensma, *The Eco-indicator99: A Damage Oriented Method for Life Cycle Impact Assessment: Methodology Report*, **2001**.
- [288] O. Jolliet, M. Margni, R. Charles, S. Humbert, J. Payet, G. Rebitzer, R. Rosenbaum, *Int. J. LCA* **2003**, *10*, 324–330.
- [289] M. Goedkoop, R. Heijungs, M. Huijbregts, A. D. Schryver, J. Struijs, R. van Zelm, *ReCiPe 2008: A Life Cycle Impact Assessment Method Which Comprises Harmonised Category Indicators at the Midpoint and the Endpoint Level. First Edition (revised). Report I: Characterisation*, **2012**.
- [290] J. Bare, *Clean Technol. Environ. Policy* **2011**, *13*, 687–696.
- [291] C. Bulle, S. Humbert, O. Jolliet, M. Margni, R. Rosenbaum, *Mag. Polytech. Montr.* **2012**.
- [292] R. U. Ayres, *Resour. Conserv. Recycl.* **1995**, *14*, 199–223.
- [293] E. G. Hertwich, T. Gibon, E. A. Bouman, A. Arvesen, S. Suh, G. A. Heath, J. D. Bergesen, A. Ramirez, M. I. Vega, L. Shi, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2014**, 6277–6282.
- [294] B. M. Trost, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259–281.
- [295] R. A. Sheldon, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1437–1451.
- [296] R. A. Sheldon, *Green Chem.* **2007**, *9*, 1273–1283.
- [297] T. Hudlicky, D. A. Frey, L. Koroniak, C. D. Claeboe, L. E. B. Jr, *Green Chem.* **1999**, *1*, 57–59.
- [298] D. J. C. Constable, A. D. Curzons, V. L. Cunningham, *Green Chem.* **2002**, *4*, 521–527.
- [299] I. Muñoz Ortiz, *Life Cycle Assessment as a Tool for Green Chemistry: Application to Different Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment*, Université autonome de Barcelone, **2006**.
- [300] Y. Zhang, B. R. Bakshi, E. S. Demessie, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 1724–1730.
- [301] D. Kralisch, D. Ott, D. Gericke, *Green Chem.* **2015**, *17*, 123–145.

- [302] M. Marquevich, G. W. Sonnemann, F. Castells, D. Montané, *Green Chem.* **2002**, *4*, 414–423.
- [303] L. M. Gustafsson, P. Börjesson, *Int. J. Life Cycle Assess.* **2007**, *12*, 151–159.
- [304] S. A. Miller, A. E. Landis, T. L. Theis, R. A. Reich, *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 4143–4149.
- [305] A. Uihlein, S. Ehrenberger, L. Schebek, *J. Clean. Prod.* **2008**, *16*, 1306–1320.
- [306] R. Zah, H. Böni, M. Gauch, R. Hischier, M. Lehmann, P. Wäger, *Ecobilan D'agents énergétiques - Évaluation écologique de Biocarburants: Rapport Final*, Empa, **2007**.
- [307] Z. Song, G. W. Schriver, D. M. Mahoney, L. E. Trapasso, *Preparation of Water-Soluble Cross-Linked Cationic Polymers*, **2000**, WO2000014124 A1.
- [308] W. Xu, C. Guo, S.-W. Rhee, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 3955–3960.
- [309] C. Forgacz, S. Caubet, Y. L. Guer, B. Grassl, K. E. Omari, M. Birot, H. Deleuze, *J. Polym. Environ.* **2013**, *21*, 683–691.
- [310] M. Cardoso, É. D. de Oliveira, M. L. Passos, *Fuel* **2009**, *88*, 756–763.
- [311] C. Forgacz, M. Birot, H. Deleuze, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *129*, 2606–2613.
- [312] N. Poulain, E. Nakache, J.-C. Remigy, *J. Dispers. Sci. Technol.* **1997**, *18*, 489–502.
- [313] H. H. Chen, E. Ruckenstein, *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *145*, 260–269.
- [314] A. Szczurek, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard, *Carbon* **2014**, *74*, 352–362.
- [315] S. Zou, Z. Wei, Y. Hu, Y. Deng, Z. Tong, C. Wang, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 4227–4234.
- [316] T. Schmidts, D. Dobler, C. Nissing, F. Runkel, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *338*, 184–192.
- [317] “Portail de la chimie organique,” [en ligne]. <http://www.organic-chemistry.org/prog/peo/> (consulté le 08/07/2015)
- [318] James Sangster, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18*, 1111–1227.
- [319] J. Sutter, R. Hischier, M. Faist Emmenegger, *Life Cycle Inventories of Petrochemical Solvents. Ecoinvent Report No. 22, v2.0.*, Swiss Center For Life Cycle Inventories, EMPA Dübendorf, **2007**.
- [320] Paschalis Alexandridis, Thierry Nivaggioli, T. Alan Hatton, *Langmuir* **1995**, *11*, 1468–1476.
- [321] R. Frischknecht, N. Jungbluth, H.-J. Althaus, G. Doka, R. Dones, T. Heck, S. Hellweg, R. Hischier, T. Nemecek, G. Rebitzer, et al., *Int. J. Life Cycle Assess.* **2005**, *10*, 3–9.
- [322] M. Del Pilar, *Analysis of the Life Cycle Assessment for the Production of Biodiesel from Castor Oil*, Université de Santander, Colombie, **2009**.

