



**HAL**  
open science

## Elaboration et caractérisation de matériaux composites

Ketty Bilba

► **To cite this version:**

Ketty Bilba. Elaboration et caractérisation de matériaux composites. Sciences de l'Homme et Société. Université des Antilles et de la Guyane, 2006. tel-02159522

**HAL Id: tel-02159522**

**<https://shs.hal.science/tel-02159522>**

Submitted on 18 Jun 2019

**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.



**UNIVERSITÉ DES ANTILLES ET DE LA GUYANE**

**HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES**

*Soutenu le : 25 avril 2006*

**Sujet :**

**ELABORATION et CARACTERISATION  
de MATERIAUX COMPOSITES**

Par

**Ketty BILBA**

**Composition du jury**

**Rapporteurs :**

- CASTELLAN Yves-Alain, PR, Université Bordeaux I
- MANAUD Jean-Pierre, IGR, ICMCB/CNRS Bordeaux
- LEPETITCORPS Yann, PR, Université Bordeaux I

**Examineurs :**

- MORAVIE Rosemarie, PR, Université des Antilles et de la Guyane
- OUENSANGA Alex, PR, Université des Antilles et de la Guyane
- SOBOYEJO Winston Oluwolé, PR, Princeton University

Ce travail sur l'élaboration et la caractérisation de matériaux composites a débuté dès la préparation de ma thèse à l'Université Bordeaux I. Il s'est ensuite poursuivi à l'Université des Antilles et de la Guyane (UAG) après mon recrutement en tant que Maître de Conférences en 1993.

La première partie de cette étude a été réalisée au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS. Il s'agissait de la "Conception d'interphases pour de nouveaux matériaux composites à matrice base titane renforcée par des filaments de carbure de silicium".

Dès mon intégration à l'UAG, mes activités au sein du Groupe de Recherche sur les Energies Renouvelables (GRER, EA 924) ont tourné autour des biomatériaux et des matériaux composites pour l'habitat. L'accent a été mis sur l'étude des composites à partir de 1997 et actuellement je travaille sur ce thème dans le groupe COVACHIMM - Chimie des Matériaux, Connaissance et Valorisation - EA 3592. Cette activité sur les matériaux composites à base de ciment a été initiée suite à mon intégration au sein de l'équipe de recherche. La thématique principale était alors la valorisation de la matière végétale locale; la réalisation de ciments renforcés par cette matière végétale locale était une voie à explorer pour la valorisation. En effet dans nos régions où la production d'énergie électrique est onéreuse, l'obtention d'un matériau de construction isolant ayant conservé des propriétés mécaniques et de durabilité nécessaires dans les Caraïbes, où les risques naturels sont omniprésents (séismes, cyclones), serait un atout certain. La mise en œuvre de ce travail m'a conduit à collaborer avec d'autres groupes de recherche ou organismes, tels que le Groupe de Technologie des Surfaces et Interfaces (GTSI, EA 2432), le Groupe de Recherche sur les Energies Renouvelables (GRER, EA 924), le Lycée de Rivière des Pères, les Ciments Antillais - Groupe LAFARGE, le programme pluri-formations Centre Commun de Caractérisation des Matériaux des Antilles (C3MAG) de l'UFR Sciences Exactes et Naturelles...

Ce mémoire comprend un curriculum vitæ présentant entre autres mes activités d'enseignement, de recherche et autres responsabilités collectives, une liste des publications et communications, un bilan des activités de recherche des années précédentes ainsi qu'un résumé des objectifs de recherche pour les années à venir.

# SOMMAIRE

<b>CURRICULUM VITÆ</b>	5
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	18
<b>CHAPITRE I.</b>	
<b>MATERIAUX COMPOSITES SiC/Ti POUR DES APPLICATIONS STRUCTURALES DANS L’AERONAUTIQUE</b>	
I.1 Introduction	23
I.2 Bibliographie de l'interaction fibre matrice (F/M) – Hypothèses pour la conception de nouveaux composites	24
I.2.1 Interaction SiC/Ti	24
I.2.2 Techniques d'investigation	25
I.2.3 Comment réduire l'interaction F/M ?	26
I.3 Interphases et composites	30
I.3.1 Interphase monocouche sur substrat cylindrique de SiC	31
I.3.2 Interphase bicouche sur substrat plan de SiC	32
I.3.3 Interphase bicouche dans les composites fibreux SiC/Ti	33
I.4 Conclusions	34
Références bibliographiques	36
<b>CHAPITRE II.</b>	
<b>MATERIAUX COMPOSITES POUR L’HABITAT – COMPOSITE FIBRES VEGETALES/CIMENT (CFVC)</b>	
II.1 Introduction	39
II.2 Etude bibliographique	42
II.2.1 Un peu d’histoire	43
II.2.2 Fibres végétales	44
II.2.2.1 Constituants principaux	44
II.2.2.2 Constituants principaux et traitement thermique	46
II.2.2.3 Fibres végétales: morphologie, composition et traitement thermique	48
II.2.2.4 Fibres végétales et dégradation chimique	54
II.2.2.5 Fibres végétales et caractéristiques physiques	57
II.2.3 Matrice cimentaire	58
II.2.4 Matériaux composites CFVC	62
II.2.4.1 Elaboration et caractérisation des CFVC	63

II.2.4.2 Zone d'interaction fibre/matrice	68
II.2.4.3 Problèmes des CFVC	68
II.3 Matières premières de notre étude	71
II.3.1 Fibres végétales	72
II.3.1.1 Description des précurseurs lignocellulosiques	73
II.3.1.2 Matériel et méthodologie	76
II.3.1.3 Composition chimique	79
II.3.1.3.1 Composition botanique	79
II.3.1.3.2 Composition élémentaire	84
II.3.1.4 Morphologie, texture, dimensions et traitement	87
II.3.1.4.1 Morphologie, texture et traitement	87
II.3.1.4.2 Dimensions et traitement	92
II.3.1.5 Evolution structurale et pyrolyse	95
II.3.2 Matrices cimentaires	101
II.4 CFVC de notre étude	103
II.4.1 Matériel et méthodologie	104
II.4.1.1 Hydratation des composites	104
II.4.1.2 Propriétés thermiques des composites	104
II.4.1.3 Propriétés mécaniques des composites	107
II.4.2 Hydratation des CFVC	108
II.4.2.1 Influence de la teneur en fibre	108
II.4.2.2 Influence de la teneur en eau	113
II.4.2.3 Influence de la température de pyrolyse	114
II.4.2.4 Influence de la composition chimique des fibres	116
II.4.3 Propriétés thermiques des CFVC de notre étude	121
II.4.3.1 Influence du vieillissement du composite	121
II.4.3.2 Influence du traitement des fibres	122
II.4.4 Propriétés mécaniques des CFVC	124
II.4.5 Conclusions	126
Références bibliographiques	128
<b>CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES</b>	<b>133</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>137</b>
ANNEXE 1. Constituants chimiques des fibres végétales	138
ANNEXE 2. Pulpes et industrie du papier	140
ANNEXE 3. Méthodes utilisées pour la détermination des teneurs massiques en constituants principaux (extractibles, cellulose, hémicellulose, lignine)	144

# **CURRICULUM VITÆ**

## Etat civil

### **Ketty BILBA**

Maître de Conférences en Chimie (32 <sup>ème</sup> section)	Née le 12 Avril 1967 à Pointe à Pitre (Guadeloupe, France)
UFR Sciences Exactes et Naturelles	Union libre, 1 enfant
COVACHIMM-EA 3592	8 lotissement Pélissier
BP 250	Route de Fonds Thézan
97157 Pointe à Pitre	97180 Sainte-Anne
Téléphone: 0590 93 87 09	Téléphone: 0690 59 60 46
Télécopie: 0590 93 87 87	kbilba@univ-ag.fr

## Formation universitaire

Janvier 1993	Doctorat en Sciences des Matériaux (Bordeaux) préparé au Laboratoire de Chimie du Solide (CNRS Bordeaux)
1989	DEA Sciences des Matériaux (Bordeaux)
1988	Maîtrise de Chimie-Physique (Bordeaux)
1987	Licence de Chimie-Physique (Bordeaux)
1986	DEUG Physique-Chimie (Guadeloupe)
1984	Baccalauréat série D (Guadeloupe)

## Fonctions et emplois

Juin 2001	Maître de Conférences classe normale
1997-2001	Contrat pédagogique sans prime pédagogique
Janvier 2000	Maître de Conférences 1 <sup>ère</sup> classe
1993-1995	Maître de Conférences stagiaire
1992	Chercheur sous contrat ADERA (5 mois)
1990-1992	Vacataire de l'enseignement supérieur (Université de Bordeaux I)

1988	Technicien chimiste sous contrat à EDF Jarry Sud-Guadeloupe (6 semaines)
1987	Technicien chimiste sous contrat à EDF Jarry Sud-Guadeloupe (6 semaines)

## Responsabilités et activités collectives

### Pédagogiques

- Membres de l'équipe pédagogique du DEUG Sciences de la Matière (SM) depuis 1993
- Responsable adjoint du DEUG SM de 1997 à 2001
- Responsable du DEUG SM depuis 2002
- Membre de la commission pédagogique de l'UFR Sciences Exactes et Naturelles depuis 2002
- Responsable du tutorat d'accompagnement disciplinaire et encadrant de tuteurs de 1997 à 2001
- Responsable de la formation continue d'enseignants du secondaire, par le biais de la Mission Académique pour la Formation des Personnels de l'Education Nationale (MAFPEN), DEUG MAFPEN de 1996 à 1999
- Encadrement d'un moniteur de 3<sup>ème</sup> cycle dans ses tâches d'enseignement de 1996 à 1999
- Coordonnateur des enseignements de Chimie au sein de la Licence pluridisciplinaire Maths-Sciences depuis 2002
- Président de jury du DEUG SM et du baccalauréat depuis 1996
- Responsable de divers modules en DEUG SM, DEUG Sciences de la Vie (SV), Licence de Chimie
- Participation à l'organisation des journées d'information des lycéens et de la semaine d'accueil des étudiants de 1<sup>ère</sup> année dès 1997
- Membre de la commission de spécialistes de Physique 28-37-62<sup>èmes</sup> sections en 1996 et 1997
- Membre de la commission de spécialistes mixte (ad-hoc) Kourou en 2000 pour le recrutement d'un Maître de Conférences en Chimie à l'Institut Universitaire de Technologie de l'UAG localisé en Guyane à Kourou



- Représentant de l'UAG et participant au colloque "Mettre les savoirs en culture – La culture générale dans les formations universitaires" en Mai 2003 à la Sorbonne
- Membre de la commission de spécialistes de Chimie 31-32<sup>èmes</sup> sections de 1998 à 2003; puis des 31-32-33<sup>èmes</sup> sections de 2004 à 2006
- Rapporteur de la commission mixte de l'Institut Universitaire pour la Formation des Maîtres (IUFM) en 2004
- Membre du jury académique du professorat des écoles (PE2) en 2005 et 2006

### **Administratives**

- Membre du conseil de faculté de 1994 à 1998
- Responsable adjoint du département de Chimie de 1997 à 1998
- Membre du Conseil d'Administration de l'UAG de 1997 à 2001
- Membre de la commission disciplinaire de l'UAG de 1997 à 2001
- Membre de la commission d'examen de la régularité et de conformité des fiches de service des enseignants-chercheurs et vacataires de l'UAG de 1997 à 2001
- Directrice du Service Commun Universitaire d'Information, d'Orientation et d'aide à l'Insertion Professionnelle des étudiants (SCUIO-IP) au 1<sup>er</sup> septembre 2005

### **Scientifiques**

- Rapporteur pour la revue "Cement and Concrete Composites"
- Vulgarisation scientifique en direction des lycéens (Semaine de la Science), des moins jeunes par le biais de la "Journée de l'environnement" des Ciments Antillais-Groupe LAFARGE, visites du laboratoire COVACHIMM par les élèves du secondaire
- Participation à l'Université Européenne de Juillet de l'UAG en 2004 "Composites et matériaux naturels"
- Encadrant de stages obligatoires et facultatifs d'étudiants de 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> cycles dès 1997
- Membre de l'association internationale d'experts, NOCMAT, travaillant sur la thématique des matériaux non conventionnels pour la construction

## **Domaines de recherche**

- Conception, réalisation et caractérisation de matériaux composites à matrice métallique et céramique
- Développement de nouveaux procédés d'élaboration
- Valorisation de sous-produits agricoles et agro-industriels
- Caractérisation physico-chimique (morphologie, microstructure et composition)
- Corrélations microstructure/propriétés, composition/propriétés

## **Publications**

- 7 articles dans des revues spécialisées à comité de lecture
- 7 articles dans des Actes de conférences
- 2 publications en cours d'évaluation
- 12 communications dans des congrès internationaux et nationaux
- 3 communications invitées

## **Relation contractuelle**

- Co-responsable scientifique du programme de recherche "Composites Fibres Végétales Ciment (CFVC)" (Opération A32-08, Document unique de Programmation-Contrat de Plan Etat Région (DOCUP-CPER) 2000-2006)
- Co-responsable scientifique du programme de coopération et de partenariat universitaire technique et scientifique France-Amérique latine ECOS-NORD-Colombie "Composites fibres végétales-Ciment", opération allant de 2004 à 2006
- Co-responsable scientifique du programme de coopération universitaire avec le Brésil CAPES-COFECUB "Matériaux et Technologies non conventionnels appliqués à l'Eco-construction et au Génie Civil - MTEGC" en cours d'évaluation
- Programme de coopération internationale CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento) en cours d'évaluation

- Co-responsable scientifique du programme "Valorisation de résidus végétaux par l'élaboration de composites fibres végétales-ciment utilisables dans la conception d'un habitat bio-climatique" en cours d'évaluation par le Ministère de l'Outre-Mer

## Activités d'enseignement

### **Enseignement en 1<sup>er</sup> cycle**

DEUG SM

Cours, TD, TP : Cristallographie (105 HETD), commun DEUG STU

Cours, TD : Introduction à la Chimie des Matériaux (18 HETD)

DEUG SV

Cours, TD, TP : Chimie pour biologistes (31 HETD)

### **Enseignement en 2<sup>ème</sup> cycle**

Licence de Chimie

Cours, TD : Outils méthodologiques (53 HETD)

Maîtrise de Sciences Physiques

Cours, TD, TP : Chimie du solide (31 HETD)

Maîtrise de Chimie

Travail d'Etude et de Recherche-TER (10 HETD)

### **Formation continue**

Formation DEUG MAFPEN : (20 HETD) en 1996/1997

## Activités de recherche

### **Encadrement de stages obligatoires**

**De courte durée en maîtrise (1 à 2 mois)**

**Irma FRANCOIS-HAUGRIN** - UAG (Maîtrise de Chimie), "Dosage de la matière première organique sur des supports agricoles", soutenance en Juin 1998

**Laéticia CRANE** - UAG (Maîtrise de Chimie), "Analyses d'eaux et de gaz recueillis sur le volcan – Etude, comparaison de différentes méthodes et mise en place de nouvelles – Etude isotopique des éléments traces", soutenance en Juin 1998

**Freddy RINCLA** - UAG (Maîtrise de Chimie), "Le tutorat – Une expérience inédite mettant en évidence les difficultés de nos primo-étudiants", soutenance en Juin 1999

**Vanessa PIERRE-JOSEPH** - UAG (Maîtrise de Chimie), "Le tutorat", soutenance en Juin 2000

**Jules ORANGER** - UAG (Maîtrise de Chimie), "Gestion du parc extérieur de l'entreprise La Seigneurie", soutenance en Juin 2000

**Nathalie LACASCADE** - UAG (Maîtrise de Chimie), "Suivi de quelques forages de la Grande-Terre par chromatographie ionique", soutenance en Juin 2001

**Audrey ADOLPHE** - UAG (Maîtrise de Chimie), "Intervention d'auto-surveillance en assainissement des eaux", soutenance en Juin 2001

**Claude AURORE** - UAG (Maîtrise de Chimie), "Mise au point de la technique analytique sur la DBO5 – Vérification de la limite de détection et de quantification pour la DCO", soutenance en Juin 2002

**Charly POMPILIUS** - UAG (Maîtrise de Chimie), "Mise au point et vérification d'une méthode d'analyse automatique de la dureté des eaux", soutenance en Juin 2002

**Alix TORIBIO** - Université de Montpellier II (Maîtrise de Chimie), "Etude préliminaire de quelques déchets agro-industriels en vue de l'optimisation thermique de l'habitat", soutenance en Juin 2002

**Christelle JEANLYS** - UAG (Maîtrise de Chimie), "Traitement et récupération du combustible usé en vue d'optimiser les rejets aqueux de la centrale", soutenance en Mai 2005

**Virginie TARLET** - UAG (Maîtrise de Chimie), "Etablissement d'un tableau présentant les normes environnementales pour les rejets gazeux et aqueux", soutenance en Mai 2005

#### **De longue durée en DEA/IUP/Ecole d'Ingénieurs (4 à 6 mois)**

**Julie MEFORT** – Université de Rennes (DEA Chimie du Solide et Inorganique moléculaire), "Matériaux composites fibres naturelles/ciment–Approches thermodynamique et thermique", soutenance en Juillet 2003

**Laurence GOBARDHAN** – Université d'Evry (3<sup>ème</sup> année IUP Génie des Matériaux), "Etude des propriétés thermiques des matériaux composites ciment-fibres végétales", soutenance en Juillet 2004

**Florent QUIQUEREZ** – Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux (3<sup>ème</sup> année), "Etude de l'influence de divers traitements sur les caractéristiques physico-chimiques de fibres végétales et de matériaux composites ciment/fibres végétales", soutenance en Septembre 2005

**Jessica DORVILLE** – Institut de Sciences et Technologie / Paris VI (2<sup>ème</sup> année), "Etude dimensionnelle de fibres végétales en vue de leur valorisation comme renfort dans des matériaux composites", soutenance en Septembre 2005

### **Encadrement de stages facultatifs**

#### **De courte durée (3 mois)**

**Audrey GOB** - UAG (Maîtrise de Chimie) Détermination de la composition chimique de fibres végétales et étude de l'influence de la teneur en fibres végétales et de leur traitement sur la prise de matériaux composites à matrice cimentaire", soutenance en Décembre 2005

### **Collaborations universitaires et industrielles**

Les collaborations établies, ou en cours de concrétisation, avec des équipes de chercheurs américains (Université de Princeton), brésiliens (Université de Sao Paulo, Pontificia Universidade Catolica do Rio Janeiro PUC-Rio, Universidade Federale do Paraiba do Brazil UFPB), colombiens (Université del Valle), français (Université de Bordeaux I), me permettent de faire partie du réseau de chercheurs travaillant dans la thématique des CFVC et ainsi d'acquérir une reconnaissance internationale.

De plus dans le cadre du programme Composites Fibres Végétales Ciment-CFVC (A32-08), l'industriel Ciment Antillais - Groupe LAFARGE nous apportera son soutien pour la fourniture de matrices cimentaires nécessaires à l'élaboration des composites ainsi que l'accès aux techniques de caractérisation disponibles dans leur laboratoire en Guadeloupe.

## **Publications et communications**

### **Publications dans des revues à comité de lecture**

1. Investigation of diffusion barrier coatings on SiC monofilaments for use in titanium-based composites.  
K. BILBA ; J-P. MANAUD ; Y. LEPETITCORPS and J-M QUENISSET  
*Materials Sciences and Engineering, A135 (1991), 144.*
2. Microstructural analysis of isothermally exposed Ti/SiC metal matrix composites.  
W. HALL ; J. LIRN ; Y. LEPETITCORPS and K. BILBA  
*Journal of Materials Science, 27 (1992), 3835.*
3. AES AND RBS characterization of titanium silicide bilayers on SiC.  
K. BILBA ; J-P. MANAUD ; J-M QUENISSET and Y. LEPETITCORPS  
*Phys. Stat. Sol. (a) 139 (1993), K39.*
4. Titanium aluminide matrix composites.  
J-M. QUENISSET; K. BILBA; F. DELLAMARTINA and Y. LEPETITCORPS  
*« Les composites à matrice métallique: une synthèse », sous la direction de J. Masouave et A. Thorel - Les presses universitaires du Québec, (1995), 63.*
5. Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation of sugar cane bagasse.  
K. BILBA and A. OUENSANGA  
*Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 38 (1996), 61.*
6. Etude d'un matériau composite ciment/fibre de bagasse de canne à sucre -I Influence des constituants de la fibre de bagasse sur la prise du matériau composite bagasse/ciment.  
M.A. ARSENE, K. BILBA et A. OUENSANGA  
*Revue Composites et Matériaux Avancés (RCMA) 11 n°1-2 (2001), 7.*
7. Sugar cane fiber reinforced cement composites Part I Influence of the botanical components of bagasse on the setting of bagasse/cement composite.  
K. BILBA, M.A. ARSENE and A. OUENSANGA  
*Cement and concrete composites 25 (2003), 91.*
8. Study of banana and coconut fibers – Botanical composition, thermal degradation and textural observations.  
K. BILBA, M.A. ARSENE and A. OUENSANGA  
*Bioressource and Technology, acceptée, à paraître en Décembre 2005.*
9. Tensile strength of vegetable fibers: effect of chemical and thermal treatments.