- [323] C. J. Castro Orduz, *Evaluation of the Life Cycle Assessment for the Production of Biodiesel from Castor Oil at Eja Cafetero*, Université de Santander, Colombie, **2009**.
- [324] E. A. Weiss, *Castor, Sesame and Safflower*, Barnes & Noble, New York, **1971**.
- [325] Unidad de Planeación Minero Energética, *Informe Mensual de Variables de Generación Y Del Mercado Eléctrico Colombiano - Enero de 2014*, **2014**.
- [326] Joint Research Center, *Production of pulp, paper and board*, Best Available Techniques (BAT) **2013**.
- [327] H. Tran, E. K. Vakkilainen, *Tappi J.* **2008**, 1–8.
- [328] L. Luo, E. van der Voet, G. Huppes, H. A. U. de Haes, *Int. J. Life Cycle Assess.* **2009**, *14*, 529–539.
- [329] K. Schaefer, D. Jalbert, M. Kong, *World Pulp Monthly-Analysis and Forecasts of the International Pulp Market*, RISI, **2015**.
- [330] L. Oriol, T. Meinzel, D. Pescia, F. Lehmann, *Comparaison Des Prix de L'électricité En France et En Allemagne*, Les Cahiers De La Direction Générale Trésor, **2013**.
- [331] D. Y. C. Leung, Y. Guo, *Fuel Process. Technol.* **2006**, *87*, 883–890.
- [332] D. Dutt, *Cellul. Chem. Technol.* **2013**, *47*, 783–792.
- [333] A. Van Heiningen, *Pulp Pap. Can.* **2006**, *107*, 38–43.
- [334] Smurfit Kappa Cellulose du Pin, **2013**.
- [335] D. Aitken, C. Bulboa, A. Godoy-Faundez, J. L. Turrion-Gomez, B. Antizar-Ladislao, *J. Clean. Prod.* **2014**, *75*, 45–56.
- [336] A. D. La Rosa, G. Recca, J. Summerscales, A. Latteri, G. Cozzo, G. Cicala, *J. Clean. Prod.* **2014**, *74*, 135–144.
- [337] M. A. J. Huijbregts, G. Norris, R. Bretz, A. Ciroth, B. Maurice, B. von Bahr, B. Weidema, A. S. H. de Beaufort, *Int. J. Life Cycle Assess.* **2001**, *6*, 127–132.
- [338] B. P. Weidema, M. S. Wesnæs, *J. Clean. Prod.* **1996**, *4*, 167–174.
- [339] Y. Leroy, *Développement D'une Méthodologie de Fiabilisation Des Prises de Décisions Environnementales Dans Le Cadre D'analyses de Cycle de Vie Basée Sur L'analyse et La Gestion Des Incertitudes Sur Les Données D'inventaires*, Arts et Métiers ParisTech, **2009**.
- [340] *Management Environnemental - Analyse Du Cycle de Vie - Exemples Illustrant L'application de l'ISO 14044 à La Définition de L'objectif*, Norme FD ISO/TR 14049:2012, AFNOR, **2012**.
- [341] F. Ardente, M. Cellura, *J. Ind. Ecol.* **2012**, *16*, 387–398.
- [342] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements, Second Edition*, Butterworth-Heinemann, Oxford ; Boston, **1997**.