M.A. ARSENE, A.S. OKWO, K. BILBA, A.B. SOBOYEJO and W.O. SOBOYEJO  
*en cours d'évaluation.*

### **Publications dans des Actes de conférences**

1. Synthetic interfaces designed for SiC reinforced titanium or intermetallic matrices.  
K. BILBA ; J-P. MANAUD ; Y. LEPETITCORPS and J-M QUENISSET  
*« Interfacial phenomena in composites materials » - Butterworth – Heinemann Ed – Verpoes and F. Jones (1991), 191*
2. Conception d'une zone interfaciale au sein de matériaux composites à matrice titane renforcée par des filaments de SiC.  
J-F. FROMENTIN; K. BILBA, J-P. MANAUD; Y. LEPETITCORPS et J-M. QUENISSET  
*Comptes Rendus des neuvièmes journées nationales sur les composites, volume 2, publiés par J-P. FAURE et A. VAUTRIN, Saint-Etienne 22-24 Novembre 1994.*
3. Materials for construction. Comparative study of setting of various cement based composites materials.  
K. BILBA, M-A ARSENE and A. OUENSANGA.  
International Ceramics Congress and 3<sup>rd</sup> Forum on New Materials. - Florence Italy, 14-18 july 2002.
4. First step of valorisation of dictame fiber by elaboration of cementitious composites.  
K. BILBA, M.A. ARSENE and A. OUENSANGA, *1<sup>st</sup> Interamerican conference on non conventional materials and technologies in the Eco-construction and Infrastructure 13<sup>th</sup> – 16<sup>th</sup> november 2003 Joao-Pessoa Brazil . IAC- NOCMAT 2003 Proceedings ISBN 85-98073-02-4*
5. Mechanical behavior of natural fiber reinforced mortar - Alteration by porosity.  
M.A. ARSENE, M. RADONJIC, S. ALLAMEH, K. BILBA, A. OKWO AND W. SOBOYEJO  
*Brazilian conference on non-conventional materials and technologies: Affordable housing and infrastructure - Brasil NOCMAT 29<sup>th</sup>-3<sup>rd</sup> november 2004 - Pirassununga (Brasil) - ISBN 85 98073 04 0*
6. Influence of chemical treatment of vegetable fibers on insulating behavior of vegetable fibers/cement composites.  
K. BILBA, M.A. ARSENE and A. OUENSANGA

*Brazilian conference on non-conventional materials and technologies: Affordable housing and infrastructure - Brasil NOCMAT 29<sup>th</sup>-3<sup>rd</sup> november 2004 - Pirassununga (Brasil) - ISBN 85 98073 04 0*

7. Influence of chemical treatments on tensile strength of fibers from sugar cane bagasse and banana tree trunk.

M.A. ARSENE, K. BILBA, A.S. OKWO, A.B. SOBOYEJO AND W.O. SOBOYEJO

*Brazilian conference on non-conventional materials and technologies: Affordable housing and infrastructure - Brasil NOCMAT 11<sup>th</sup>-15<sup>th</sup> november 2005 - Rio de Janeiro (Brasil) - ISBN 85 98073 05 9*

### **Communications dans des congrès**

1. Valorization of a vegetal fiber: sugar cane bagasse - a building material.

M.A. ARSENE, K. BILBA, J.L. MANSOT and A. OUENSANGA

*Colloque des premières journées franco-caraïbéennes de microscopie 26-29 mai 1997 - Guadeloupe.*

2. Topological characterization of the skeleton of Porites Astreoides using scanning electron microscopy.

K. BILBA, M.A. ARSENE, C. BOUCHON, J.L. MANSOT and A OUENSANGA

*Neuvième congrès de l'Académie des Sciences de la Caraïbe 28-30 mai 1998 - Guadeloupe.*

3. Influence de la constitution chimique d'une fibre végétale: la bagasse sur l'élaboration d'un matériau composite

M.A. ARSENE, K. BILBA, and A. OUENSANGA

*Neuvième congrès de l'Académie des Sciences de la Caraïbe 28-30 mai 1998 - Guadeloupe.*

4. Caractérisation d'un carbonate de calcium par microscopie électronique à balayage.

M.A. ARSENE, K. BILBA, C. BOUCHON et J.L. MANSOT

*Ecole d'été – GALERNE 1998 «De la molécule au solide» - 4-9 Octobre 1998 – La Rochette France.*

5. Différentes voies de synthèse de carbonate de calcium synthétique.

M.A. ARSENE et K. BILBA

*Onzième congrès de l'Académie des Sciences de la Caraïbe 21-24 avril 2000 – La Havane Cuba*

6. Singer la nature : un nouveau défi pour ce «vieux» matériau le carbonate de calcium.



M.A. ARSENE et K. BILBA.

*La recherche s'affiche - 16 Juin 2000* – WTC Jarry Guadeloupe.

7. Elaboration de carbonate de calcium synthétique par voie hydrothermale.

M.A. ARSENE et K. BILBA

*Ecole thématique : Cohésion structurale, ordre et modèles d'organisation – Galerne 2000, 24-29 septembre 2000* – Cap d'Agde France.

8. Materials for construction. Comparative study of setting of various cement based composites matériels.

K. BILBA, M-A ARSENE, A. OUENSANGA.

International Ceramics Congress and 3<sup>rd</sup> Forum on New Materials. - Florence Italy – 14-18 July 2002.

9. First step of valorisation of dictame fiber by elaboration of cementitious composites.

K. BILBA, M.A. ARSENE and A. OUENSANGA, *1<sup>st</sup> Interamerican conference on non conventional materials and technologies in the Eco-construction and Infrastructure 13<sup>th</sup> – 16<sup>th</sup> november 2003 Joao-Pessoa Brazil . IAC- NOCMAT 2003*

10. Composites et matériaux naturels.

M.A. ARSENE, K. BILBA et Y. LEPETITCORPS

*Ecole de Européenne de Juillet de l'UAG : "Les instruments de la Recherche dans la Caraïbe", 1-9 juillet 2004* – Guadeloupe France.

11. Influence of chemical treatment of vegetable fibers on insulating behavior of vegetable fibers/cement composites.

K. BILBA, M.A. ARSENE and A. OUENSANGA

*Brazilian conference on non-conventional materials and technologies: Affordable housing and infrastructure - Brasil NOCMAT 29<sup>th</sup>-3<sup>rd</sup> november 2004 - Pirassununga*

12. Mechanical behaviour of natural fiber reinforced mortar – Alteration by porosity

K. BILBA, M.A. ARSENE and A. OUENSANGA

*Brazilian conference on non-conventional materials and technologies: Affordable housing and infrastructure - Brasil NOCMAT 29<sup>th</sup>-3<sup>rd</sup> november 2004 - Pirassununga*

### Communications invitées

1. La dépollution – Utilisation de charbons actifs.

M.A. ARSENE et K. BILBA

*Journée de l'environnement 22 juin 2001* – Ciment Antillais - Groupe Lafarge - Guadeloupe

2. Les argiles activées potentialités.

A. OUENSANGA, M.A. ARSENE et K. BILBA

*«D'argiles et de Terre-Tè mwen» Exposition interactive de L'IRD, 26 février-16 mars 2002* – Martinique.

3. Composites et matériaux naturels.

K. BILBA, M-A. ARSENE et Y. LEPETITCORPS

*Université Européenne de Juillet de l'UAG, 1-9 juillet 2004* – Guadeloupe.

# **INTRODUCTION GENERALE**

"Le concept du matériau composite (MC) n'a rien d'original car la nature a su tirer profit de l'association de constituants chimiquement différents depuis toujours. Il suffit d'examiner la texture d'une feuille d'arbre. Elle est constituée du parenchyme, la matrice, dans laquelle sont présentes des nervures fibreuses rigides. L'ensemble c'est-à-dire la feuille est parfaitement cohérent" [1].

Dans le domaine des composites modernes, dits fibreux, la difficulté est qu'ils constituent une association de constituants contre nature. Ces constituants sont en évolution permanente sous l'action du milieu dans lequel ils sont placés (température, environnement...). Pour l'heure, il n'existe pas de composites suffisamment intelligents pour anticiper et prendre en compte le changement permanent au sein de ces matériaux [1].

L'idée d'associer des matériaux aux caractéristiques complémentaires au sein d'un même solide appelé composite, avec pour objectif d'obtenir des performances mécaniques meilleures que celles de chaque constituant, a été initialement développée pour des applications aérospatiales. Depuis le champ de ces matériaux s'est étendu à des secteurs d'application de nature différente comme l'industrie aéronautique, l'armement (blindage...), les transports terrestres avec un souci de rentabilité (automobile...), des sports (raquette de tennis...), des matériaux biocompatibles (prothèse articulaires...) ou des moteurs thermiques (turbines...).

Dans les années 1980, le secteur des transports terrestre s'est intéressé aux composites, performants du point de vue mécanique, notamment dans les parties chaudes des moteurs thermiques, mais surtout rentables. Parallèlement à ceci, de nombreux travaux sur les mécanismes de réaction aux interfaces étaient réalisés. Ces travaux étaient effectués sur les matériaux modèles tels que les filaments de bore ou de carbure de silicium. Les années 1980-1990 sont les années durant lesquelles les recherches sur les composites à matrice métallique (CMM) ont été les plus intenses.

Des matériaux à hautes performances mécaniques sont constitués par des renforts et une matrice. Les renforts sont généralement sous forme fibreuse, ils sont caractérisés par une rigidité spécifique et/ou une résistance à la rupture spécifique élevées et supportent l'essentiel de l'effort suivant la (ou les) direction(s) de sollicitation. Le rôle de la matrice est de lier les renforts entre eux en leur distribuant la charge appliquée au matériau et de les protéger des

agressions dues au milieu extérieur. On distingue trois groupes de MC selon la nature chimique de la matrice. Chacun d'eux est affecté d'un domaine d'emploi en température différent : (1) les MC à matrice organique ( $T_{\max} = 300^{\circ}\text{C}$ ), (2) les MC à matrice métallique ( $T_{\max} < 1000^{\circ}\text{C}$ ) et les MC à matrice céramique ( $T_{\max} > 1000^{\circ}\text{C}$ ).

La première partie du travail présenté ici s'inscrivait dans le cadre général des recherches poursuivies au Laboratoire de Chimie du Solide (CNRS - Université Bordeaux I). Cela ne concernait que les MC à matrice titane. Les matériaux composites à matrice titane renforcée par des filaments de carbure de silicium, obtenus par dépôt chimique en phase gazeuse (CVD), ont suscité depuis de nombreuses années un grand intérêt lié à leurs applications potentielles dans le domaine de l'aéronautique ou de l'espace. Leur développement restait cependant limité. En effet, dès l'élaboration et également aux températures d'utilisation ( $800-1000^{\circ}\text{C}$ ), il se formait à l'interface fibre/matrice (F/M) une zone de réaction fragile due à des phénomènes de diffusion à l'état solide (silicium, carbone et titane), dont la croissance est aléatoire et désordonnée. Cette zone joue un rôle prépondérant pour les propriétés mécaniques du composite. Il était donc primordial pour obtenir des matériaux à hautes performances thermomécaniques, de maîtriser les phénomènes de diffusion à l'interface F/M et d'en connaître les mécanismes. Dans cette optique, nous nous étions fixés comme objectif de concevoir entre le renfort filamentaire et la matrice une interphase choisie pour ses qualités de stabilité chimique et de tenue mécanique. Cette interphase une fois définie a été utilisée pour revêtir les filaments de carbure de silicium SiC et mise en œuvre dans de nouveaux matériaux. Nous avons choisi d'étudier deux types de barrières de diffusion, une barrière de diffusion réactive et une barrière de diffusion inerte. La barrière de diffusion réactive était constituée de siliciures de titane et la barrière inerte était faite de l'oxyde de zirconium  $\text{ZrO}_2$  ou d'oxyde d'yttrium  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

La deuxième partie du travail relative aux matériaux composites pour la construction a été effectuée à l'UAG en collaboration avec divers groupes de recherche: Groupe de recherche sur les Energies Renouvelables (GRER, EA 924), Connaissance et Valorisation Chimique de la Matière Végétale (COVACHIM, EA 952) et Chimie de matériaux-Connaissance et Valorisation (COVACHIMM, EA 3592). Cette recherche a pour but la réalisation de matériaux isolants pour la construction afin d'économiser l'énergie électrique. De plus ces matériaux étant destinés à être utilisés en zone tropicale, humide et sismique, ils doivent présenter à la fois des qualités mécaniques, des qualités thermiques et de durabilité. Ainsi,

nous avons proposé d'élaborer des matériaux composites fibres végétales/ciment (CFVC). Les préalables à l'élaboration de tels matériaux sont (1) les études structurales et chimiques des fibres végétales sélectionnées, (2) les modélisations des propriétés mécaniques et thermiques à partir des données issues des études structurale et chimique mais également de l'arrangement des fibres au sein des matériaux composites. Une fois élaborés, ils seront testés mécaniquement et thermiquement afin de vérifier la concordance entre les modélisations et les expérimentations. Nous tenterons d'établir une corrélation entre la composition chimique et les propriétés thermiques d'une part et entre la composition chimique et les propriétés mécaniques d'autre part.

Le fil conducteur entre les travaux menés lors de la thèse sur les CMM puis dans le groupe COVACHIMM sur les CFVC est celui de l'élaboration et de la caractérisation de matériaux composites fibreux, en vue de l'amélioration des performances des matrices non renforcées (thermochimique, thermique, mécanique...). C'est ce fil conducteur qui est à l'origine du choix du titre du mémoire. Le renfort fibreux étudié est alors synthétique pour les CMM ou végétal pour les CFVC. La matrice est dans le premier cas métallique (titane) et céramique dans le second (ciment).

# **CHAPITRE I**

## **MATERIAUX COMPOSITES SiC/Ti POUR DES APPLICATIONS STRUCTURALES DANS L'AERONAUTIQUE**

**I.1 Introduction**

**I.2 Bibliographie de l'interaction fibre/matrice (F/M) – Hypothèses pour la  
conception de nouveaux composites**

**I.3 Interphases et composites**

**I.4 Conclusions**

## **I.1 Introduction**

Ce chapitre présente la problématique des matériaux composites pour des applications dans l'aéronautique ainsi que la démarche et les solutions que nous avons proposés pour aller vers un matériau composite plus stable du point de vue thermodynamique et fiable du point de vue mécanique.

Les études menées sur les matériaux composites constitués d'une phase ductile (titane ou alliage de titane) au sein de laquelle des filaments de SiC à haute résistance mécanique sont alignés et répartis régulièrement, ont permis de distinguer les fonctions de la matrice ainsi que celles des fibres, et d'apprécier l'importance des conditions de leur association. De ces dernières dépendent largement les caractéristiques et le comportement des composites lorsqu'ils sont soumis à diverses formes de sollicitations.

Le renfort fibreux a pour but d'améliorer de manière significative les caractéristiques mécaniques de la matrice. En particulier, il permet l'amélioration de la résistance au fluage, la résistance à la rupture aussi bien à la température ambiante qu'à haute température mais aussi la tenue à la fatigue mécanique. Le renfort doit répondre à deux conditions essentielles pouvoir être mis sous forme de radeaux et permettre une élaboration la plus aisée possible du composite.

Pour des applications structurales, une des fonctions essentielles de la matrice est d'assurer le transfert de charge mécanique, appliquée sur le matériau, entre les fibres. Les métaux, plus particulièrement les alliages de titane, sont les mieux adaptés pour une utilisation à moyenne température (600°C). Ils présentent des caractéristiques mécaniques spécifiques élevées. Pour les alliages base titane conventionnels, les éléments d'alliage permettent de stabiliser la phase  $\alpha$  ou  $\beta$  du titane. Le titane est de variété  $\alpha$  au-dessous de 882°C et  $\beta$  au-dessus de cette température. L'addition d'éléments d'alliage peut faire varier la température de transition de phase de l'alliage considéré, ainsi un domaine dans lequel deux phases sont présentes peut exister.

Les travaux reportés sur les composites SiC/Ti font état essentiellement de deux méthodes d'élaboration : la voie semi-liquide et la voie solide. La voie liquide c'est-à-dire la pulvérisation plasma est agressive du fait du choc thermique. Toutes les méthodes d'élaboration par la voie solide reposent sur la déformation plastique du métal à chaud et la



diffusion à l'état solide. La voie solide s'applique spécifiquement aux matrices à point de fusion élevé, elle est plus facile à mettre en œuvre pour les filaments de grand diamètre [2, 3]. Les paramètres d'élaboration par la voie solide pour laquelle nous avons optés (pression, température, durée) conduisent à des phénomènes opposés qu'il convient de maîtriser. En effet, la température doit être la plus basse possible et son temps d'action le plus court possible pour minimiser les dégradations thermo-chimiques. Toutefois, ces deux facteurs doivent être suffisamment importants pour assurer l'adhésion F/M par diffusion à l'état solide. La valeur de la pression est choisie de telle sorte qu'elle permette la déformation plastique de la matrice, en évitant tout endommagement des renforts filamentaires [2, 3].

## **I. 2 Bibliographie de l'interaction fibre/matrice F/M - Hypothèses pour la conception de nouveaux composites**

Le développement des matériaux composites à matrice métallique (CMM) reste limité car ces matériaux constituent des systèmes hors-équilibre thermodynamique et de ce fait des réactions aux interfaces F/M ont lieu [2]. De telles interactions entre les renforts fibreux et la matrice conduisent généralement à l'endommagement des deux constituants et portent donc préjudice aux propriétés de CMM. De plus, elles limitent leur température d'utilisation. La matrice initialement ductile se fragilise par la diffusion d'atomes provenant du renfort (formation de TiC par exemple). L'apparition de microfissures à la surface du renfort affaiblit ses caractéristiques. Ces phénomènes de diffusion sont à l'origine de l'apparition de défauts de taille variable à la surface des filaments. La résistance à la rupture des filaments reste constante et élevée jusqu'à ce que les défauts atteignent une taille critique. Au-delà de cette taille critique, la résistance des filaments ainsi que celle du composite décroît.

### **I.2.1 Interaction SiC/Ti**

Des études de ce couple de diffusion SiC/Ti ont été menées à la fois sur substrats plans et cylindriques [4-8]. Les différents résultats sont reportés dans le tableau I-1. Ces travaux font essentiellement apparaître la formation du composé ternaire  $Ti_3SiC_2$  au contact du substrat de SiC ainsi que de carbure de titane et  $Ti_5Si_3(C)$ : solution d'insertion de carbone dans  $Ti_5Si_3$ .

**Tableau I-1 : Couples diffusionnels SiC/Ti**

Caractéristique du couple diffusionnel	Température (°C)	Durée (h)	Système après réaction	Référence
<b>SiC/Ti</b> Surfaces planes, couple diffusionnel infini	1250	75	SiC/T1/T2+TiC <sub>1-x</sub> /T2/TiC <sub>1-x</sub> /Ti	[8]
		150	SiC/T1/T2+TiC <sub>1-x</sub> /T2/Ti	
<b>SiC</b> (10% en poids de Si)/ <b>Ti</b>	1250	75	SiC/T1/T2/T2+TiC <sub>1-x</sub> /Ti	[8]
		150	SiC/T1/T2+TiC <sub>1-x</sub> /TiC <sub>1-x</sub> /Ti	
<b>SiC/ Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub></b>	1250	100	SiC/T1/TiSi <sub>2</sub> /TiSi+T2/Ti <sub>5</sub> Si <sub>4</sub> /Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	[8]
<b>SiC/TiSi</b>	1250	100	SiC/T1/T2+TiSi <sub>2</sub> /TiSi	[8]
<b>SiC/Ti</b> Surfaces planes, couple diffusionnel infini	1200	1	SiC/T2+TiC <sub>1-x</sub> /Ti	[7]
		à 100		
<b>SiC</b> (cylindre φ=6mm, L=9mm ; 8,3% en poids de Si)/ <b>Ti</b> (0,02% en poids de C)	1200 1000-1100	< 4	SiC/TiC/T2+TiC <sub>1-x</sub> /T2/Ti	[4]
		> 4	SiC/T1/TiC/T2+TiC <sub>1-x</sub> /T2/Ti	
		< 4	SiC/TiC/T2+TiC <sub>1-x</sub> /T2/Ti <sub>3</sub> Si/Ti	
		> 4	SiC/T1/TiC <sub>1-x</sub> /T2+TiC <sub>1-x</sub> /T2/Ti <sub>3</sub> Si/Ti	
<b>SiC</b> (cylindre φ=6mm, L=9mm ; 8,3% en poids de Si)/ <b>Ti</b> (0,2% en poids de C)	1200	> 4	SiC/T1/T1+TiSi/TiSi/T2/Ti	[6]
<b>SiC</b> : fibre (φ=140μm âme C : φ= 35μm revêtue C : 3,6μm)/ <b>Ti</b>	950	100	SiC/T1/T2+TiC <sub>1-x</sub> /TiC/Ti	[6]
		à 300		
<b>SiC</b> : fibre (φ=100μm âme W : φ= 12μm)/ <b>Ti</b>	950	100	SiC/T1/T2+TiC <sub>1-x</sub> /T2/Ti	[6]
		à 300		
<b>SiC</b> : fibre (φ=140μm âme C : φ= 35μm revêtue Si)/ <b>Ti</b>	950	~200	SiC/T1 et/ou /T2+TiC <sub>1-x</sub> /TiC <sub>1-x</sub> /Ti <sub>3</sub> Si/Ti	[5]

avec T1= Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et T2= Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(C)

### I.2.2 Techniques d'investigation

De nombreux auteurs ont montré [9-11], à partir d'observations en microscopie, que l'épaisseur moyenne  $x$  de la zone de réaction F/M suit une loi dérivant de la loi de Fick :

$$x = a + k\sqrt{t}$$

avec  $t$  : durée du traitement thermique et  $k^2$  : a les dimensions d'un coefficient de diffusion

Cette réaction est activée thermiquement et suit une loi d'Arrhénius :

$$x = k_0 \sqrt{t} \exp\left(\frac{-Q}{2RT}\right)$$

avec  $k_0$  : constante de normalisation

$Q$  : énergie d'activation

$R$  : constante des gaz parfaits ( $R=1,9872$  cal/Kmol)

Cette relation permet à la fois de comparer les cinétiques de croissance de l'épaisseur de l'interface de plusieurs composites et de prédire la valeur de cette épaisseur pour toute température et durée du maintien à haute température si  $Q$  et  $k_0$  sont connus.

La nature et la composition des phases qui résultent de la diffusion entre les fibres et la matrice peuvent être estimés en première approche à l'aide des données thermodynamiques ( $\Delta G^\circ_f$ ,  $T$ ) et des diagrammes de phases. Quelques études thermodynamiques concernant le système C-Si-Ti ont été effectuées [8, 12, 13]. Elles ont permis d'estimer d'une part les enthalpies libres des phases  $Ti_3SiC_2$  et  $Ti_5Si_3(C)$  à  $1200^\circ C$  pour lesquelles aucune valeur fiable n'était disponible et d'autre part de déterminer les diagrammes C-Si-Ti à  $1100^\circ C$ ,  $1200^\circ C$  et  $1250^\circ C$ .

### **I.2.3 Comment réduire l'interaction F/M ?**

Des auteurs [2, 6, 10, 14-17] ont montré que la formation d'une zone interfaciale fragile entre des filaments de SiC et une matrice de titane dégrade les propriétés mécaniques des filaments, par la présence de défauts à la surface des renforts. Plusieurs façons de réduire ces réactions à l'interface F/M existent : (1) revêtir le renfort d'une barrière de diffusion, d'une interphase sacrificielle ou non, (2) ajuster les paramètres d'élaboration, (3) modifier la composition chimique de la matrice ou du renfort et (4) réaliser un renfort adapté à la matrice.

Les deux paramètres importants pour la réalisation de revêtements sont la température et la pression à laquelle on travaille. Ils déterminent les propriétés des revêtements mais aussi l'équipement utilisé. Les différentes techniques de traitement de surface sont le dépôt chimique et le dépôt physique par voie gazeuse (CVD et PVD).

De diverses tentatives pour limiter l'interaction F/M, donc pour améliorer la compatibilité chimique entre les filaments de SiC et la matrice de titane, ont été réalisées. Le revêtement des filaments de SiC, bien qu'étant une étape supplémentaire dans la fabrication du matériau

composite, s'avère nécessaire pour le système SiC/Ti. Dans le cas des matériaux composites qui nous intéressent, des revêtements d'oxydes, de carbone enrichi en surface par SiC, de carbure, de nitrure ou de diborure de titane ont été étudiés et certains d'entre eux sont commercialisés (C, TiB<sub>2</sub>).

Les revêtements d'oxydes (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO) susceptibles d'être stables vis-à-vis du renfort et de la matrice sont envisageables pour les matériaux composites SiC/Ti en vue de l'amélioration de la compatibilité chimique entre ces deux derniers. Toutefois du point de vue mécanique, ces oxydes enclins au décollement ou à la microfissuration sont fragiles, or une barrière simple d'oxyde fragile limite les propriétés mécaniques du matériau composite SiC/oxyde/Ti correspondant [18].

Une protection sacrificielle de carbone, ne permet de limiter la dégradation de la résistance à la rupture des filaments que si son épaisseur est suffisante. On peut en augmentant l'épaisseur de cette protection, réduire cette dégradation; mais les propriétés transverses du matériau sont alors encore plus médiocres.

Caillet et al. [19], pour tenter d'améliorer la résistance à l'oxydation du titane métallique, ont développé des matériaux du type Ti/TiC/SiC. Ces matériaux ont été obtenus par carburation, à 1100°C pendant 45 minutes en présence de méthane, de substrats plans de titane (formation de TiC). Cette carburation est suivie d'une siliciuration à 1100°C pendant 45 minutes en présence de SiH<sub>4</sub> (formation de SiC). La résistance à l'oxydation de ce matériau a été prouvée par des traitements thermiques entre 800 et 900°C pour des durées allant jusqu'à 40 heures. Les courbes d'analyses thermogravimétriques montrent que la couche de SiC permet de limiter l'oxydation de la matrice de titane. Le mécanisme de diffusion proposé par ces auteurs fait apparaître que TiC ne constitue pas une « bonne » barrière de diffusion.

Par une étude comparative, des auteurs [20] ont montré que la diminution de l'épaisseur du revêtement de carbone est plus lente pour le filament SiC/C/TiB<sub>2</sub> que pour le filament SCS6 (filament de SiC revêtu d'un film CVD riche en carbone). Ils ont expliqué cette différence de comportement par un gradient en titane plus faible à travers la couche de TiC formée entre le carbone et TiB<sub>2</sub>, ce gradient étant plus important entre le carbone et l'alliage de titane dans le cas du filament SCS6.

Lorsque les composites SiC/Ti sont utilisés en température, la zone de réaction est constituée de siliciure et de carbure de titane qui lorsque ces phases se forment de façon aléatoire fragilisent le composite [2, 6, 15, 17]. **Dans ce travail, on se proposait d'interposer entre le renfort fibreux et la matrice, des interphases synthétiques de même type que celles qui se forment spontanément, mais dont les morphologies sont maîtrisées avec soin de façon à prévenir les amorces de fissures à l'origine de la dégradation des propriétés mécaniques des matériaux composites. La stabilité thermodynamique et les caractéristiques thermomécaniques de ces phases sont les critères qui nous ont guidé dans le choix des interphases.**

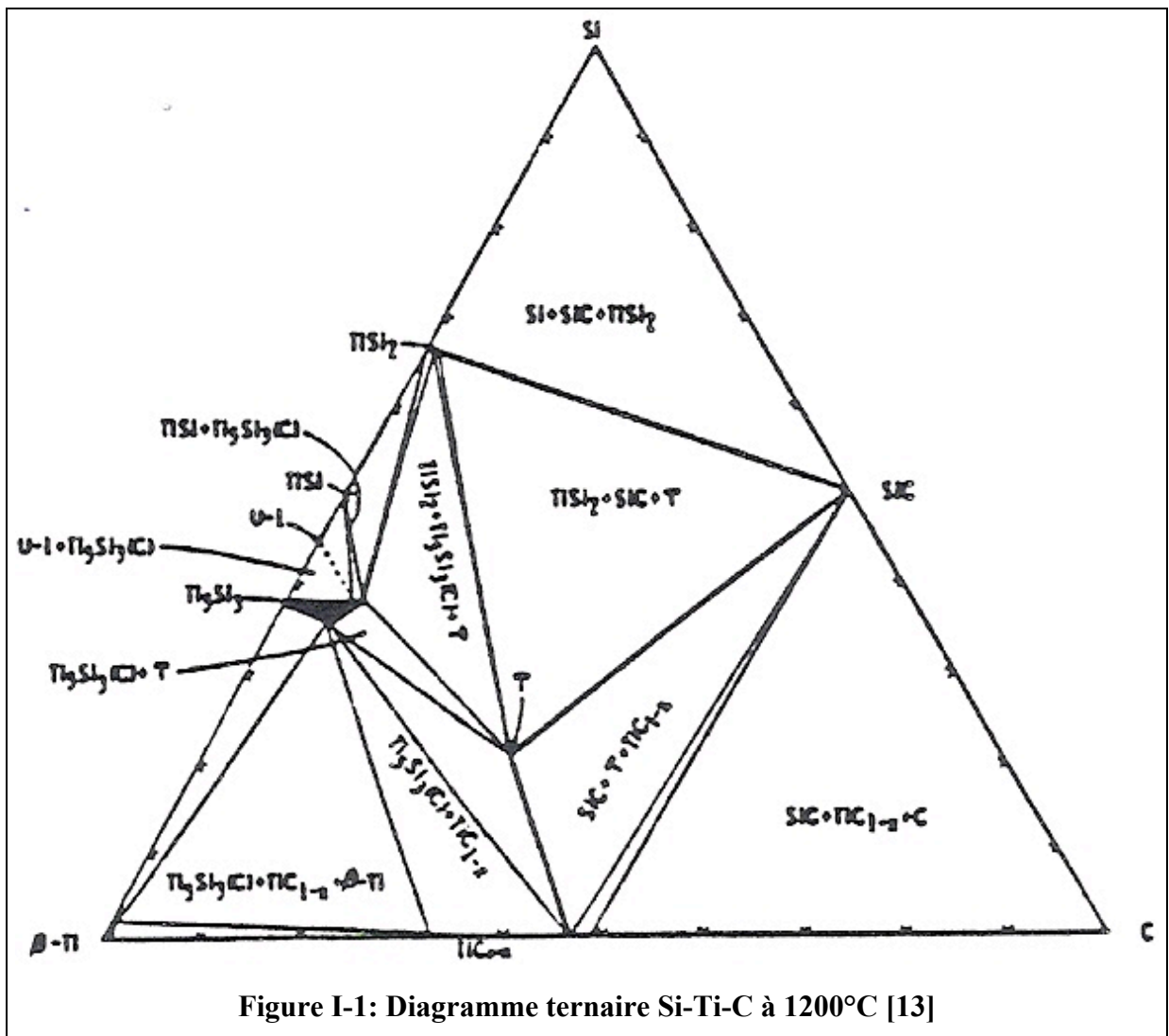
Les propriétés mécaniques et physiques des siliciures et carbure de titane sont reportées dans le tableau I-2. Le titane et le SiC sont donnés pour mettre en évidence les gradients de propriétés existant entre les constituants du matériau composite.

**Tableau I-2 : Caractéristiques mécaniques et physiques des composés se trouvant dans les matériaux composites SiC/Ti**

Matériau	Système cristallin	Groupe Spatial	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Coefficient de dilatation (x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	Contrainte à la rupture $\sigma^R$ (MPa)	Module d'Young E (GPa)	Déformation à la rupture $\epsilon^R$ (%)	Réf.
$\beta$ SiC	Cubique	F 43m	3,22	4,5	3340	386	0,50 à 1	[18]
Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	Hexagonal	P 6 <sub>3</sub> /mmc	4,53	9,2	1200 à 1500			[21]
TiC <sub>1-x</sub>	Cubique	F m3m	4,91	7,7	1350	450	0,30	[22]
TiSi <sub>2</sub>	Orthorhombique	F ddd (C54)	4,07	10 à 12	1190	265	0,45	[18]
Ti <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	Hexagonal	P 6 <sub>3</sub> /mcm	4,36	7 à 11	1500	235	0,64	[18]
Ti	Hexagonal	P 6 <sub>3</sub> /mmc	4,54	8 à 9	480	110	20	[18]

De nombreuses barrières de diffusion et /ou interphases sacrificielles ou non sacrificielles, ont été étudiées pour limiter l'interaction chimique entre le renfort filamentaire de SiC et la matrice de titane. Il convient de noter que, d'une part toutes ces barrières et interphases évoluent au cours du temps et de leur utilisation en température, et que d'autre part la morphologie des phases jouant un rôle important sur les propriétés mécaniques du composites [15, 17], il convient de la maîtriser. La nécessité de développer un autre type de couplage F/M s'impose donc. Des interphases, constituants à part entière du composite, seront choisies de

façon à créer un gradient de composition chimique et mécanique entre les filaments et la matrice. Comme vu précédemment (Tableau I-1), le chemin diffusionnel le plus conforme aux expériences est  $\text{SiC}/\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3(\text{C})+\text{TiC}_{1-x}/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Ti}$ . En tout état de cause, au contact du filament de SiC se retrouve le composé ternaire  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  qui cristallise dans le système hexagonal (Tableau I-2, Figure I-1). Les différentes méthodes de revêtement ne permettent pas d'obtenir aisément des composés ternaires  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  et  $\text{Ti}_5\text{Si}_3(\text{C})$ . Par conséquent, un chemin diffusionnel imposé par des critères thermodynamiques ne peut être choisi mais une succession de phases deux à deux en équilibre thermodynamique peut être envisagé. Ce n'est pas la solution idéale mais elle constitue le meilleur compromis entre les critères de stabilité thermodynamique et les possibilités expérimentales. Ces phases peuvent être le carbure de titane et les siliciures de titane.



Le carbure de titane  $TiC_{1-x}$  présente un large domaine de non-stœchiométrie correspondant à des lacunes de carbone [22]. Ce carbure de symétrie cubique cristallise dans le groupe spatial  $Fm3m$ . Il présente la déformation à la rupture la plus faible, il est le matériau le plus fragile (Tableau I-2, [22]). Compte tenu de ces caractéristiques mécaniques, toute variation thermique au sein du couplage  $SiC/TiC_{1-x}/Ti$  entraînera la microfissuration du revêtement de carbure de titane.

Le siliciure de titane  $Ti_5Si_3(C)$ , solution solide d'insertion du carbone dans la structure  $Ti_5Si_3$  (au maximum 11% atomique), se forme également spontanément à l'interface  $SiC/Ti$ . Peu de données mécaniques concernant cette phase existent. Sa structure et son groupe spatial sont proches de ceux de  $Ti_5Si_3$ . Le siliciure de titane est, parmi les phases spontanément formées, le matériau le moins fragile; il peut être envisagé comme interphase. W. Wakelkamp indique qu'à l'interface  $SiC/Ti_5Si_3$  d'autres siliciures tels que  $TiSi_2$ ,  $TiSi$  et  $Ti_5Si_4$  sont formés après un traitement thermique de 100h à  $1250^\circ C$  [8]. Il semble donc qu'une solution consisterait à interposer successivement entre les filaments de carbure de silicium et la matrice de titane tous les siliciures précédemment cités et réaliser donc un "interphasage" multiple  $SiC/TiSi_2/TiSi/Ti_5Si_4/Ti_5Si_3/Ti(Si)$ . En effet,  $SiC$  est en équilibre avec le composé  $TiSi_2$  enrichi en carbone, les siliciures sont ensuite deux à deux en équilibre et seule la stabilité du couple  $Ti_5Si_3/Ti$  devrait être démontrée (Figure I-2). Toutefois, compte tenu des limitations technologiques et pratiques, seuls les siliciures de titane  $TiSi_2$  et  $Ti_5Si_3$  pouvaient être envisagés; la succession de phases choisie étant  $SiC/TiSi_2/Ti_5Si_3/Ti$  (Figure I-2).

### **I.3 Interphases et composites**

Nous avons utilisé  $TiSi_2$  et  $Ti_5Si_3$  qui peuvent être aisément obtenus par pulvérisation cathodique (PVD). Nous avons pu ainsi étudier les comportements en température des matériaux composites dont les filaments ont reçu un traitement de surface. Une barrière de diffusion constituée de l'oxyde  $Y_2O_3$  a été étudiée en tant que référence. Les matériaux composites ont été élaborés par compression à chaud. Nous nous sommes attachés à vérifier la faisabilité de la pulvérisation cathodique (PVD) comme technique de revêtement de filaments de  $SiC$  et la faisabilité des interphases  $TiSi_2$ ,  $Ti_5Si_3$  et  $Y_2O_3$  au sein des composites  $SiC/Ti$ . Pour cela nous avons caractérisé les revêtements par une étude de la composition et de la morphologie des dépôts. Nous avons étudié l'efficacité pouvant être attendue des dépôts en évaluant l'interaction (1) entre les dépôts et divers substrats plans ( $SiC$ ,  $Ti$ ) pour simplifier l'analyse des interfaces puis (2) entre les filaments, les revêtements et la matrice de titane.

Grâce à la PVD, le dépôt s'effectue sur un substrat froid, ce qui présente un avantage lorsque le substrat et le dépôt ont des coefficients de dilatation différents ( $\alpha_{\text{SiC}}=4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{TiSi}_2}=10$  à  $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{Ti}_5\text{Si}_3}=7$  à  $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{Y}_2\text{O}_3}=8,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).

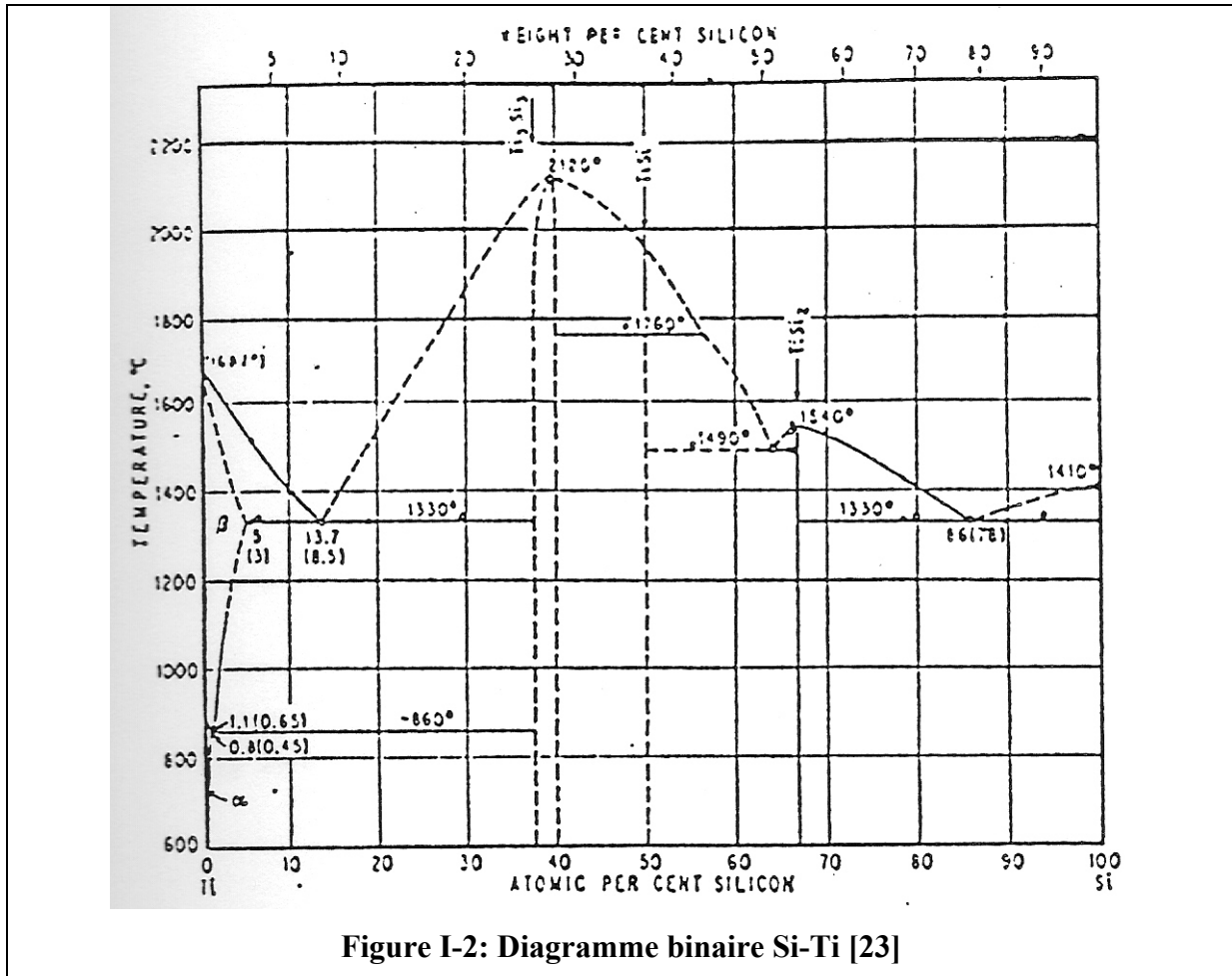


Figure I-2: Diagramme binaire Si-Ti [23]

### I.3.1 Interphase monocouche sur filament cylindrique de SiC

Dans un premier temps, la faisabilité d'un revêtement monocouche de disiliciure de titane  $\text{TiSi}_2$  sur les filaments de SiC a été étudiée. La caractérisation physico-chimique de ce revêtement a été menée. L'étude de l'effet "protecteur" de l'interphase  $\text{TiSi}_2$  a été réalisée par la mesure du rayon des filaments dans une matrice de titane et après divers traitements thermiques, il a été comparé à des revêtements de silicium et d'oxydes [24, 25]. Il apparaît qu'un revêtement de siliciure de titane de  $3\mu\text{m}$  d'épaisseur, épaisseur comparable à celle de revêtements commerciaux (de carbone pour le filament SCS6 : société AVCO, de carbone et de borure de titane pour le filament SiC/C/TiB<sub>2</sub> (SM 1240): société British Petroleum) de composition proche de  $\text{TiSi}_2$  ( $\text{TiSi}_{1,96}$ ) peut être obtenu par PVD. Ce revêtement offre une



protection effective du renfort de SiC au sein de sa matrice jusqu'à 1100°C. Cette protection est meilleure que celle d'autres barrières classiques telles que Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZrO<sub>2</sub>. Toutefois la présence de porosités dans ces dépôts peut devenir un handicap pour des utilisations plus sévères.