- [343] N. Wiberg, A. F. Holleman, E. Wiberg, *Inorganic Chemistry*, Academic Press, San Diego : Berlin ; New York, **2001**.
- [344] P. Schreck, *Environ. Geol.* **1998**, *35*, 66–72.
- [345] M. Kijima, T. Hirukawa, F. Hanawa, T. Hata, *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 6279–6285.
- [346] J. Cao, G. Xiao, X. Xu, D. Shen, B. Jin, *Fuel Process. Technol.* **2013**, *106*, 41–47.
- [347] Y. Gao, Q. Yue, B. Gao, Y. Sun, W. Wang, Q. Li, Y. Wang, *Chem. Eng. J.* **2013**, *217*, 345–353.
- [348] K. Fu, Q. Yue, B. Gao, Y. Sun, L. Zhu, *Chem. Eng. J.* **2013**, *228*, 1074–1082.
- [349] R. S. Rohella, N. Sahoo, S. C. Paul, S. Choudhury, V. Chakravorty, *Thermochim. Acta* **1996**, *287*, 131–138.
- [350] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Can?ado, A. Jorio, R. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1276.
- [351] L. L. Ban, D. Crawford, H. Marsh, *J. Appl. Crystallogr.* **1975**, *8*, 415–420.
- [352] D. Lichtman, J. H. Craig Jr., V. Sailer, M. Drinkwine, *Appl. Surf. Sci.* **1981**, *7*, 325–331.
- [353] J. A. Onwudili, P. T. Williams, *Green Chem.* **2010**, *12*, 2214–2224.
- [354] A. Harabor, P. Rotaru, N. A. Harabor, *Phys. AUC* **2013**, *23*, 79–88.
- [355] P. Qiu, B. Yang, C. Yi, S. Qi, *Catal. Lett.* **2010**, *137*, 232–238.
- [356] A. Menner, K. Haibach, R. Powell, A. Bismarck, *Polymer* **2006**, *47*, 7628–7635.
- [357] N. Cohen, D. C. Samoocha, D. David, M. S. Silverstein, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2013**, *51*, 4369–4377.
- [358] H. Karimian, M. R. Moghbeli, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127*, 804–811.
- [359] N. Cohen, D. C. Samoocha, D. David, M. S. Silverstein, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2013**, *51*, 4369–4377.
- [360] P. J. M. Carrott, Suhas, M. M. L. R. Carrott, C. I. Guerrero, L. A. Delgado, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008**, *82*, 264–271.
- [361] M. Gourdon, L. Olausson, L. Vamling, *Tappi J.* **2011**, *10*, 17–24.
- [362] M. P. Tsyurupa, V. A. Davankov, *React. Funct. Polym.* **2006**, *66*, 768–779.
- [363] B. D. Zdravkov, J. J. Čermák, M. Šefara, J. Janků, *Cent. Eur. J. Chem.* **2007**, *5*, 385–395.
- [364] M. P. Deshpande, *Production of Divinylbenzene*, The Maharaja Sayajirao University Of Baroda, India, **2012**.

- [365] R. A. Meyers, *Handbook of Petrochemicals Production Processes*, McGraw-Hill Education, New York, **2005**.
- [366] G. J. Stockburger, *Process for Preparing Sorbitan Esters*, **1981**, US 4297290 A.
- [367] F. Feher, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Georg Bauer, Academic Press, New York, **1963**.
- [368] *Polystyrene - General Purpose (GPPS) and High Impact (HIPS)*, PlasticsEurope, Brussels, **2008**.
- [369] *Cradle-to-Gate Life Cycle Inventory of Nine Plastic Resins and Four Polyurethane Precursors - Revised Final Appendices*, Franklin Associates, A Division Of Eastern Research Group, Inc., Prairie Village, Etats-Unis, **2011**.
- [370] U.S. Environmental Protection Agency, *Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Ethylene Dichloride*, Office Of Air Quality, **1984**.
- [371] GIEC, in *Lignes Directrices 2006 GIEC Pour Inventaire Natx. Gaz À Eff. Serre*, Eggleston H.S., Buendia L., Miwa K., Ngara T. Et Tanabe K., Japon, **2006**.
- [372] M. S. Halper, J. C. Ellenbogen, *MITRE Corp. McLean Va. USA* **2006**, 1–34.
- [373] H. Gualous, R. Gallay, A. Berthon, *Rev. Lélectricité Lélectronique* **2004**, 83–90.
- [374] A. Chagnes, J. Swiatowska, *Lithium Process Chemistry: Resources, Extraction, Batteries, and Recycling*, Elsevier, **2015**.
- [375] J.-C. Lassègues, *Tech. Ing. Accumulateurs Dénergie* **2001**, base documentaire : TIB243DUO.
- [376] M. Toupin, D. Bélanger, I. R. Hill, D. Quinn, *J. Power Sources* **2005**, 140, 203–210.
- [377] R. Nandhini, P. A. Mini, B. Avinash, S. V. Nair, K. R. V. Subramanian, *Mater. Lett.* **2012**, 87, 165–168.
- [378] M. Endo, T. Maeda, T. Takeda, Y. J. Kim, K. Koshiba, H. Hara, M. S. Dresselhaus, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, 910–914.
- [379] Y. J. Kim, Y. Horie, S. Ozaki, Y. Matsuzawa, H. Suezaki, C. Kim, N. Miyashita, M. Endo, *Carbon* **2004**, 42, 1491–1500.
- [380] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 845–854.
- [381] C. Merlet, Modélisation de l'adsorption des ions dans les carbones nanoporeux, phdthesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, **2013**.
- [382] M. Deschamps, E. Gilbert, P. Azais, E. Raymundo-Piñero, M. R. Ammar, P. Simon, D. Massiot, F. Béguin, *Nat. Mater.* **2013**, 12, 351–358.
- [383] D. Jiang, Z. Jin, D. Henderson, J. Wu, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, 1727–1731.
- [384] L. L. Zhang, X. S. Zhao, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2520–2531.