La discontinuité du dépôt de siliciure de titane a été mise en évidence par microscopie électronique. La composition chimique des phases à l'interface a été affinée par microscopie électronique en transmission. Cette étude fait l'objet de notre article paru dans Journal of Materials Science en 1992 [26]. Le dépôt de disiliciure de titane obtenu par PVD est peu dense et présente des pores qui conduisent à la rupture de la couche protectrice. Dans ces conditions, TiSi<sub>2</sub> est instable et il se transforme partiellement en Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> et Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> dès l'élaboration du matériau composite SiC/TiSi<sub>2</sub>/Ti.

Sheppard et al. [27] ont montré la dépendance entre les microstructures des couches obtenues par pulvérisation cathodique, la pression du gaz dans l'enceinte et la température réduite T/T<sub>m</sub> (T<sub>m</sub>: température de fusion du matériau à pulvériser). Ainsi à pression élevée, les particules s'entrechoquent et perdent de l'énergie; une fois arrivées à la surface du substrat elles ne se déplacent plus, ce qui conduit à une structure colonnaire du dépôt. En revanche à faibles pressions, les particules se touchent peu, elles sont donc très énergétiques en arrivant à la surface du substrat sur laquelle elles se déplacent pour relaxer cette énergie. A basse pression, la structure est plus fine, les grains sont plus petits et la couche plus dense [23]. Pour les basses pressions et les rapports T/T<sub>m</sub> proches de 1, une structure résultant d'une recristallisation est observée.

### **I.3.2 Interphase bicouche sur substrat plan de SiC**

Des revêtements bicouche TiSi<sub>2</sub>/Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> de 400nm d'épaisseur ont été déposés sur des substrats plans de SiC par pulvérisation cathodique, afin de s'assurer qu'un équilibre thermochimique existe entre les différentes phases. Ceci permet de simuler les phénomènes de diffusion qui pourraient avoir lieu entre fibres et matrice dans le composite [28]. La complémentarité des méthodes d'analyse spectroscopique AES et nucléaire RBS a permis le calcul des compositions chimiques des couches ainsi que la détermination des coefficients de diffusion. Le système SiC/TiSi<sub>2</sub>/Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> considéré montre une réactivité faible à 850°C, ce qui du point de vue chimique offre des utilisations potentielles dans le domaine des composites.

### I.3.3 Interphase bicouche dans les composites fibreux SiC/Ti

L'étude des interphases  $\text{TiSi}_2$ ,  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nous a permis de montrer que la phase la plus stable avec le renfort est le siliciure de titane  $\text{TiSi}_2$  et celle qui réagit le moins vite avec le titane est  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  (Tableau I-3).

**Tableau I-3 : Durée de vie, en minutes, de divers revêtements à différentes températures**

Température (°C)	$\text{TiSi}_2$	$\text{Ti}_5\text{Si}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	C
900	765	2343	1500	519
1000	156	240	167	137
1100	27	29	37	27

Il apparaît donc clairement que l'interposition d'une monocouche entre le renfort et la matrice n'est pas suffisante pour aboutir à un équilibre thermodynamique. C'est pour cette raison que nous avons choisi d'étudier la séquence SiC/ $\text{TiSi}_2$ / $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ /Ti. Dans un tel composite, nous devrions stabiliser le renfort grâce à la présence de  $\text{TiSi}_2$  et ralentir la diffusion du titane par le biais de l'interphase  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ . Les interphases  $\text{TiSi}_2$  et  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  sont d'égales épaisseurs. Elles ont été choisies pour éviter toute microfissuration des revêtements (1,5 $\mu\text{m}$ ), sur les filaments.

La faisabilité des siliciures de titane  $\text{TiSi}_2$  et  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  en tant que doubles barrières de diffusion au sein des composites SiC/Ti a été étudiée. Des composites se différenciant par la composition chimique de la matrice ont été élaborés (Ti pur et Ti-6Al-4V, % massiques). Les paramètres cinétiques calculés ont permis d'établir une hiérarchie entre les matrices. Cette étude physico-chimique de la séquence SiC/ $\text{TiSi}_2$ / $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ /alliage base titane a également permis de comparer deux revêtements de surface, le carbone CVD et le bicouche  $\text{TiSi}_2$ / $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  obtenu par pulvérisation cathodique ; ils ont des compatibilités chimiques comparables, tout en présentant des avantages quant à la résistance à l'oxydation pour les siliciures. Néanmoins la réaction entre le titane et les filaments SCS6 conduisant à la formation de TiC et  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  est plus lente que dans le cas du système SiC/ $\text{TiSi}_2$ / $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ /Ti, la diffusion du carbone à travers le carbure de titane (SCS6/Ti) devant être plus lente qu'à travers les siliciures de titane (SiC/ $\text{TiSi}_2$ / $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ /Ti). Ces revêtements de siliciures de titane sont perfectibles par l'interposition de Si sur le filament afin de se placer dans le cas simple du binaire Si-Ti (SiC/Si/ $\text{TiSi}_2$ / $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ /Ti) et ainsi les problèmes de solubilité du carbone dans les siliciures ne se

poseraient pas. La technique rapide de dépôt par CVD semble être de ce fait mieux adaptée pour réaliser cette séquence de revêtement.

#### **I.4 Conclusions**

L'étude du renforcement du titane et de ses alliages, qui présentent une résistance mécanique spécifique élevée ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion, date de plus de 40 ans. L'essentiel de ces travaux porte sur les filaments de (1) bore, (2) de carbure de silicium moins réactif avec le titane, (3) SiC revêtu de carbone, de silicium ou de siliciures de titane [5, 24-26]. Ces investigations ont montré les limites thermodynamiques et thermomécaniques du couple SiC/Ti, alliées au coût prohibitif de leur obtention. Mais est-il aujourd'hui possible de trouver de meilleures solutions au renforcement des matrices base titane ?

Ces travaux ont été poursuivis au Laboratoire de Chimie du Solide, puis à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) de la façon suivante:

- (1) En ce qui concerne la barrière de siliciures de titane, compte tenu de l'instabilité partielle et de la lenteur des dépôts réalisés par PVD, les dépôts ont été effectués par CVD en continu. Ce travail a donné suite aux thèses de K. DEBRAY [29] et JF. FROMENTIN [30] soutenues en 1995 et 1997. Le dépôt CVD plus dense a amélioré la stabilité thermodynamique, par contre la tenue en température élevée du dépôt (1000-1100°C) a conduit à une multifissuration du revêtement et à un affaiblissement mécanique du renfort. Associé à un coût prohibitif, ces revêtements ont été abandonnés par le partenaire industriel. Ces études ont cependant été utiles car elles ont permis (1) de mettre en avant les couplages thermomécanique et thermochimique dans ces systèmes, (2) de mettre au point le dépôt CVD de céramiques sur des filaments en continu.
- (2) L'instabilité SiC/Ti n'ayant été que partiellement traité, l'autre solution consistait à trouver un renfort stable au sein de la matrice de titane. Ainsi en 1998, S. Gorsse [31] a montré qu'un certain nombre de composés (TiN, TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, TiC), particulièrement le borure de titane TiB, étaient intéressants pour renforcer le titane. Cette identification était basée sur des critères thermodynamiques (meilleure stabilité chimique), thermomécaniques (minimum de stress résiduel) et mécaniques (meilleure rigidité). Le TiB est apparu comme étant le candidat idéal pour le renforcement du titane car TiB possède (1) une rigidité spécifique élevée, (2) un coefficient de dilatation thermique proche de celui de Ti et (3) une structure cristalline lui conférant une morphologie aciculaire améliorant le renforcement par transfert de charge. En 2000, ce travail a été financé par le CEE pour

mettre au point avec des partenaires industriels un prototype pour la réalisation d'une pièce de sécurité pour un aéronef (5<sup>ème</sup> Programme Cadre de Recherche Technologique PCRDT-Growth). Ce programme a permis la réalisation de composites Ti-6Al-4V/TiB par un procédé de fonderie en cire perdue. Le bore est ajouté à la fusion, il se dissout dans la matrice, puis à la solidification précipite sous forme de TiB aux joints de grains  $\beta$  du titane. La précipitation du TiB a deux effets : (1) le renforcement sous contraintes de résiduelles importantes ( $E_{TiB} = 550\text{GPa}$ ,  $\alpha_{TiB} = 9.10^{-6}\text{K}^{-1}$ ), (2) le TiB bloque la croissance granulaire à la solidification et affine donc la microstructure de la pièce solidifiée, ceci conduit à améliorer la limite d'élasticité du matériau ainsi que son allongement à la rupture. Ce matériau, en comparaison avec les composites SiC/Ti, voit son coût diminuer d'un facteur allant de 50 à 100 et est totalement recyclable puisqu'une pièce refondue retrouve à la solidification sa microstructure d'origine. Ce travail a été développé à l'Université Bordeaux I, il est détaillé dans la thèse de F. Dartigues soutenue en 2004 [32].

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Y. LEPETITCORPS  
Habilitation à Diriger des Recherches présentée à l'Université Bordeaux I, (1994)
- [2] Y. LEPETITCORPS  
Thèse présentée à l'Université Bordeaux I, n°22, (1985)
- [3] P. MARTINEAU  
Thèse de l'Université Bordeaux I, n°1875, (1983)
- [4] J.L. RATLIFF and G.W. POWELL  
Report : Research on diffusion in multiphase ternary systems – reactions in Ti/SiC and Ti-6Al-4V/SiC systems, (1970)
- [5] R. PAILLER, P. MARTINEAU, M. LAHAYE and R. NASLAIN  
Revue de Chimie minérale, 18, (1981), 520
- [6] P. MARTINEAU, R. PAILLER, M. LAHAYE and R. NASLAIN  
J. Mater. Sci., 19, (1984), 2749
- [7] M. BACKHAUS-RICOULT  
Ber. Bunsenges, P. Chem., 93, (1989), 1277
- [8] W. WAKELKAMP  
Thèse présentée à Eindhoven (Pays-Bas), (1991), 84
- [9] R. PAILLER, P. MARTINEAU, M. LAHAYE, Y. LEPETITCORPS and R. NASLAIN  
Mater. Sci. Monogr., 28B (React. Solids, Part B), (1985), 1113
- [10] F.E. WAWNER and W.J. WHATLEY  
« Space Age Metals Technology », Ed. F.H. FROES and R.A. CULL, 2<sup>nd</sup> International SAMPE Metals Conference, (1988), 470
- [11] D.B. GUNDEL and F.E. WAWNER  
Scripta Metallurgica Materiala, 25, (1991), 437
- [12] M. TOUANEN, F. TEYSSANDIER and M. DUCARROIR  
J. Later. Sci. Letters, 8, (1989), 98
- [13] C.E. BRUCKL  
Technical report AFML-TR-65-2, part II, Vol. VIII, (1965)
- [14] C.G. RHODES and R.A. SPURLING  
« Recent Advances in Composites in United States and Japan », ASTM STP 864, Ed. J.R. VINSON and M. TAYA, (1985), 585
- [15] M. LANCIN, F. ANXIONNAZ, M. SCHUMACHER, O. DUGNE and P. TREBBIA  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 78, (1987), 231
- [16] M. LANCIN, J.S. BOUR and J. THIBAUT-DESSEAUX  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., (1988), 351
- [17] M. LANCIN, J.S. BOUR, J. THIBAUT-DESSEAUX and N. VALIGNAT  
Acta-Scr. Metall. Proc. Ser., (1990), 121
- [18] OLIVER and BOYD  
« Science data book », Ed. R.M. TENNENT, (1971)
- [19] M. CAILLET, A. GALERIE, A. CANNOUNI and M. KABBAJ  
Coatings and surface treatment for corrosion and wear, (1984), 249
- [20] C.M. WARWICK and J.E. SMITH  
Proceedings of the 12th RISO International Symposium on Materials Science : Metal Matrix Composites, Proceedings Microstructure and Properties, Ed. N. HANSEN, D. JUUL JENSEN, T. LEFFERS, H. LIHOLT, T. LORENTZEN, A.S. PEDERSEN, O.B. PEDERSEN and B. RALPH, (1991), 735
- [21] T. GOTO and T. HIRRAI  
Mat. Res. Bull., 22, (1987), 1195

- [22] F. TEYSSANDIER  
Thèse présentée à Grenoble, (1986)
- [23] K. BILBA  
Thèse présentée à l'Université Bordeaux 1, n°899, (1986)
- [24] K. BILBA, J-P. MANAUD, Y. LEPETITCORPS and J-M QUENISSET  
Materials Sciences and Engineering, A135 (1991), 144
- [25] K. BILBA, J-P. MANAUD, Y. LEPETITCORPS and J-M QUENISSET  
"Interfacial phenomena in composites materials", Butterworth, Heinemann, Ed.  
VERPOES and JONES, (1991), 191
- [26] W. HALL, J. LIRN, Y. LEPETITCORPS and K. BILBA  
J. Mat. Sci., 27, (1992), 3835
- [27] K.G. SHEPPARD and S. NAKAHARA  
"Proceeding of advanced materials", 1, (1991), 27
- [28] K. BILBA, J-P. MANAUD, J-M. QUENISSET and Y. LEPETITCORPS  
Phys. Stat. Sol., (a) 139, (1993), K39
- [29] K. DEBRAY  
Thèse de doctorat présentée à l'Université Bordeaux I, n°1268, (1995)
- [30] J-F. FROMENTIN  
Thèse de doctorat présentée à l'Université Bordeaux I, n°1675, (1997)
- [31] S. GORSSE, J.P. CHAMINADE and Y. LEPETITCORPS  
Composites, Part A 29A, (1998), 1229
- [32] F. DARTIGUES  
Thèse présentée à l'Université Bordeaux I, n°2868, (2004)

# **CHAPITRE II**

## **MATERIAUX COMPOSITES POUR L'HABITAT (CFVC)**

**II.1 Introduction**

**II.2 Etude bibliographique**

**II.3 Matières premières de notre étude**

**II.4 CFVC de notre étude**

**II.5 Conclusions**

## II.1 Introduction

Les matériaux composites fibres végétales/matrice cimentaire (CFVC) ont été étudiés avec plusieurs objectifs, chacun d'eux dépendant du pays dans lequel ils sont évalués.

En France hexagonale, il s'agit essentiellement de remplacer les fibres d'amiante, utilisée couramment dans la construction pour l'isolation thermique. En effet depuis le 1<sup>er</sup> janvier 1997, "Au titre de la protection des travailleurs, sont interdites en application de l'article L. 231-7 du code du travail, la fabrication, la transformation, la vente, l'importation, la mise sur le marché national et la cession à quelque titre que ce soit de toutes variétés de fibres d'amiante, que ces substances soient ou non incorporées dans ces matériaux, produits ou dispositifs". Les consommateurs sont également concernés : "Au titre de la protection des consommateurs, sont interdites, en application de l'article L. 221-3 du code de la consommation, la fabrication, l'importation, la mise sur le marché national, l'exportation, la détention en vue de la vente, l'offre, la vente et la cession à quelque titre que ce soit de toutes variétés de fibres d'amiante et de tout produit en contenant" [1]. En Guadeloupe, les préoccupations sont de deux ordres : obtenir des matériaux de construction isolant thermique ayant des propriétés mécaniques permettant de résister aux cyclones et aux séismes, et valoriser nos déchets dans un souci de préserver notre environnement. En fait, depuis les années 1960, la construction d'habitations en ciment ne cesse de croître car résistant mieux aux cyclones mais leur climatisation a pour conséquence une augmentation de la consommation d'énergie électrique [2]. Cette production est très onéreuse car elle nécessite l'importation coûteuse de près de 90% des produits pétroliers [3]. Pour aller vers une réduction de la consommation d'énergie électrique, nous avons proposé d'ajouter au ciment, dont sont faites les habitations actuelles, un isolant thermique autre que l'amiante. Cet isolant pourrait être le bois, dont étaient faites les maisons anciennes, ou encore tout matériau lignocellulosique.

Dans d'autres pays industrialisés, tels que l'Australie ou en en voie de développement tels que le Brésil et l'Inde, il s'agit de réaliser des habitations à un coût modéré, de valoriser les déchets agricoles et ainsi de limiter l'impact de ces déchets sur l'environnement, en contribuant au développement durable [4-10].

L'agriculture demeure un secteur économique fondamental en Guadeloupe, bien que sa contribution décline depuis quelques années malgré les protections de l'Organisation



Commune du Marché (OCM). L'agriculture repose sur deux piliers : la culture de la canne à sucre en régression et celle de la banane qui est devenue la première production et la principale exportation de la Guadeloupe ; toutefois cette dernière n'est plus compétitive sans subventions [3]. La Guadeloupe produit également de l'ananas, du melon, du cacao, de la vanille, des fleurs mais en petites quantités.

La canne à sucre, cultivée sur 14 300 ha soit 48% des terres arables, produit environ 573 000 tonnes par an dont près de 95% sont destinées aux deux unités sucrières, Gardel et Folle-Anse (Marie-Galante) issues de la restructuration industrielle. Elle demeure la production la mieux adaptée aux conditions climatiques locales (sècheresse, cyclones). Sur la période de campagne sucrière qui dure entre 80 et 150 jours par an, le broyage de la canne conduit à près de 200 000 tonnes annuelles de bagasse. Avant la création de la Centrale Thermique du Moule (CTM), 90% du tonnage de bagasse étaient brûlés par les sucreries dans les chaudières pour la production de vapeur, le reste était souvent brûlé à l'air libre ou mis en décharge sauvage. Depuis 1999 année de la création de la CTM, la bagasse est utilisée pendant la campagne sucrière en tant que combustible par la CTM, productrice d'environ 30% de l'énergie électrique du pays. En dehors des jours de campagne sucrière, la CTM utilise du charbon importé afin d'assurer la production d'électricité. Au début de notre étude, la CTM n'existant pas encore, il convenait de valoriser les grandes quantités de bagasse disponibles.

La filière banane, principale source d'emplois et de revenus agricoles du département, parvient à peine à maintenir un potentiel annuel de production de 120 000 à 140 000 tonnes sur 6 500 ha environ (22% des terres arables). Les exportations se situent à leur niveau moyen de 88 000 tonnes par an depuis 15 ans, mais bien en deçà du quota de 150 000 tonnes fixé par l'Organisation Commune du Marché. Le surapprovisionnement du marché européen par la banane dollar explique les difficultés que connaissent les producteurs antillais. Après environ un an et demi, le bananier est capable de fleurir. La tige souterraine forme alors un inflorescence qui se développe à travers le pseudo-tronc creux pour apparaître au centre des feuilles. Au début l'inflorescence est dressée mais sous l'effet du poids elle va devenir pendante. Après la floraison, le bananier meurt et la tige souterraine forme des rejets latéraux qui formeront de nouvelles plantes. Le bananier est exigeant en azote et en potasse ; lui-même étant riche dans ces constituants il est laissé sur le terrain après la récolte comme amendement.

Ainsi la production de rhum, de sucre et de bananes génère des déchets (bagasse, tronc de bananier) susceptibles d'être valorisés ou d'acquérir une plus grande valeur ajoutée par incorporation dans la matrice céramique de ciment et contribuer ainsi à la préservation de notre environnement. Il en est de même pour (1) le cocotier dont seul le fruit est utilisé en agroalimentaire pour son eau de coco et pour l'obtention de poudre de coco à partir de la pulpe, mais aussi pour (2) le tubercule de dictame dont la fabrication de la farine produit des déchets fibreux.

Le matériau composite fibres végétales/ciment (CFVC) élaboré devra :

- présenter des propriétés mécaniques comparables à celles du ciment pur, même après l'incorporation des fibres, afin de continuer à favoriser la résistance aux risques naturels. En particulier, la résistance à la compression du CFVC sera voisine de 32,5MPa.
- être un isolant thermique comparé à ce conducteur thermique qu'est le ciment. Peu de données sur les aptitudes thermiques du ciment et des fibres végétales existent. Seules les conductivités thermiques du béton et du bois sont indiquées, celle du béton étant 10 fois supérieure à celle du bois [11].
- vieillir en conservant des propriétés thermiques et mécaniques proches de celles du composite initial élaboré.
- présenter un surcoût de fabrication raisonnable. En conséquence, la méthode d'élaboration se fera en un nombre limité d'étapes, elle ne nécessitera pas une technologie poussée.

## **II.2 Etude bibliographique**

**II.2.1 Un peu d'histoire**

**II.2.2 Fibres végétales**

**II.2.2.1 Constituants principaux**

**II.2.2.2 Constituants principaux et traitement thermique**

**II.2.2.3 Fibres végétales : morphologie, composition et traitement thermique**

**II.2.2.4 Fibres végétales et dégradation chimique**

**II.2.2.5 Fibres végétales et caractéristiques physiques**

**II.2.3 Matrice cimentaire**

**II.2.4 Matériaux composites CFVC**

**II.2.4.1 Elaboration et caractérisation des CFVC**

**II.2.4.2 Zone d'interaction fibre/matrice**

**II.2.4.3 Problèmes des CFVC**

## **II.2 Etude bibliographique**

### **II.2.1 Un peu d'histoire**

C'est du côté de la tradition africaine qu'il conviendrait de chercher l'ascendance des cases antillaises [12]. En effet, c'est le type que l'on trouvait à la lisière des forêts africaines qui est à l'origine des cases antillaises mais la science de l'élever et sa perfection sont meilleures en Afrique. C'est cependant le même plan dans l'aménagement de matériaux fragiles. La case, trouvant ses matériaux dans le lieu où elle s'élève, est un habitat de survie. Dans les campagnes, les végétaux tels que le bambou ou les branchages d'arbustes divers poussant à proximité étaient utilisés. La couverture était constituée d'essentes, petits tronçons ligneux de bois de gommiers, de tuiles de bambous, de paille ou de feuilles de cannes. La case s'adaptait aux nécessités du moment, elle pouvait être soit légère, transportable et suivre le paysan dans ses déplacements soit plus stable et enracinée notamment lorsqu'elle utilisait le torchis glissé entre les interstices des treillis de branchages à claire-voie. Le torchis est un mélange de terre argileuse de paille, de bourre et de brindilles, apposé sur ces treillis de fines branches de bois souple. La présence de torchis offrait à la case l'étanchéité et la fraîcheur. Malheureusement, sous les tropiques, un insecte xylophage propageant la maladie de Chagas se développe dans les murs de torchis, en condamnant toute promotion de cette technique [13].

Pour plus de solidité et de durabilité, la case s'est transformée, principalement dans ses matériaux. Dans un premier temps, les planches de récupération ont remplacé les bambous. La tôle, malgré ses inconvénients thermiques, a remplacé les essentes et le torchis, éloignant les risques d'incendie et assurant une meilleure étanchéité, à mesure que sont facilités les transports et leur apparition sur le marché via les importations [14]. Aux Antilles, parallèlement à sa sédentarisation, la case s'est corsetée pour aller vers plus de sécurité vis-à-vis des intempéries, des incendies et du vandalisme qui accompagne la modernisation et l'expansion urbaine. Au fur et à mesure de leur dégradation, les parois en bois sont remplacées par des briques et de parpaings. La recherche de la solidité et de la durabilité a conduit la case à perdre ses qualités thermiques.

Des témoins historiques de constructions en adobe, terre malléable souvent ajoutée de paille moulée dans des cadres parallélépipédiques et séchée au soleil, existe dans de nombreux pays tels que l'Egypte, l'Iran, le Pérou... [13]. Des réalisations contemporaines sont également présentes en Egypte, au Niger et aux USA (Tucson, Albuquerque) [13]. Dépouillées des composés organiques, la terre et la paille sont inertes. Non toxique, non radioactif, perméable

à la vapeur d'eau, ce mélange de terre et de paille permet la régulation hygrothermique de l'habitation. L'adobe, étant peu résistant à la compression, résiste mal aux séismes. En Macédoine, des constructions récentes en adobe dans lesquelles des chaînages de bois ont été placés dans les murs ont parfaitement résisté aux séismes. Ainsi les constructions terre-paille renforcées avec du bois offrent une bonne résistance mécanique ainsi qu'une bonne isolation thermique, toutefois la longue période de curage nécessaire à la fabrication des briques n'est pas conciliable avec les contraintes d'un chantier, de plus l'ajout de chaînages en bois ou de tout autre système de renfort est primordial.

Le concept de composites à fibres végétales et à matrice naturelle utilisables pour la construction est très ancien [13]. Les habitations construites avec ces matériaux présentaient une bonne isolation thermique. Toutefois, ces composites ont montré des limitations du point de vue de la résistance au feu et aux insectes, mais aussi économiques du point de vue de la durée de la réalisation d'un ouvrage. Associer le ciment aux fibres végétales permettrait de concilier la solidité, la durabilité, le confort thermique et l'aspect économique.

## **II.2.2 Fibres végétales**

Dans ce travail bibliographique, nous nous attacherons à faire le point sur les travaux réalisés sur les fibres végétales, les matrices cimentaires et les CFVC.

### **II.2.2.1 Constituants principaux**

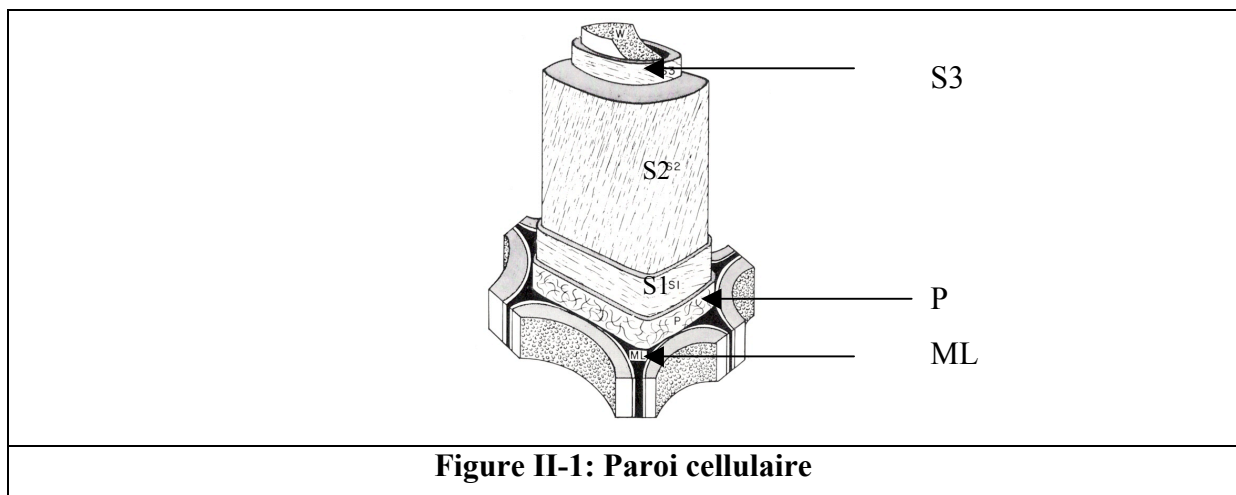
La biomasse végétale est constituée par l'ensemble des cellules mortes ou vivantes des plantes dont les composants principaux sont la cellulose, les hémicelluloses et la lignine [15]. La structure et la composition de la biomasse varient en fonction de l'espèce mais aussi de la localisation dans la plante [16-18]. Elle consiste en un réseau de cellules fibreuses dont la fonction essentielle dans la plante ligneuse est de lui conférer une certaine résistance mécanique vis-à-vis des contraintes environnementales [19].

La cellulose, macromolécule linéaire de formule brute  $(C_6H_{10}O_5)_n$  ( $3500 < n < 10000$ ), appartient à la famille des glucides [20]. Elle est formée à partir d'unités de D-glucopyranose (Annexe 1), son hydrolyse en milieu acide conduit au D-glucose. Seul le degré de polymérisation permet de différencier la cellulose des divers types de biomasse [16]. Cette macromolécule cristallise en fibrilles qui baignent dans une matrice constituée par les hémicelluloses et la lignine. Ce sont les trois constituants majeurs des parois cellulaires.

Les hémicelluloses, molécules complexes non aromatiques à courtes chaînes à base de monomères polysaccharides en C6 ou en C5, sont amorphes [16, 20]. Elles ont un degré de polymérisation inférieur à celui de la cellulose. La différence de solubilité entre les hémicelluloses et la cellulose dans les solutions alcalines diluées permet la séparation de ces deux constituants [17]. L'hémicellulose la plus couramment rencontrée dans les bois durs est le xylane (pentose) et dans les bois tendres le mannane (hexose) (Annexe 1) [21].

La lignine, amorphe, est un mélange de polymères phénoliques de poids moléculaire élevé [16, 20], elle est abondante dans les bois tendres [21]. Les précurseurs principaux de la biosynthèse de la lignine sont les alcools coumaryl, coniféryl et synapyl (Annexe 1) [18].

La paroi cellulaire des bois est faite de plusieurs couches, la lamelle moyenne ML, la paroi primaire P et la paroi secondaire (Figure II-1). La lamelle moyenne ML, localisée entre les cellules unitaires, assure leur maintien; elle est constituée pour l'essentiel de matière pectique et de lignine (Annexe 1). La fine paroi primaire P est faite de cellulose, d'hémicelluloses, de pectines, de protéines baignant dans la lignine. La paroi secondaire consiste en trois sous-couches S1, S2, S3. Les deux sous-couches externes (S1 et S3) sont généralement fines alors que la sous-couche interne S2 est épaisse. Les fibrilles de cellulose de la sous-couche S1 font un angle de 50 à 70° par rapport à l'axe de la fibre alors que pour celle de S2 l'angle varie entre 10 et 20°, enfin pour la sous-couche S3 les fibrilles sont placées à 50-90° de l'axe de la fibre.



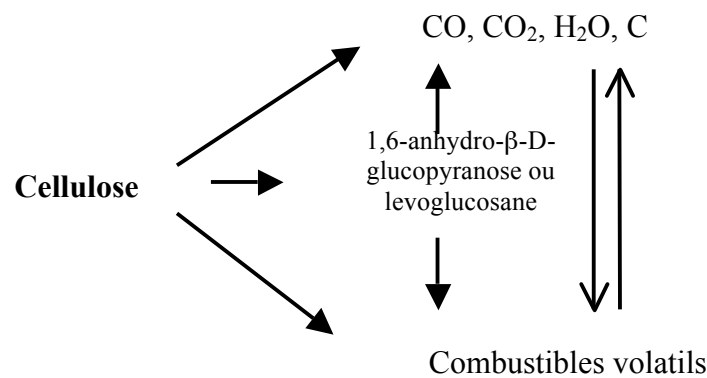
**Figure II-1: Paroi cellulaire**

Chacun des constituants principaux des fibres végétales présente des résistances mécanique, enzymatique, thermique, chimique spécifiques qui participent au comportement

macroscopique de la biomasse. Ce sont les fibrilles cristallisées de cellulose qui confèrent au matériau ses caractéristiques mécaniques [22].

### II.2.2.2 Constituants principaux et traitement thermique

La cellulose étant le constituant majoritaire du bois et des récoltes, sa dégradabilité thermique a fait l'objet de nombreux travaux [16, 22-31]. Aujourd'hui, ce travail est encore d'actualité dans la perspective de réduire la production d'énergie à partir des sources fossiles mais aussi dans celle de proposer une méthode pour dégrader les énormes quantités de déchets cellulosiques disponibles, en vue de limiter la pollution de l'air. Shafizadeh dès 1968 a proposé les mécanismes réactionnels et les cinétiques des réactions ayant lieu lors de la dégradation thermique de la cellulose [31]. Cette dégradation se fait via des processus chimiques complexes concurrents et successifs. Ils peuvent être schématisés comme suit [31]:

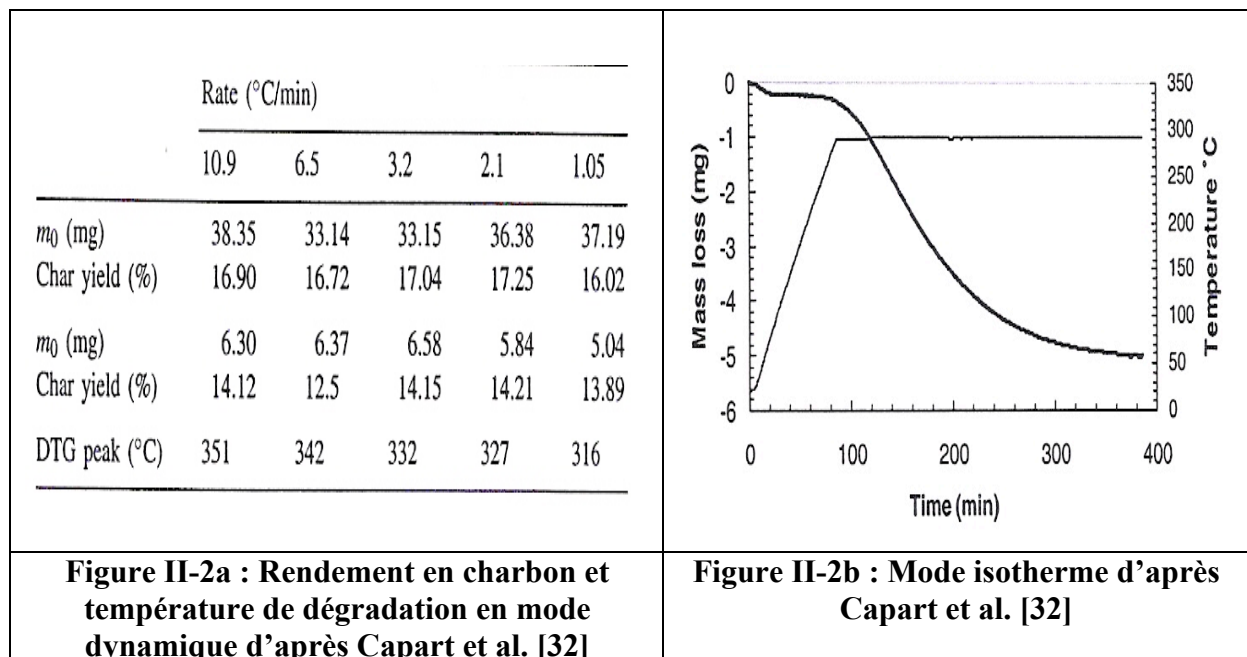


Ces réactions sont fortement dépendantes de la température, de la durée du traitement et de l'atmosphère. Ces paramètres affectent la masse et les transferts de chaleur, particulièrement la demande en oxygène, en eau et en autres réactifs ou gaz. Shafizadeh fait remarquer qu'une extrapolation, des résultats obtenus pour la cellulose, pour le bois et les plantes est compliquée, du fait du manque d'information sur les réactions pyrolytiques ayant lieu dans les hémicelluloses et la lignine. Par la suite, les mécanismes de dégradation de la cellulose ont été précisés [16, 23]. Les pyrolyses à basses températures (au-dessous de 300°C) favorisent la production de charbon, d'eau, de CO<sub>2</sub> et de CO, alors qu'à moyennes températures (300-500°C) c'est la production de goudrons contenant des levoglucosanes (Annexe 1) résultant de la rupture des liaisons glucosidiques qui est observée. Au-delà de 500°C, des réactions de fission, de déshydratation, de décarboxylation et de décarbonatation ont lieu ; elles conduisent à la formation de composés volatils et de gaz de faibles poids moléculaires, résultant de la dégradation secondaire des goudrons et de l'interaction à hautes températures des charbons

avec l'eau et le dioxyde de carbone. Cependant, ces auteurs n'ont pas pu éliminer la possibilité d'une conversion directe de molécules de cellulose en composés de faibles poids moléculaires [16, 20]. Shafizadeh, Capart et ses collaborateurs ont également indiqué que la vitesse de décomposition des principaux constituants des plantes était fortement dépendante de la présence de composés inorganiques [23, 32].

D'autres travaux relatifs à la dégradation thermique de la cellulose ont été réalisés [25]. Entre autres ceux concernant la cellulose (1) contenant des ajouts de  $\text{KHCO}_3$  [24] et de  $\text{NaCl}$  [26] ou (2) oxydée par  $\text{NO}_2$  [27] reportés par Morterra et Low. Ils ont montré que ces additifs et  $\text{NO}_2$  accélèrent la dégradation de la cellulose lors de la pyrolyse sous vide.

Capart et al. modélisent les cinétiques de pyrolyse de cellulose microgranulaire (poudre commerciale Whatman CC31) par le biais de la calorimétrie différentielle [32]. Deux modes de chauffage ont été réalisés, le mode classique dynamique et le mode isotherme. Par le premier, une montée de la température de l'ambiante à  $700^\circ\text{C}$  et un maintien à cette température pendant une heure sont effectués; plusieurs vitesses de montée en température ont été testées. Par le mode isotherme, après une montée de la température (3 à  $6^\circ\text{C}/\text{min}$ ), le four est maintenu pendant 10 heures entre  $280$  et  $320^\circ\text{C}$ . En mode dynamique, les courbes de décomposition montrent l'importante détérioration d'une phase entre  $300$  et  $350^\circ\text{C}$  suivie d'une dégradation plus lente au-dessus de  $350^\circ\text{C}$ ; l'énergie d'activation pour ce mode vaut  $200\text{kJ}/\text{mol}$  (Figure II-2a).



**Figure II-2a : Rendement en charbon et température de dégradation en mode dynamique d'après Capart et al. [32]**

**Figure II-2b : Mode isotherme d'après Capart et al. [32]**



Pour le mode isotherme l'allure en "S" des courbes thermogravimétriques a permis d'établir que la décomposition de la cellulose est auto-accélérée, avec une énergie d'activation de 203kJ/mol (Figure II-2b).

Comparée à la pyrolyse de la cellulose, peu d'articles relatifs à celle de la lignine et des hémicelluloses ont été publiés. Wang et al. ont comparé la dégradation thermique sous vide de lignine pure extraite du pin, par procédé Kraft (Annexe 2), à celle de la cellulose sous la forme de papier filtre Whatman n°1 [18]. Le travail sur la pyrolyse de la lignine jusqu'à 700°C a montré qu'elle a lieu en deux étapes. Entre 20 et 450°C, les cycles aromatiques distincts dans le précurseur de départ fusionnent pour donner des unités de poids moléculaires plus importants. Au-dessus de 450°C, ces unités fusionnent à nouveau pour former des polyaromatiques de poids moléculaires encore plus élevés. L'étude comparée des pyrolyses de la lignine et de la cellulose montre des changements plus progressifs des spectres de la cellulose que de la lignine. En particulier, la formation de groupements carbonyle C=O est accrue pour la cellulose, dans la gamme 200-350°C. Généralement, les charbons de cellulose produits à basse température sont plus complexes et plus acides que ceux de la lignine. Lorsque la température croît, les différences entre les deux disparaissent jusqu'à ce que les charbons respectifs ne soient plus différenciables par spectroscopie.

### **II.2.2.3 Fibres végétales: morphologie, composition chimique et traitement thermique**

La bagasse est présentée par Shijun comme un matériau prometteur pour la fabrication du papier compte tenu de sa morphologie fibreuse proche de celle du bois [33]. La caractéristique principale de la bagasse est sa teneur élevée en hémicelluloses. L'ultrastructure de la bagasse, plus particulièrement la distribution des hémicelluloses à travers les parois cellulaires, est selon Shijun un paramètre important pour l'obtention de pulpes et donc pour l'industrie papetière. Il a mis en évidence pour la bagasse, par microscopie électronique en transmission, une ultrastructure différente de celle des fibres de bois. Comparée aux fibres de bois, la bagasse présente une paroi primaire P plus fine et une couche externe de la paroi secondaire S3 plus épaisse. De plus, la paroi interne de la paroi secondaire S2 de la bagasse présente deux couches. En fait, les fibres de bagasse semblent avoir une ultrastructure proche de celle de l'herbe. Les fibrilles de S2 font un angle de 30 à 40° par rapport à l'axe de la fibre. La paroi cellulaire est constituée de lamelles élémentaires de 0,7nm d'épaisseur. La matrice assurant l'adhésion de ces lamelles est faite d'hémicelluloses et de lignine, les hémicelluloses étant prépondérantes. Shijun montre que la concentration en hémicelluloses est plus élevée

dans la couche S3 que dans les autres régions de la paroi cellulaire. Il conclut que le départ d'hémicelluloses, responsables de la résistance des fibres, doit être limité durant la fabrication de la pâte à papier.

Les études de la dégradation et de la microstructure de l'épicéa européen ont été menées de la température ambiante à 1400°C [34]. Trois domaines de température, donc trois domaines de dégradation chimique, ont été observés: (1) entre 27 et 247°C, l'évaporation de l'eau et la déshydratation accompagnées d'une dépolymérisation; (2) entre 247 et 347°C, la dégradation de tous les biopolymères et l'évaporation des fragments de faibles poids moléculaires; (3) au-dessus de 347°C, la première apparition des composés polyaromatiques. Cette décomposition séquentielle de la biomasse a déjà été mise en évidence par Ouensanga et al. [35], Bilba et al. [36], Shafizadeh [16], Maricilla et al. [37] respectivement pour la bagasse, la cellulose et les coques d'amandes. De plus, Paris et ses collaborateurs ont observé qu'une orientation préférentielle des feuillets de carbone parallèlement à l'axe de la cellule apparaît dès 427°C et qu'elle s'accroît avec la température [34].