- [385] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 797–828.
- [386] J. Biener, M. Stadermann, M. Suss, M. A. Worsley, M. M. Biener, K. A. Rose, T. F. Baumann, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 656.
- [387] O. Barbieri, M. Hahn, A. Herzog, R. Kötz, *Carbon* **2005**, *43*, 1303–1310.
- [388] L. WANG, M. Toyoda, M. Inagaki, *New Carbon Mater.* **2008**, *23*, 111–115.
- [389] J. Gamby, P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque, M. Chesneau, *J. Power Sources* **2001**, *101*, 109–116.
- [390] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P. L. Taberna, *Science* **2006**, *313*, 1760–1763.
- [391] D. B. Robinson, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 3748–3756.
- [392] Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, L. Zhang, *Int. J. Hydrog. Energy* **2009**, *34*, 4889–4899.
- [393] X. W. Huang, Z. W. Xie, *Synth. Met. - Synth. Met.* **2003**, *135*, 235–236.
- [394] E. Raymundo-Piñero, F. Leroux, F. Béguin, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1877–1882.
- [395] V. Subramanian, C. Luo, A. M. Stephan, K. S. Nahm, S. Thomas, B. Wei, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7527–7531.
- [396] X. Li, W. Xing, S. Zhuo, J. Zhou, F. Li, S.-Z. Qiao, G.-Q. Lu, *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 1118–1123.
- [397] C. Ramasamy, J. P. del Vel, M. Anderson, *J. Solid State Electrochem.* **2014**, *18*, 2217–2223.
- [398] E. Redondo, J. Carretero-González, E. Goikolea, J. Ségolini, R. Mysyk, *Electrochimica Acta* **2015**, *160*, 178–184.
- [399] M. Inagaki, H. Konno, O. Tanaike, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 7880–7903.
- [400] C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu, B. Z. Jang, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4863–4868.
- [401] S. R. C. Vivekchand, C. S. Rout, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *J. Chem. Sci.* **2008**, *120*, 9–13.
- [402] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Ruoff, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3498–3502.
- [403] Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, A. Velamakanni, R. D. Piner, R. S. Ruoff, *Carbon* **2010**, *48*, 2118–2122.
- [404] Q. Wu, Y. Sun, H. Bai, G. Shi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 11193–11198.
- [405] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3906–3924.

- [406] C. N. R. Rao, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, M. Nath, *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 78–105.
- [407] C. Liu, F. Li, L.-P. Ma, H.-M. Cheng, *Adv. Mater. Deerfield Beach Fla* **2010**, *22*, 28–62.
- [408] C. Du, J. Yeh, N. Pan, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 350.
- [409] D. N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, T. Hiraoka, Y. Hayamizu, Y. Kakudate, O. Tanaike, H. Hatori, M. Yumura, S. Iijima, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 987–994.
- [410] W. Lu, L. Qu, K. Henry, L. Dai, *J. Power Sources* **2009**, *189*, 1270–1277.
- [411] R. Reit, J. Nguyen, W. J. Ready, *Electrochimica Acta* **2013**, *91*, 96–100.
- [412] T. Bordjiba, M. Mohamedi, L. H. Dao, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 815–819.
- [413] C. Zheng, W. Qian, F. Wei, *Mater. Sci. Eng. B* **2012**, *177*, 1138–1143.
- [414] A. B. Fuertes, F. Pico, J. M. Rojo, *J. Power Sources* **2004**, *133*, 329–336.
- [415] C. O. Ania, V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, J. B. Parra, F. Béguin, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1828–1836.
- [416] H. Yamada, H. Nakamura, F. Nakahara, I. Moriguchi, T. Kudo, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 227–233.
- [417] J. Jin, S. Tanaka, Y. Egashira, N. Nishiyama, *Carbon* **2010**, *48*, 1985–1989.
- [418] N. Brun, S. R. S. Prabaharan, C. Surcin, M. Morcrette, H. Deleuze, M. Birot, O. Babot, M.-F. Achard, R. Backov, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 1408–1421.
- [419] M. Sevilla, A. B. Fuertes, *Carbon* **2013**, *56*, 155–166.
- [420] W. Gu, G. Yushin, *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* **2014**, *3*, 424–473.
- [421] R. Saliger, U. Fischer, C. Herta, J. Fricke, *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, *225*, 81–85.
- [422] B. Fang, Y. Z. Wei, K. Maruyama, M. Kumagai, *J. Appl. Electrochem.* **2005**, *35*, 229–233.
- [423] N. Liu, J. Shen, D. Liu, *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *167*, 176–181.
- [424] M. Ue, M. Takeda, A. Toriumi, A. Kominato, R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, 499–502.
- [425] A. Lewandowski, L. Mejnartowicz, *Hereditas* **1994**, *120*, 281–282.
- [426] A. Lewandowski, M. Galiński, *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 281–286.