Peu de résultats sur la composition chimique des fibres végétales sont présentés dans la littérature [35, 36, 38], ils sont reportés dans le tableau II-1. Les fibres végétales contiennent des constituants principaux (Cellulose, Hémicelluloses, Lignine) et des constituants secondaires tels que les extractibles mais également des cendres. Les extractibles sont des tannins polyphénoliques, des résines constituées d'alcools et d'acides terpéniques mais aussi des matières pectiques. Les cendres de la bagasse contiennent de nombreux oxydes tels que la silice, l'alumine, l'oxyde de fer ferrique, la chaux vive, l'oxyde de phosphore, l'oxyde de potassium, l'oxyde de titane, l'oxyde de sodium et l'oxyde de manganèse, par teneurs décroissantes [35].

Les fibres végétales susceptibles d'améliorer les caractéristiques mécaniques du futur composite sont celles qui présentent les teneurs en cellulose les plus élevées, selon Bledzki [22]. Par conséquent, ce sont les fibres de bagasse, de tronc de bananiers et de bambou qui devraient être les plus performantes du point de vue mécanique (Tableau II-1). Bien que ces trois fibres soient riches en cellulose, les fibres de tronc de bananiers peuvent présenter un comportement différent de celui de la bagasse et du bambou du fait de ses teneurs élevées en extractibles et en cendres.

**Tableau II-1 : Composition chimique de quelques fibres végétales**

Matériaux	Composition botanique (% massique)					Référence
	C	H	L	Extractibles	Cendres	
Fibres de bagasse	41,7	28,0	21,8	4,0	3,5	35
Fibres de pin	48,4 : Holocellulose		33,2	16,6	0,8	39
Fibres de tronc de bananier (enset)			2,82-2,96		14,01-15,99	47
Fibres de tronc de bananier	60,1 : Holocellulose dont 34,5 Cellulose		12,0	14,1	13,9	49
Fibres de l'écorce externe du tronc de bananier	65,2 : Holocellulose dont 40,2 Cellulose		12,7	8,1	14,6	49
Fibres de bambou	68,6		25,8	0,8	2,2	55

Avec C = Cellulose, H = Hémicelluloses, L = Lignine

L'étude de la dégradation thermique de la bagasse a été menée par calorimétrie différentielle à balayage entre la température ambiante et 700°C sous plusieurs atmosphères (azote, air, oxygène) par Ouensanga et Picard [35]. Une dégradation distincte des constituants principaux –lignine, cellulose, hémicellulose– a été mise en évidence. Le constituant le plus thermiquement stable est la lignine alors que les hémicelluloses se dégradent plus rapidement. Ce chercheur, tout comme Shafizadeh [31], a observé que la distribution chimique des constituants principaux des fibres de bagasse évolue en fonction de la localisation dans la tige [38]; le haut de la tige étant plus pauvre en lignine et en hémicelluloses. Les teneurs en cellulose ont été déterminées par la méthode Kruschner et Hoffer, en hémicelluloses plus précisément en pentosanes après une distillation de l'échantillon dans une solution d'acide chlorhydrique à 13,5% et en lignine suite à une hydrolyse en milieu acide sulfurique. Ces modes opératoires sont précisés à l'annexe 3.

L'influence, sur la dégradation chimique des fibres de bagasse, de paramètres de pyrolyse tels que la vitesse de montée en température, la température de maintien, la durée du traitement thermique a été étudiée par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier et par analyses élémentaires [36]. Les modifications structurales - diminution des intensités des pics de O-H, C-O et C=C et formation de pics de groupements alkyl - apparaissent dès 200°C, elles s'intensifient entre 300 et 400°C. De plus, un traitement thermique entre 200 et 300°C contribue à rendre les fibres de bagasse pyrolysées moins hygroscopiques que les fibres de bagasse non traitées, propriétés essentielles pour la réalisation de matériaux composites ayant des propriétés thermiques et mécaniques améliorées.

La composition chimique des pulpes de bagasse non blanchies (Annexe 2) et l'effet de la dégradation thermique (100-200°C), sur les propriétés physiques, de feuilles de papier de bagasse ont été proposés [40]. Le "pulping", ou procédé par lequel le bois est réduit en amas fibreux, conduit à une réduction importante de la teneur en lignine et par conséquent à un accroissement de la teneur relative en cellulose et en hémicelluloses.

Les dimensions et la finesse des fibres de bagasse ont été déterminées par l'analyse des images obtenues par microscopie électronique à balayage [41]. La corrélation entre la finesse et la surface de l'aire de la section transverse des fibres a été étudiée par la méthode des régressions linéaires. Chiparus et Chen ont établi que la méthode alternative proposée est convenable pour connaître les dimensions de fibres ne présentant pas une section transverse régulière.

Les charbons issus de l'acacia et de l'eucalyptus ont été étudiés par microscopie électronique à balayage (MEB) [19]. Pour des conditions de traitement thermique comparables, l'eucalyptus et l'acacia présentent des changements morphologiques similaires. La structure fibreuse de ces bois est conservée pendant leur carbonisation lente (4°C/min) même jusqu'à 1200°C. En revanche, à l'issue de carbonisations rapides, les échantillons étant placés directement dans le four à la température de consigne, les structures fibreuses de l'acacia et de l'eucalyptus sont détruites au-dessus de 600°C.

L'anisotropie des coefficients de dilatation thermique des fibres de jute a été observée par Cichocki et al. [42]. Ils sont négatifs dans le sens de la longueur des fibres et largement positifs transversalement. Cette anisotropie a également été mise en évidence pour le module

d'Young, le module d'élasticité longitudinal étant toujours supérieur au module transverse. Li et al. indiquent de plus que la résistance et la rigidité des fibres végétales dépendent de la teneur en cellulose et de l'angle entre les fibrilles de la sous-couche S2 et l'axe de la fibre [43].

Les propriétés mécaniques des fibres brésiliennes les plus convenables pour une incorporation dans la ciment ou les matrices alternatives ont été reportées [4]. Les caractéristiques des fibres naturelles sont hétérogènes dans leurs caractéristiques, pour certaines d'entre elles une variabilité de 50% peut être notée.

Sharma [44], dans une étude sur les fibres de lin, conclut que c'est la présence de composés non cellulosiques qui influence les propriétés physiques et chimiques de ces fibres suite à leur dégradation thermique. Shafizadeh est arrivé à la même conclusion pour la cellulose [16].

D'autres travaux concernant la pyrolyse de tourbe [29], de noyaux d'olives [45] ont été publiés. Des plantes semblables aux bananiers (enset) [46], des écorces du pin marin [39], des fibres de rayonne ou soie artificielle [47] ont également fait l'objet d'articles, dont les résultats les plus marquants sont présentés ci-après.

L'évolution structurale de la tourbe lors de sa dégradation thermique montre (1) la décomposition des carbohydrates entre 300 et 400°C, en particulier celle d'acides aliphatiques dans la fraction de cires alors que la teneur en esters aliphatiques reste constante, puis (2) la décomposition de longues chaînes d'hydrocarbures entre 400 et 500°C ont été mis en évidence [29].

Par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF), Simitzis et al. ont montré qu'il était possible d'élaborer des charbons adsorbants (activés ou non) à partir de la lignine Klason (Annexe 3) de noyaux d'olives, sous-produits de la fabrication d'huile d'olives [45]. L'aptitude de dégradation biochimique des "enset" par le bétail ainsi que leur composition chimique en lignine, polysaccharides, cendres, polyphénoliques, dichlorométhane, extractibles à l'eau ont été proposés.

La pyrolyse assistée sous pression de dihydrogène, entre 200 et 500°C, du bois de chêne a été décrite comme une méthode rapide pour obtenir des résidus enrichis en lignine [48]. Ce

procédé permet de simplifier la détermination de la teneur en lignine mais aussi d'obtenir des teneurs en lignine stables et performantes.

Depuis de nombreuses années au Portugal, des études sont menées pour arriver à une utilisation rationnelle des déchets de l'agriculture en vue de préserver l'environnement. Le tronc de bananier, plante annuelle des îles Madère, est proposé par Cordeiro et al. comme une nouvelle source de fibres lignocellulosiques pour la réalisation de matériaux composites [49]. Les méthodes décrites pour la détermination des teneurs en constituants principaux sont proches de celles proposées par Ouensanga [38]. Les teneurs massiques en holocellulose (cellulose+hémicelluloses) reportées sont supérieures à 60%, ce qui correspond à un rapport hémicellulose/cellulose proche de 1,2; valeur généralement relevée pour les autres espèces végétales. La teneur massique en lignine, autour de 12%, des troncs de bananiers est faible comparée à celle des autres plantes annuelles, elle est plus basse que celle des bois. Cela augure une délignification plus aisée des fibres de bananiers que celles des autres bois. Les troncs de bananiers présentent des teneurs élevées en extractibles polaires tels que l'eau, le di-éthyl-ether, l'éthanol et le toluène, pour un total variant de 8,1 à 14,1% massique. Les hémicelluloses jouant un rôle essentiel dans la fabrication du papier, elles ont fait l'objet d'une étude plus poussée. Deux hémicelluloses notées H1 et H2 ont été identifiées, elles sont constituées de glucose, de xylose, d'arabinose, de galactose et de mannose dans les proportions molaires 29:44:20:6:0 pour H1 et 75:13:8:2:2 pour H2.

La connaissance des compositions chimiques et de la microstructure des fibres lignocellulosiques est d'importance pour estimer les propriétés mécaniques des fibres. En effet, Koponen et al. [50], dans une modélisation du module élastique longitudinal de parois cellulaires de bois tendres et du retrait, ont montré que les paramètres influant sont (1) les teneurs et la distribution de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine dans les diverses parois (ML, P, S1, S2, S3), (2) des angles des fibrilles de la sous-couche S2 et (3) des épaisseurs des parois.

Plaisantin et al. ont mis en évidence un comportement élastoplastique des fibres de rayonne dû à sa structure amorphe et à une forte cohésion entre les molécules. Ce comportement devient linéaire et réversible lorsque ces fibres sont transformées en carbone suite à une pyrolyse au-delà de 500°C [47].

#### II.2.2.4 Fibres végétales et dégradation chimique

Les traitements chimiques, les plus couramment reportés sont les traitements basiques, bien connus dans les procédés de délignification [51, 54-57] et l'hydrolyse acide [52, 53, 61].

Afin d'isoler la cellulose de la bagasse de canne à sucre plusieurs attaques chimiques ont été comparées [51]. La séquence permettant de mieux délignifier la bagasse est la séquence (1) bain d'eau (70-80°C, 2h), (2) délignification par NaOCl à 1,3% à pH 3,5-4 ajusté par de l'acide acétique 10%, (3) extraction de l'holocellulose avec la potasse et la soude à 10% pendant 10 heures à 20°C. Elle conduit aux rendements en cellulose les meilleurs (44,7% de cellulose, 5,7% d'hémicelluloses, 1,6% de lignine). Un mélange d'acides acétique et nitrique conduit à des teneurs moindres en cellulose (43%) mais le résidu ne contient quasiment pas de lignine (0,2 à 0,6%).

Abou-Youssef et al. proposent de réaliser la délignification de la bagasse à basse température et à la pression atmosphérique par deux techniques, la première se faisant en deux étapes (soude/acide de Caro ou oxoacide H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>) et la 2<sup>ème</sup> en trois étapes (soude/oxoacide/soude) [52]. Pour les concentrations modérées en acide (34,5% de la masse de bagasse brute), la délignification est plus sélective pour le procédé en trois étapes. De plus, avec ce dernier, les rendements en pulpes sont meilleurs et les pulpes obtenues présentent de bonnes résistances. Toutefois, la résistance à la déchirure des feuilles préparées -à partir des pulpes du procédé en deux étapes- est supérieure aux autres issues du triple traitement chimique.

L'influence de trois traitements de bagasse de canne à sucre sur les produits de pyrolyse a été étudiée [53]. Ces traitements destinés à éliminer les cendres sont le lessivage à l'eau, le lessivage avec l'acide chlorhydrique 5mol/L et celui avec des solutions d'acide fluorhydrique (0,5 et 3% massique). Après le traitement chimique, les échantillons ont été réduits en cendres dans un four à moufle. Le lessivage à l'eau a un effet modéré sur le départ de cendres plus particulièrement sur le départ de Na et K. Dans ce cas, les extractibles constitués largement d'amidon, de sucres, de tannins phénoliques sont lavés, ce qui conduit à une réduction de la fraction massique en extractibles. L'attaque avec l'acide chlorhydrique conduit à une apparente croissance de la teneur en cendres, attribuée au départ plus important d'autres constituants de la bagasse en particulier les métaux alcalins (Mg, Ca, Al...). La solution HCl hydrolyse les hémicelluloses, ce qui réduit drastiquement la teneur en hémicelluloses et en extractibles avec pour conséquence une augmentation de la teneur apparente en cellulose de la

bagasse traitée. Les meilleurs résultats ont été obtenus par le traitement à l'acide fluorhydrique, montrant des teneurs en cendres aussi faibles que 0,03% massique pour une attaque par une solution HF à 3%. Le traitement avec HF non seulement accroît le pourcentage relatif en cellulose dans la bagasse traitée par élimination des extractibles et des hémicelluloses mais aussi il élimine les cendres. Das et al. indiquent que la suppression et/ou l'absence de cendres de la bagasse réduit la probabilité de décomposition de la lignine, catalysée par les cendres, en formant du charbon et de l'eau [53]. De plus, ces chercheurs ont mis en évidence, suite aux traitements acides (HCl, HF), une réduction importante de la fraction non polaire de l'huile. Les auteurs attribuent ce comportement à la formation de sucres de faibles poids moléculaires, d'alcools, d'acides carboxyliques résultant de la dégradation de la cellulose et des hémicelluloses due aux traitements acides.

La délignification du bambou a été menée par le procédé Kraft (attaque basique par la soude et le sulfure de sodium, Annexe 2) et par le pulping à la soude dans diverses conditions afin de tenter de corrélérer les paramètres de cuisson (teneurs en alcalins 14 à 20%, température, durée à la température maximale...) et les propriétés des pulpes obtenues [54]. Les résultats indiquent que le meilleur compromis pour obtenir de faibles teneurs en lignine, donc des indices Kappa faibles, correspond aux aptitudes de conversion en sulfures élevées (35 à 45%) pour de faibles teneurs en alcalins (14 à 16%). Dans ces conditions le rendement en pulpes ainsi que leurs viscosités sont élevés. De plus, ces chercheurs ont montré que la délignification des pulpes Kraft de bambou est plus aisée lorsqu'il s'agit d'une délignification oxygène-alcalin.

Afin de délignifier et de dissoudre les polysaccharides hémicellulosiques de la paille de blé, Sun et al. indiquent que le traitement optimal se fait avec une solution à 1,5% de NaOH pendant 144 heures à 20°C. Dans ces conditions, 60% de lignine et 80% de lignine+cellulose sont obtenus [55].

Le kenaf du Soudan traité par diverses cuissons alcalines (sulfite, anthraquinone...) conduit à la formation de pulpes avec des rendements bons à très bons, ces pulpes présentent de bonnes propriétés mécaniques [56]. Le travail sur les fibres de rayonne (viscose) a permis de corrélérer leur comportement mécanique lors de la traction avec les changements structuraux suite à leur pyrolyse.



La surface des fibres longues de kenaf a été modifiée par attaque à la soude (6% massique) afin que les groupements OH à la surface des fibres interagissent avec diverses résines polyester insaturés [57]. Les matériaux composites présentant les meilleurs module élastique, résistance à la flexion, adhésion sont ceux élaborés avec la matrice polymère modifiée, afin de la rendre polaire et donc plus hydrophile.

L'étude de l'influence de l'attaque acide (72% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) de noyaux d'olives pendant différentes durées a été réalisée par thermogravimétrie [58]. L'isolation de la lignine débute par l'élimination aisée des hémicelluloses mais aussi d'une partie de la cellulose. Un traitement plus poussé conduit au départ progressif de la cellulose mais aussi diminue la résistance thermique de la lignine du fait de la rupture de la structure tridimensionnelle de cette dernière.

Des pulpes d'eucalyptus présentant des propriétés physiques et chimiques élevées ont été obtenues par un procédé hydrothermal, en opérant à 175°C pendant 90 minutes avec 55% d'éthanol [59]. L'attaque enzymatique a été proposée pour améliorer la digestibilité de telles pulpes [60]. En effet, la lignine résiduelle de pulpes d'eucalyptus (Kraft) a été isolée par hydrolyse enzymatique de la cellulose suivie par une purification à la protéinase et au solvant d'extraction. La lignine du bois et des pulpes d'eucalyptus est constituée en majorité d'unités syringyl. La majeure partie de la lignine modifiée pendant le pulping est éliminée dans la liqueur de cuisson.

La production de pulpes et l'industrie papetière génèrent de déchets parmi lesquels la lignine-Kraft. Pouteau et al. tentent de valoriser cette lignine en évaluant ses activités anti-oxydantes [61]. La lignine-Kraft a été traitée par deux acides à température ambiante (acides sulfurique et hydrochlorique). Ces traitements acides conduisent à la polymérisation de la lignine-Kraft par un mécanisme faisant intervenir le carbone benzylique de la lignine. La lignine-Kraft modifiée présente de faibles teneurs en hydroxyles (aliphatique et phénolique), groupements qui augmentent leur activité anti-oxydante dans le polypropylène.

Afin d'améliorer les caractéristiques mécaniques de matériaux composites élaborés à partir de fibres végétales certains auteurs proposent de revêtir les fibres par des silanes [62, 63].

Adbelmouleh et al. proposent de modifier la surface de fibres cellulosiques grâce à des agents de couplage fonctionnel tels que les trialkoxysilanes placés dans une solution éthanol/eau

[62]. Ces auteurs ont observé une solubilisation aisée des silanes, un bon accrochage des revêtements, une uniformité du dépôt et un bon contrôle de l'épaisseur du revêtement. Ces silanes favorisent l'adhésion entre les fibres de cellulose revêtues et les matrices polymères.

D'autres types de revêtements silane ont été déposés sur des pulpes, du papier journal et de fibres de bois avant leur introduction dans une matrice ciment [63]. Il s'agissait pour les chercheurs d'étudier l'influence de ces revêtements sur les résistances à la flexion, à la compression et sur la ténacité des composites élaborés à 7 et à 28 jours. Les revêtements étudiés ont permis d'améliorer de manière sensible la résistance à la flexion ainsi que la ténacité des matériaux composites, alors qu'ils font diminuer leur résistance à la compression.

#### **II.2.2.5 Fibres végétales et caractéristiques physiques**

Dans l'abondante littérature sur les traitements des matériaux lignocellulosiques, très peu d'études concernent les propriétés mécaniques des fibres végétales [64]. Bien que ces fibres végétales ne soient pas aussi résistantes que le graphite (3400MPa), lorsque les propriétés sont ramenées au paramètre poids, les fibres de jute, de bambou, de lin ou de chanvre présentent de meilleures rigidités que celle du verre E (73GPa) [64] (Tableau II-2). Une grande variabilité des contraintes à la rupture est observée d'une espèce végétale à l'autre mais également pour une même espèce. Sur cette base du poids, certaines fibres végétales sont aussi résistantes que les fibres de verre (Tableau II-2).

**En résumé, la biomasse végétale fait l'objet d'études depuis de nombreuses années en vue d'être valorisée tant du point de vue calorifique, que pour des considérations environnementales par l'utilisation des déchets, que pour la connaissance fondamentale... Il s'agit pour les chercheurs travaillant sur la dégradation chimique ou thermique de la biomasse d'établir les conditions opératoires optimales afin d'obtenir la pâte papier, les pulpes, les charbons et les charbons actifs, les fibres pour la construction...à partir de matériaux lignocellulosiques de la forêt, de sous-produits agricoles ou agroindustriels disponibles dans leurs pays respectifs. Ces chercheurs sont aussi bien issus d'universités européennes, d'Asie, d'Amérique du nord ou du sud. Ils sont membres de départements tels que le génie agricole, la chimie ou la chimie appliquée, les sciences forestières, la physicochimie, les biomatériaux.**

L'étude de traitements tant thermique que chimique de la biomasse montre qu'elle est fortement dépendante de la température, la durée du traitement, la concentration, la nature chimique...des solvants et autres constituants chimiques utilisés mais aussi du procédé mis en œuvre. L'ensemble des travaux relatifs aux fibres végétales a mis en évidence une dégradation spécifique des constituants principaux de la biomasse (cellulose, hémicelluloses, lignine), fonction des paramètres précédemment cités. Ce sont les propriétés attendues du matériau final mais aussi le coût de la réalisation qui influenceront le choix des paramètres de manipulation.

**Tableau II-2 : Propriétés de quelques fibres végétales [64]**

<b>Fibre</b>	<b>Densité (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Humidité (% massique)</b>	<b>Déformation à la rupture (%)</b>	<b>Résistance à la rupture (MPa)</b>	<b>Module d'élasticité (GPa)</b>
Jute	1,3	12,6	1,5-1,8	393-773	26,5
Lin	1,5	10,0	2,7-3,2	345-1035	27,6
Chanvre	-	10,8	1,6	690	-
Sisal	1,5	11,0	2,0-2,5	511-635	9,4-22,0
Bogue de coco	1,2	8,0	30,0	175	4,0-6,0
Bambou	0,8	-	-	391-1000	48-89
Bois tendre	1,5	-	-	1000	40

### **II.2.3 Matrice cimentaire [65]**

Le ciment est un minéral artificiel pulvérulent, appelé liant hydraulique. Cette dénomination signifie en fait qu'il durcit à l'air et après le gâchage avec de l'eau. La pâte de ciment durcit suite à l'absorption de l'eau par les minéraux du clinker. Les réactions chimiques qui se déroulent sont appelées "hydratation". La pâte de ciment durcie résiste à l'eau et présente une résistance élevée.

Le ciment est fabriqué à partir de clinker préalablement broyé avec du gypse et de la pouzzolane. Le clinker, roche artificielle, est le résultat de la cuisson à 1450°C de roches brutes (calcaire, argile) broyées et mélangées dans des proportions déterminées (80 et 20% massique respectivement). Il entre dans 75% de la composition du ciment, il est constitué de

quatre phases minéralogiques et il contient environ 60% de sulfates. Ces phases minéralogiques sont l'alite ( $3\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  ou C3S), les aluminates tricalciques ( $3\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou C3A), les ferroaluminates ( $4\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou C4AF) et la belite ( $2\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  ou C2S). Les deux premières phases C3S et C3A sont plus réactives que les autres qui réagissent plus lentement. L'hydratation du clinker, plus précisément celle de C3A, est une réaction exothermique conduisant à la formation d'aiguilles d'aluminates hydratés qui bloquent l'hydratation du C3S; la prise du ciment est perturbée et les résistances mécaniques sont altérées. C'est pour contrebalancer ce comportement que des sulfates alcalins sous forme de gypse sont introduits simultanément.

Le gypse est une matière naturelle, constituée principalement de sulfates de calcium semi-hydraté ( $\text{CaSO}_4$ ,  $1/2 \text{H}_2\text{O}$ ). 5% massique maximum de gypse sont généralement incorporés afin de réguler la prise ultérieure du ciment. Ce taux est lié au fait que la nature chimique (sulfates alcalins ou non) et la teneur en sulfates affectent la durée de prise et la résistance à la compression du ciment à 28 jours. La teneur en  $\text{SO}_3$ , par conséquent celle du gypse ajouté, est limitée par les normes (3% maximum de  $\text{SO}_3$ ).

La pouzzolane est une roche volcanique, poreuse, de composition variant en fonction du lieu d'extraction. Elle est essentiellement composée de silice, d'alumine et d'oxyde de fer et entre dans 20% de la composition du ciment. Elle permet d'augmenter la qualité hydraulique des ciments et la résistance mécanique à long terme du mortier suite à la réaction avec l'eau et l'hydroxyde de calcium.

A l'heure actuelle, il existe en France cinq familles de ciments comprenant 27 ciments courants (Tableau II-3). La norme européenne EN 197-1 en définit les champs d'application. Entrée en vigueur en avril 2001 en remplacement d'une norme nationale plus ancienne, elle a introduit une toute nouvelle dénomination pour l'ensemble des ciments. Selon les usages souhaités, les ciments doivent présenter un certain nombre de caractéristiques originales : prise rapide, résistance, inertie face aux agressions chimiques... Ces propriétés dépendent de la composition même du ciment dont le seul élément commun reste le clinker ; son pourcentage peut varier de 5 à 100% massique.

- Les ciments dits Portland sont désignés CEM I (anciennement CPA), ils intègrent de 95 à 100 % massique de clinker. Ils conviennent pour des travaux de toutes natures en béton armé ou précontraint.

- Les ciments Portland composés se classent dans la catégorie CEM II (ex-CPJ) en version A ou B en fonction du pourcentage de clinker. Ces ciments sont adaptés pour les travaux de maçonnerie et la fabrication de béton armé ou précontraint.
- Les ciments de haut fourneau sont dits CEM III A, B (ex-CHF), ou C (ex-CLK). Outre le clinker, ils intègrent une partie plus ou moins importante de laitier de haut fourneau (de 36 à 95 %). Ces liants sont destinés aux travaux hydrauliques, en eaux agressives et pour les ouvrages de masse (fondations, piles de pont, bétons lourds, barrages...).
- La famille CEM IV regroupe les ciments pouzzolaniques (anciennement CPZ). La pouzzolane améliore la qualité hydraulique des ciments.
- Enfin, les ciments au laitier et aux cendres sont répertoriés dans la catégorie CEM V en version A ou B (ex-CLC). Ils permettent le même type d'applications que les CEM III.

La profession considère aussi d'autres ciments particuliers, non assujettis à la norme européenne EN 197-1. Ces derniers sont les ciments prompts naturels, les ciments à maçonner et les ciments alumineux.

Les ciments sont également fonction de leur classe de résistance à la compression (Tableau II-4). Dans la littérature, seule la conductivité thermique du béton est présentée, elle vaut 1W/mK ; aucune donnée concernant le ciment n'est disponible.

**Tableau II-3: Principales catégories de ciment [Normes européennes EN197-1]**

Type de ciment	Désignation	Pourcentage de clinker (% massique)	Constituants secondaires (% massique)	Nature des constituants secondaires
<b>CEM I</b>	Ciment Portland	95-100	0-5	-
<b>CEM II</b>	Ciment Portland composé	A : 65-79 B : 80-94	6-35	Laitiers de hauts fourneaux, fumées de silice, cendres volantes, Pouzzolanes
<b>CEM III</b>	Ciment de haut fourneau	A : 35-64 B : 20-34 C : 5-19	36-95	Laitiers de hauts fourneaux
<b>CEM IV</b>	Ciment pouzzolanique	45-89	11-55	Pouzzolanes, cendres volantes
<b>CEM V</b>	Ciment composé aux laitiers et aux cendres	A : 40-64 B : 20-39	36-84	Laitiers de hauts fourneaux, cendres volantes et/ou pouzzolanes

L'eau est indispensable à la fabrication de la pâte de ciment. De la teneur en eau dépendra la cohésion et la résistance du matériau. En effet un excès d'eau accroît la porosité du matériau, altère donc sa résistance mécanique et sa durabilité. Par conséquent le rapport eau/ciment est l'un des paramètres dont il faut tenir compte pour la préparation du ciment. L'hydratation complète du ciment nécessite un rapport eau/ciment égal à 0,38. D'autres critères tels que (1) la nature et la teneur des additifs, (2) la température ambiante et (3) la nature et la finesse du ciment influencent son hydratation.

**Tableau II-4: Classes de résistance [Normes européennes EN197-1]**

<b>Classe de résistance</b>	<b>Résistance initiale à la compression RI (MPa)</b>	<b>Résistance normalisée à la compression RN à 28 jours (MPa)</b>
32,5	7 jours: RI > 16	32,5 < RN < 52,5
32,5R	2 jours: RI > 10	32,5 < RN < 52,5
42,5	2 jours: RI > 10	42,5 < RN < 62,5
42,5R	2 jours: RI > 20	42,5 < RN < 62,5
52,5	2 jours: RI > 20	RN > 52,5
52,5R	2 jours: RI > 30	RN > 52,5

L'hydratation du ciment correspond à une succession de réactions chimiques conduisant à la formation de la pâte de ciment. Les principales réactions d'hydratation sont:

- l'hydratation de l'aluminate tricalcique C3A qui en présence de CaSO<sub>4</sub> conduit à la formation de la phase [3CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3CaSO<sub>4</sub>, 31H<sub>2</sub>O] appelée ettringite (trisulfoaluminate). La formation d'ettringite dans la pâte de ciment est bénéfique dans les premiers instants, elle contribue en effet à une baisse de la porosité et une augmentation de la résistance mécanique. En revanche, dans une pâte durcie, à sa formation est associée la fissuration et donc une perte de résistance.
- l'hydratation du sulfate tricalcique C3S qui conduit à la formation de la phase [3CaO, SiO<sub>2</sub>, 3H<sub>2</sub>O] et de l'hydroxyde de calcium Ca(OH)<sub>2</sub>
- l'hydratation du CaSiO<sub>2</sub> qui conduit à la formation de la phase [3CaO, 2SiO<sub>2</sub>, 3H<sub>2</sub>O] et de l'hydroxyde de calcium Ca(OH)<sub>2</sub>.

C'est la formation d'hydroxyde de calcium (portlandite) qui confère au ciment son caractère fortement alcalin. Les réactions d'hydratation des diverses phases contribuent de façon variable à l'exothermicité globale de la réaction entre l'eau et le ciment. La contribution la plus importante correspond à celle du silicate tricalcique C3S; la majeure partie de son hydratation

a lieu pendant les 28 premiers jours cependant la réaction complète peut prendre une année. L'hydratation du ciment est caractérisée par le temps de prise et la température maximale d'hydratation.

L'influence de cendres volantes, scories, calcaires et chaux sur l'hydratation du ciment Portland (OPC) a été étudiée par Sharma et Pandey par diffraction X [66]. Ils ont observé la formation des mêmes produits d'hydratation pour les mélanges OPC+cendres, OPC+scories et pour le ciment pur OPC, excepté les faibles teneurs en hydroxyde de calcium pendant les 28 premiers jours. Pour les ajouts de calcaires et de chaux, en plus des phases d'hydratation classiques de l'OPC, de fortes teneurs en portlandite  $\text{Ca(OH)}_2$  et de faibles quantités de carboaluminate de calcium ont été identifiées.

L'influence de paramètres, tels que l'âge, le rapport eau/ciment, la nature chimique des additifs, la fraction volumique des agrégats, la température et les conditions d'humidité, sur la conductivité thermique de pâte de ciment, de mortier et de béton (ciment+sable+graviers) a été étudiée [67]. Les bétons sont surtout sensibles à la fraction volumique d'agrégats et à l'humidité. Alors que pour les pâtes de ciment et les mortiers, ce sont le rapport eau/ciment et la nature des ajouts qui influencent le plus leur conductivité thermique. Pour les trois types de matériaux, il faut noter que l'âge change fortement leurs aptitudes thermiques.

Smaoui et al. ont montré que l'amélioration des propriétés thermiques des bétons est inversement proportionnelle à l'ajout de soude. De plus, la résistance mécanique des bétons les plus basiques diminuent du fait de leur nature poreuse [68].

#### **II.2.4 Matériaux composites fibres végétales/ciment (CFVC)**

Dès 1981, dans une étude critique des perspectives de l'incorporation de fibres naturelles dans les bétons afin de réaliser des matériaux pour la construction, Aziz a fait remarquer que pour obtenir un produit de qualité, il était nécessaire d'utiliser la technologie la mieux appropriée [6]. Les méthodes économiques et efficaces pour l'extraction des fibres, le traitement des fibres, la transformation en formes de côtes finies, la dispersion dans le béton, le moulage... sont des paramètres essentiels dont il faudra tenir compte. Des procédures de tests standardisés doivent être établies afin d'obtenir des produits de qualité. Une spécification fonctionnelle doit être précisée pour chaque type de fibres et aussi pour chaque application.

Le travail effectué pendant la thèse a montré la nécessité de traiter, en les revêtant, les fibres continues de carbure de silicium afin d'améliorer les compatibilités thermochimiques et thermomécaniques entre le renfort de SiC et la matrice de titane. Le problème à résoudre peut avoir semblé simple. En effet (1) le renfort filamentaire constitué uniquement de deux atomes le silicium et le carbone, avait une morphologie et une texture régulière et (2) la matrice était faite de titane pur. Toutefois ce problème simple à résoudre a nécessité le travail successif de trois doctorants. Les solutions proposées ont conduit à des résultats intéressants mais coûteux. Dans le cas des CFVC, le problème est plus complexe car (1) le renfort de fibres végétales est un multicomposant fait de constituants principaux et secondaires, (2) la morphologie et la texture irrégulières de ce renfort varient d'une espèce végétale à l'autre, (3) la matrice ciment est un minéral de composition chimique complexe.

Dans les travaux publiés sur les CFVC, l'accent a surtout été mis sur la caractérisation macroscopique des matériaux composites élaborés. En particulier, ce sont les propriétés mécaniques telles que la résistance à la rupture, la résistance à la compression, la ténacité... et les propriétés physiques telles que la détermination de la densité, de l'adsorption d'eau qui sont les paramètres les plus régulièrement étudiés. L'aspect chimique des CFVC a très peu été abordé.

#### **II.2.4.1 Elaboration et caractérisation des CFVC**

Divers types de matériaux composites pour la construction ont été étudiés, les matériaux obtenus à partir de pâte de ciment [7, 67] et ceux préparés à partir d'un mortier c'est-à-dire un mélange ciment+sable+eau [4, 8].

Aggarwal propose d'élaborer des composites faits de pâte de ciment et de fibres de bagasse avec des teneurs variables en bagasse (0-20% massique), une pression de moulage (1 à 5N/mm<sup>2</sup>) et un démoulage après 1 à 10h. Les fibres de bagasse ont été préalablement trempées dans l'eau pendant 2 heures puis mélangées au ciment ; le rapport eau/ciment étant égal à 0,40. Des mesures de densité, d'absorption d'eau, de gonflement, de résistance à la flexion et de résistance à la traction perpendiculairement au plan ont permis de montrer que (1) la bagasse peut être utilisée pour la production de composites présentant une bonne adhésion fibre/matrice; (2) les paramètres optimum d'élaboration sont 12-16% massique de bagasse, 2-3N/mm<sup>2</sup> de pression de moulage et temps de démoulage supérieurs à 6 heures; (3) les composites élaborés sont conformes aux attentes fixées par les normes pour les panneaux



de particules; (4) les composites bagasse/ciment peuvent être recommandés pour des applications internes et externes dans le logement. Aziz et al. [6] expliquent cette lente acceptation de l'introduction de fibres végétales dans le béton par le fait que le béton est un matériau de construction simple et peu cher. De plus, il peut être mis en œuvre grâce à des équipements non sophistiqués et il conduit à l'obtention d'une habitation résistante et durable. Certes les déchets végétaux ne coûtent rien ou presque mais ils nécessitent une plus grande adresse pour se les procurer, les mélanger au béton et mettre en forme le mélange ainsi obtenu [6]. Selon Aziz et al. [6], le succès des CFVC dépend plus de leurs aptitudes au vieillissement que de leurs propriétés mécaniques. Les CFVC ne sont, d'après eux, pas viables en tant que matériaux de structure mais un champ d'application prometteur des CFVC pour la construction est d'utiliser ces derniers comme couche externe d'autres matériaux.

L'étude de la durabilité des composites fibres de bagasse/ciment a été menée du point de vue de l'absorption d'eau suite à leur immersion dans l'eau pendant 720 jours et de leur exposition à des cycles accélérés de vieillissement [7]. Le cycle accéléré proposé est le suivant : (1) 72h d'immersion dans l'eau à 27°C, (2) 24h de séchage à l'air à 27°C et (3) 72h de chauffage à l'air sec à 70°C. Après 120 jours d'immersion, l'absorption d'eau augmente de 13,4 à 18,8% alors que pour 720 jours, elle croît faiblement jusqu'à 20,6%. Suite à 25 cycles accélérés, l'épaisseur de l'échantillon et l'absorption d'eau varient respectivement de 11,96 à 12,14mm et 14,05 à 16,45%. Le gonflement croît de 0,765% alors que la résistance interne de la liaison décroît de 1,10 à 0,94N/mm<sup>2</sup>. Les conséquences de l'humidité sur de tels composites bagasse/ciment peuvent conduire à l'extraction de composés solubles dans l'eau, leur décomposition en lignine de faibles poids moléculaires, en hémicellulose ou à la dégradation de produits résultant de la dégradation des fibres ; mais aussi à la rupture de la liaison fibre/matrice. Au stade ultime, l'humidité conduit à la délamination, la rupture et/ou le gonflement des échantillons. Toutefois, le gonflement et la résistance interne de la liaison mesurés restent malgré tout inférieurs aux normes spécifiques des panneaux de particules faits de ciment (BS : 5869 Part 4 : 1989).

Depuis plus de 20 ans, les scientifiques cherchent à valoriser le sisal autrement que par la fabrication de cordes, tapis, paillasons... [43]. En effet, les fibres de sisal sont peu coûteuses et légères, elles présentant une résistance et un module élastique spécifiques élevés alors qu'elles sont sans risque pour la santé, facilement disponibles dans certains pays et renouvelables. Elles sont incorporées également dans des matrices de ciment, de gypse, de

polymères ou de caoutchouc en tant que renfort. Dans cet article de revue, Li et ses collaborateurs ont montré que les fibres de sisal sont de réels renforts pour les matrices ciment, bien que les propriétés en tension des fibres ne soient pas uniformes le long de la fibre, les racines et les parties basses de la plante présentant des résistances à la rupture et module faibles. Les traitements de surface des fibres de sisal (silane, pyrolyse, traitement chimique) peuvent améliorer l'adhésion entre les fibres et le ciment et réduire l'absorption d'eau par les fibres. Dans les composites à matrice de ciment ou de gypse, l'adhésion sisal/matrice est moins bonne que dans d'autres matériaux composites car les fibres de sisal absorbent l'humidité du ciment et conduisent à une interface fibre/matrice de mauvaise qualité.

La dégradation des propriétés mécaniques des composites SiC/Ti, liée aux phénomènes de diffusion à l'interface fibre/matrice, a conduit pendant la thèse à traiter la surface des fibres par des revêtements de siliciures de titane choisis pour aller vers l'équilibre thermodynamique et thermomécanique du matériau. Contrairement aux composites SiC/Ti, l'adhésion faible entre fibres et matrice dans les CFVC doit être améliorée en traitant la surface des fibres. Dans les deux études, il s'agit d'améliorer les performances mécaniques du composite en traitant la surface des fibres.

Des fibres de sisal haché ont été incorporées dans du ciment puis déchaussées afin de mesurer la force de la liaison fibre/matrice et la tension de cisaillement [69]. Morissey et al. [69] ont établi que ces composites n'ont pas le comportement classique de ceux préparés avec des fibres cylindriques. De plus, ces auteurs ont montré que la résistance au déchaussement n'est pas proportionnelle à la longueur des fibres incluses dans le ciment mais qu'elle dépend de la résistance locale la plus élevée. Ainsi la longueur critique des fibres de sisal vaut 30mm, ce qui correspond à un élancement (ratio géométrique longueur/diamètre) de  $110 \pm 50$ , comparable à celui des fibres de pin [69], inférieur à celui des pulpes de banane valant 177 [70] mais supérieur à celui des pulpes d'eucalyptus dont l'élancement est égal à 61 [70]. "Le guide des bonnes pratiques pour l'utilisation des fibres dans le béton" [71] indique que les fibres permettent une meilleure répartition des contraintes mécaniques telles que la ductilité, la flexion, la tension, la torsion en cisaillement. De plus la liaison entre la matrice de béton et la fibre augmente proportionnellement avec le facteur d'élancement [71]. Les fibres dans le béton apportent une meilleure résistance aux déformations en flexion des ouvrages des bétons soumis à des charges. Elles apportent une meilleure cohésion et résistance intrinsèque de la

matrice, elles augmentent aussi la résistance à la propagation et à l'augmentation de la fissuration. Les fibres permettent une reprise en charge en post-fissuration en absorbant l'énergie de fissuration et en redistribuant les contraintes mécaniques dans la matrice de béton. Compte tenu des élancements observés les fibres végétales étudiées renforceront la matrice cimentaire.

Dès 1987, Coutts a comparé les propriétés de composites élaborés à partir de pulpes d'eucalyptus (bois dur) et de pin (bois tendre) [72]. Il a mis en évidence que les pulpes d'eucalyptus sont moins efficaces que celles issues du pin quand elles sont utilisées pour renforcer le ciment, surtout si ces pulpes de pin subissent préalablement un martèlement mécanique [73]. Coutts a indiqué que ce comportement est probablement dû aux faibles élancements et aux longueurs limitées des fibres de bois durs comparés à ceux des bois tendres.

Des composites pulpes de bambou (2-14% massique)/ciment (PBCC) ont été élaborés par la technique Hatschek utilisée largement pour les ciments renforcés par de pulpes de bois [74]. Coutts et al. ont repéré la teneur optimale de fibres (10% massique) conduisant à une résistance à la flexion voisine de 20MPa. Ils ont observé une augmentation de la ténacité, ce qui est fort intéressant, et de l'absorption d'eau, ce qui est préjudiciable [69], avec la teneur en fibres. La densité du PBCC décroît lentement, plus lentement que pour les composites élaborés à partir de bois tendres et de bois durs, alors que le volume poreux reste quasi constant dans le domaine de teneurs étudiées.