Application de l'analyse du cycle de vie lors de la conception de matériaux poreux à partir de la biomasse

Résumé :

La liqueur noire est produite en grande quantité dans les papeteries, en co-produit de la pâte à papier. Issue de la transformation du bois, elle représente une source importante de biopolymères non concurrentielle à l'industrie alimentaire. Par dispersion d'une phase organique dans la liqueur noire, des émulsions concentrées et stables ont été obtenues. Parmi les phases dispersées envisagées, l'huile de ricin et le 1,2-dichloroéthane ont été les plus adaptées. Par polymérisation de ces émulsions concentrées, la liqueur noire a permis d'obtenir des matériaux poreux appelés polyECs. L'analyse du cycle de vie a été appliquée tout au long de la préparation des polyECs et a montré que l'utilisation du 1,2-dichloroéthane, en tant que phase dispersée, serait moins néfaste pour l'environnement que l'utilisation de l'huile de ricin. Après pyrolyse, la matrice polymère des polyECs est devenue carbonée pour donner des carbones poreux, les carboECs. Grâce à leur structure microporeuse et mésoporeuse, ces carboECs biosourcés présentent un intérêt pour le stockage d'énergie, notamment les supercondensateurs. Des essais préliminaires ont montré que les performances électrochimiques des carboECs étaient comparables à la littérature. De par le choix d'un co-produit issu de la biomasse comme matière première, l'élaboration des carboECs de liqueur noire s'inscrit dans une démarche d'éco-conception. Afin de vérifier cette démarche, les carboECs issus de liqueur noire ont été comparés à des carboECs issus de poly(styrène-co-divinylbenzène), par l'analyse du cycle de vie. Cette étude comparative a montré que le procédé basé sur la liqueur noire aurait un profil écologique plus avantageux que le procédé dit pétrochimique.

Mots clés : liqueur noire, matériaux poreux, éco-conception

Life cycle assessment approach for the eco-design of bio-based porous materials

Abstract :

Black liquor is a by-product of paper pulp production and is daily produced in large quantities. Non-competitive to the food industry, this wood-based by-product is an important source of

biopolymers. Black-liquor based concentrated and stable emulsions were obtained by dispersing an organic phase into black liquor. Among the considered dispersed phases, castor oil and ethylene dichloride were the most suited. Similar materials were prepared by polymerising the concentrated emulsions containing those dispersed phases. The obtained porous monoliths, called polyECs, were compared by life cycle assessment. The results showed that using ethylene dichloride as the dispersed phase was more beneficial for the environment than using castor oil. Through pyrolysis, the polymeric matrix of the polyECs was processed into carbon to produce carboECs. The bio-based porous carbons presented a microporous and a mesoporous structure that is of interest for energy storage, in particularly supercapacitors. The exploratory tests showed that the carboECs efficiency as supercapacitors were similar to what found in literature. The choice of black liquor as the main raw material was made through an eco-design approach. To comfort that approach, the black-liquor-based carboECs were compared to a poly(styrene-co-divinylbenzene)-based carboECs using life cycle assessment. This study showed that using black liquor instead of styrene/divinylbenzene is beneficial.

Keywords : black liquor, porous material, eco-design

Unité de recherche

Institut des Sciences Moléculaires, UMR 5255, 351 cours de la libération, 33405
Talence Cedex