Plusieurs matériaux composites fibres de bagasse/ciment à répartition aléatoire ont été préparés par un simple mélange eau+ciment+fibres sèches [75, 76]. L'influence de divers paramètres sur la prise de composites a été étudiée (constituants botaniques, traitement des fibres, teneurs en fibres 0,5-2% massique, teneur en eau avec des rapports eau/ciment valant 0,40 et 0,60). Nous avons constaté un retardement de la prise des composites élaborés avec des fibres de bagasse non traitées. Ce comportement a été attribué à l'effet retardateur de prise des sucres solubles présents dans l'eau, des hémicelluloses et de la lignine des fibres. L'incorporation de fibres pyrolysées à 200°C n'a pas d'influence sur l'hydratation des composites, les paramètres d'hydratation que sont la température maximale d'hydratation et la durée pour atteindre cette température maximale étant les mêmes que pour la référence ciment+eau. Une étude calorimétrique différentielle à balayage des échantillons indique que

les composites fibres de bagasse/ciment sont stables thermiquement de la température ambiante à 300°C environ.

En Australie, Zhu et al. proposent de remplacer les fibres d'amiante utilisées dans la construction, pour limiter la consommation d'énergie, par des pulpes de bananier [5]. Les méthodes de préparation des pulpes ont été comparées en termes de tests mécaniques (résistance à la flexion, ténacité, module élastique) et de tests physiques (absorption d'eau, densité). Les types de pulpes de bananier étudiées sont les brins de fibres brutes ayant subies un broyage mécanique, les fibres préalablement coupées, séchées et tamisées avant le pulping, celles issues du tronc et directement transformées en pulpes. Ces chercheurs ont montré que les pulpes de bananier sont satisfaisantes pour une incorporation dans le ciment. Pour des ajouts de 8 à 16% massique de pulpes, les résistances à la flexion sont supérieures à 20MPa. En particulier pour 14% massique d'ajouts de pulpes, la résistance à la flexion vaut 25MPa, la ténacité 1,74kJ/m<sup>2</sup>, la masse volumique 1,45g/cm<sup>3</sup> et l'absorption d'eau reste inférieure à 25% en masse; ce qui fera de ces composites des matériaux adéquates pour la construction.

Au Brésil des chercheurs proposent d'élaborer des composites pour les toitures à partir de déchets aussi bien pour le renfort (fibres végétales) que pour la matrice (mâchefer) [4]. Ces plantes sont techniquement et économiquement utilisables en tant que renfort dans les matrices fragiles. Les composites les plus ductiles ont été obtenus pour les mélanges pulpes d'eucalyptus+mâchefer, coir (bogue de coco)+mâchefer ou fibres de sisal+pulpes d'eucalyptus+ mâchefer. Coutts avait établi précédemment que des caractéristiques performantes étaient obtenues avec l'eucalyptus [72].

Savastano et al. [76] proposent le mâchefer comme matrice alternative au ciment. Cette scorie poreuse est un déchet dont l'alcalinité est inférieure à celle du ciment. Compte tenu de son alcalinité réduite, cette matrice alternative est potentiellement mieux adaptée à un renforcement par des fibres végétales dont la lignine et les hémicelluloses se dégradent dans l'environnement fortement alcalin du ciment. Afin d'accélérer l'hydratation du mâchefer et donc d'avoir des vitesses de dissolution acceptables, des activateurs chimique tels que le gypse et la chaux lui sont ajoutés. Ces auteurs ont montré que pour des composites élaborés à partir de pulpes de sisal [78] ou de bananiers [79] ; le liant mâchefer permettant d'obtenir un composite, combinant résistance mécanique, absorption d'énergie et prix, est celui dont la matrice alternative est activée avec 10% massique de gypse et 2% massique de chaux.

La faisabilité de fibres de cocotier et de durion en tant que renforts pour la matrice ciment a été étudiée du point de vue de la résistance à la compression, la masse volumique et la conductivité thermique [8] mais aussi du point de vue de la contrainte à la rupture et du module élastique [10]. Ces composites, en plus de permettre de réaliser des économies d'énergie, satisfont aux normes des matériaux pour la construction tout en permettant de valoriser les déchets agro-industriels.

#### **II.2.4.2 Zone d'interaction fibre/matrice**

L'étude de l'interface fibre/matrice dans les composites à matrice ciment est importante car il est évident que leur durabilité est directement reliée aux changements de propriétés interfaciales [80].

Dans une étude sur les composites à répartition aléatoire, élaborés à partir de fibres naturelles (sisal, bogue de coco, amiante) ou synthétiques (polypropylène), Savastano et al. [81] ont montré que l'interface est généralement poreuse, microfissurée et riche en cristaux d'hydroxyde de calcium. La microfissuration des revêtements de siliciures de titane, interposés entre les filaments de carbure de silicium et la matrice, observée pendant la thèse, tout comme celle notée par Savastano et al., [81] est préjudiciable à la tenue mécanique du composite. Il convient, comme l'ont proposé Li et Stang [80] de densifier la zone de transition et d'accroître la force de la liaison fibre/matrice. Ces chercheurs indiquent que la réduction du rapport eau/ciment et/ou l'introduction de microsilice dans le mélange améliorent la compacité de la microstructure interfaciale [80]. Ils assurent que cette amélioration de la liaison peut être atteinte par la technique de déformation des fibres qui conduit à des interactions mécaniques locales entre fibre et matrice. Arsène et al. indiquent que la présence de peu de pores et de faible teneur en portlandite dans la zone de transition doit aussi conduire à une amélioration de la liaison fibre/matrice [71].

#### **II.2.4.3 Problèmes des CFVC**

Les pâtes de ciment et les mortiers peuvent être renforcés par des fibres végétales (CFVC) pour réaliser des matériaux de construction à parois minces (toiture, enduits muraux). Cependant ces CFVC subissent un vieillissement dans des environnements humides dans lesquels ils peuvent voir diminuer leurs résistances et ténacités [82, 83]. Ce problème de vieillissement est lié à la rupture des fibres et à une diminution du déchaussement dû à la fois

à l'affaiblissement des fibres (attaque alcaline), à la minéralisation des fibres du fait de la migration des produits d'hydratation du ciment et à la variation de volume des fibres liée aux grandes quantités d'eau absorbées par ces dernières. Pour améliorer la durabilité des fibres végétales plusieurs approches sont proposées : (1) imprégner les fibres d'agents bloquants et/ou d'agents hydrophobes, (2) réduire l'alcalinité de la matrice et (3) réduire la porosité de la matrice [84].

Les agents bloquants proposés par Gram (silicate de sodium, sulfite de sodium, sulfate de magnésium, composés du fer ou du cuivre ou du baryum, sels de sulfite) n'ont pas permis d'améliorer le vieillissement des fibres introduites dans le ciment [85]. Seuls une amine et l'acide stéarique sont des répulsifs de l'eau et donc des retardateurs à la fragilisation des composites [84]. La réduction de l'alcalinité du ciment a été envisagée par ajouts de pouzzolanes [85, 86]. Le remplacement de 45% du ciment par des fumées de silice, particules sphériques très fines obtenues par broyage du quartz assurant la fabrication de bétons très résistants, permet d'éliminer la perte en ténacité des composites.

Pour pallier ce problème de vieillissement Tolêdo propose de carbonater la matrice dans un milieu riche en  $\text{CO}_2$ , d'immerger les longues fibres de sisal et de coco dans une pâte de fumées de silice avant leur incorporation dans la matrice ciment (OPC) et de remplacer partiellement OPC par des fumées de silice et des mâchefers. La carbonatation et le remplacement partiel du ciment par les fumées de silice sont des approches efficaces pour obtenir des composites présentant un meilleur vieillissement. La substitution partielle du ciment par le BFS n'a pas d'effet sur la réduction de la fragilisation des composites [84, 87].

**D'après les nombreux travaux effectués sur les CFVC, il apparaît que l'incorporation de fibres végétales dans le ciment en vue de réaliser des matériaux pour la construction, peut offrir un avenir prometteur à cette branche d'activité. L'essentiel des études a été mené par des chercheurs du génie civil et des mécaniciens ; par conséquent les résultats publiés concernent pour la plupart les propriétés mécaniques des CFVC. Pour l'heure, les habitations réalisées à partir de CFVC n'ont pas été mises en œuvre car les constructions n'auraient qu'une durée de vie limitée ; les CFVC souffrant de problèmes de vieillissement donc de stabilité de performances au cours du temps. Un grand nombre de déchets à valoriser existe dans le monde. Cela représente autant d'associations fibres/matrice cimentaire à étudier. Comme l'a révélée l'étude bibliographique, peu de**

**données sur les fibres végétales et sur la corrélation entre les caractéristiques de ces fibres végétales et les propriétés du CFVC, existent. Une approche chimique du travail sur les CFVC serait alors originale pour améliorer la durabilité des CFVC. Cet objectif doit s'accompagner d'une meilleure connaissance (1) des caractéristiques du renfort fibreux végétal (composition chimique, morphologie, dimensions), (2) des mécanismes de réaction entre ce renfort et la matrice cimentaire et (3) des propriétés physiques du composite (prise, conductivité thermique, mécanique). L'étude des CFVC a très peu été abordée du point de vue de l'hydratation du composite et de celui de la conductivité thermique. Les valeurs de contraintes à la rupture seront nécessaires à une comparaison de nos échantillons par rapport à ceux réalisés dans d'autres régions. Pour mener à bien ce travail, nous sommes amenés à collaborer avec d'autres enseignants-chercheurs de l'Université des Antilles et de la Guyane tant pour les études morphologiques, dimensionnelles et thermiques. Des liens scientifiques se sont également tissés avec des chercheurs du génie civil et de mécanique d'universités de l'Amérique latine (Université de Sao Paulo, Université Pontifical de Rio) et des USA (Université de Princeton).**

## **II.3 Matières premières de notre étude**

### **II.3.1 Fibres végétales**

#### **II.3.1.1 Description des précurseurs lignocellulosiques**

#### **II.3.1.2 Matériel et méthodologie**

#### **II.3.1.3 Composition chimique**

##### **II.3.1.3.1 Composition botanique**

##### **II.3.1.3.2 Composition élémentaire**

#### **II.3.1.4 Morphologie, texture, dimensions et traitement**

##### **II.3.1.4.1 Morphologie, texture et traitement**

##### **II.3.1.4.2 Dimensions et traitement**

#### **II.3.1.5 Evolution structurale et pyrolyse**

### **II.3.2 Matrices cimentaires**



### **II.3 Matériaux de notre étude**

Les composites fibres végétales/ciment (CFVC) réalisés par l'équipe COVACHIMM sont obtenus à partir de fibres végétales ou de sous-produits agricoles tropicaux, car l'activité de production agricole et agro-alimentaire en Guadeloupe génère de nombreux déchets (bagasse, déchet de scierie...). L'agriculture est un secteur important de l'économie guadeloupéenne [3].

Les matériaux composites permettent de combiner les propriétés des constituants du composite, c'est-à-dire d'allier une bonne tenue mécanique de la matrice ciment à une bonne isolation thermique des fibres végétales. Notre ambition est de fabriquer aux Antilles-Guyane et particulièrement en Guadeloupe un produit à valeur ajoutée avérée à partir de ressources naturelles du pays, tout en permettant d'obtenir des matériaux de construction de coût plus modéré et de contribuer à la protection de notre environnement en limitant le stockage des déchets. Les CFVC sont en effet des matériaux dont les finalités d'applications dans le bâtiment sont variées : isolation thermique, isolation phonique, tenue à la sismicité...

Ce travail revêt deux aspects, un aspect fondamental et un aspect appliqué. L'aspect fondamental est abordé (1) pour les fibres végétales étudiées par l'étude chimique (composition botanique, traitements et perte de masse, traitements et analyse spectroscopique Infra Rouge à Transformée de Fourier) et l'étude de la texture par microscopie électronique à balayage (MEB), (2) pour les matériaux composites par la détermination des conductivités thermiques, des résistances mécaniques, des chaleurs dégagées lors de leur dégradation thermique. En ce qui concerne l'aspect plus appliqué de ce travail, il consiste à étudier la prise des composites, en particulier l'influence de paramètres tels que la teneur en fibres, les traitements des fibres et la teneur en eau, afin d'apporter un meilleur confort de travail aux ouvriers du bâtiment grâce à la diminution de la température d'hydratation et l'effet retardateur de prise.

#### **II.3.1 Fibres végétales**


Plusieurs types de fibres ont été étudiés tant du point de vue chimique que de celui de la morphologie. Il s'agit de fibres issues de précurseurs tels que la canne à sucre, le bananier, le cocotier ou le dictame. Ces précurseurs ont été choisis pour leur abondance et pour la longueur plus importante des fibres dans le cas du dictame.

### II.3.1.1 Description des précurseurs lignocellulosiques [87]

#### La CANNE A SUCRE / La BAGASSE

La canne à sucre est une graminée saccharifère, introduite aux Antilles en 1645 pour remplacer le tabac. Grâce à sa double industrie (rhum, sucre), la canne à sucre occupe en Guadeloupe la 1<sup>ère</sup> place parmi les richesses du pays, bien qu'une baisse importante des surfaces cultivées est observée depuis une trentaine d'années [88].

La bagasse est le résidu lignocellulosique solide issu de l'extraction du jus de la canne à sucre. La canne à sucre est une grande herbe vivace, rhizomateuse. De ce rhizome partent des tiges aériennes cylindriques, hautes de 2 à 5 mètres, de poids variant de 0,3 à 6 kilos dont le diamètre évolue entre 1,5 et 6 cm. Ce sont ces tiges aériennes qui sont utilisées dans l'industrie.

	<p><i>Nom scientifique</i> : Saccharum Officinarum L.</p> <p><i>Classification</i> : Graminées</p> <p><i>Origine</i> : Nouvelle-Guinée</p> <p><i>Date d'introduction</i> : 1645</p>
--	---

En Guadeloupe, la canne à sucre est abondamment cultivée, environ 570 000 tonnes par an, pour la production de sucre et de rhum [3]. La bagasse est donc abondamment disponible puisque l'extraction d'une tonne de canne conduit à environ 300kg de bagasse [89]. Elle est constituée d'une couche externe fibreuse et dure alors que l'intérieur est spongieux et non fibreux. Traditionnellement, elle est valorisée en tant que combustible pour la sucrerie et de fourrage pour les animaux.

#### Le BANANIER

Le bananier est une herbe de très grande taille, de 2 à 16 mètres de haut. Il est composé de gaines foliaires étroitement imbriquées maintenues rigides par la présence de longues fibres et

par la turgescence des tissus. Elles forment ainsi le pseudo-tronc. Après la cueillette des régimes de bananes, le pseudo-tronc de bananier doit être coupé. Il représente donc une quantité de déchet agro-industriel non négligeable. Il est constitué d'environ 24% massique de fibres. Celles-ci sont utilisées pour la fabrication de certains papiers notamment ceux pour lesquels une grande solidité est requise [90]. Elles ont aussi d'autres usages tels que la fabrication de cordes ou de ficelles. Les propriétés des fibres du pseudo-tronc du bananier sont pour le moment très peu étudiées comparativement aux fibres de bagasse.



Nom scientifique : Musa acuminata

Classification : Musacées

Origine : Asie du sud-est

Date d'introduction : 1516 par le Père Thomas Berlanga


Les bananiers sont largement cultivés en Guadeloupe, environ 88 000 tonnes de bananes sont exportées par an. La banane est destinée principalement à l'exportation et joue un rôle important dans l'économie guadeloupéenne [3]. Aucune donnée n'étant disponible sur les tonnages annuels en troncs morts et en feuilles de bananiers, ils ont été estimés à 88 000 et 22 000 tonnes respectivement.

### **Le COCOTIER**

C'est une monocotylédone arborescente de la famille des Arecacées. Il est cultivé dans les zones intertropicales humides. Il s'agit d'une plante de 20 à 30 mètres, surmontée de 25 à 26 feuilles. Tronc à écorce lisse et grise, on y trouve les cicatrices des anciennes feuilles. Les feuilles d'une longueur de 4 à 6 mètres et 1 mètre de large sont nervurées, comme les barbes d'une plume. Le fruit charnu contient une graine unique. Son mésocarpe ou bogue, partie du fruit comprise entre la peau et le noyau, est fibreux et épais (4 à 8 cm d'épaisseur); alors que l'endocarpe ou noix, est ligneux. La graine se trouvant à l'intérieur de cet ensemble est en

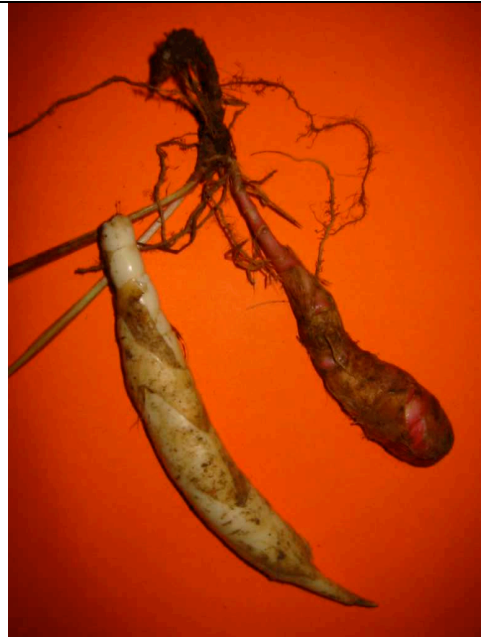
partie solide (pulpe) et en partie liquide (eau de coco), cette eau se solidifiera progressivement [91, 92].

Le cocotier est certainement l'une des plantes les plus utilisées à travers le monde, à cause de cela il est nommé l'arbre aux 100 usages. Le tronc, même s'il ne développe pas de vrai bois, est employé en charpente alors que les feuilles sont tissées pour en faire des nattes, des chapeaux, des paniers. La sève mise à fermenter donne une boisson alcoolisée et un vinaigre. Mais c'est pour le fruit, particulièrement la pulpe, que l'on cultive cette plante. En effet, après séchage, elle donne le coprah duquel on extrait une huile utilisée en savonnerie mais aussi pour la margarine, le beurre de coco ou encore les huiles de table [91]. Dans ce travail, la gaine foliaire, nappe fibreuse située à la base des feuilles, ainsi que la bogue du fruit ont été étudiées.

	<p><u>Nom scientifique</u> : <i>Cocos nucifera</i> L. (du grec « kokkos » qui signifie noix)</p> <p><u>Famille</u> : Arécacées</p> <p><u>Origine</u> : Asie du Sud-Est ou Amérique centrale</p> <p><u>Date d'introduction</u> : Probablement au milieu du 17<sup>e</sup> siècle colonisant spontanément les Antilles Françaises</p>
--	---

### **Le DICTAME**

Le dictame est un rhizome tubéreux en forme de fuseau, accompagné de racines fibreuses de 20 à 30 cm de long et 2,5 à 3 cm de diamètre [93]. Il possède des tiges droites de 1 à 1,50 mètre de long. Les feuilles sont amples, ovales et lancéolées. Les fleurs plutôt petites sont blanches, solitaires. La farine de dictame obtenue à partir du rhizome est riche en vitamine A, fer et calcium. Elle est donc très utilisée pour la préparation de bouillie pour les jeunes enfants [93]. L'obtention de la farine génère le résidu fibreux qui fera l'objet de notre étude.



Nom scientifique : Maranta arundinacea

Famille : Marantacées

Origine : Amérique du sud

Cultivé en Martinique, Guadeloupe, Jamaïque, à la Réunion, en Guyane et en Inde

### II.3.1.2 Matériel et méthodologie

Les fibres de bagasse (B), feuilles de bananiers (FB), pseudo-tronc de bananiers (TB), bogues de coco (BC), gaines foliaires du cocotier situées à la base des branches de l'arbre (TC), tubercules de dictame récoltés à des périodes espacées de 6 mois (TD1 et TD2) ont été étudiées.

Deux à 5 grammes de fibres tamisées, placés dans un four tubulaire en quartz, ont été pyrolysés entre 200 et 700°C, sous flux de gaz inerte (N<sub>2</sub>, 2L/h) pendant 2 heures afin de déterminer les conditions optimales de pyrolyse avant leur incorporation dans la matrice cimentaire.

Des attaques chimiques de fibres de bagasse ont été réalisées, les fibres sont notées BA lorsqu'elles ont subi un traitement acide et BB pour un traitement basique. Ces mêmes traitements chimiques ont également été effectués sur les fibres issues du pseudo-tronc de bananier (TBA et TBB). Les fibres, non tamisées, ont été placées pendant une heure dans un bain bouillant à 5% massique d'acide sulfurique concentré pour l'attaque acide et 5% massique d'hydroxyde de calcium pour le traitement basique. Elles ont ensuite été rincées dans plusieurs bains d'eau distillée jusqu'à la neutralité du bain. Toutes les fibres ont été séchées à l'air, broyées et tamisées avant d'être analysées.

Les notations, tamisages et traitements effectués sur ces fibres sont présentés dans le tableau II-5.

**Tableau II-5 : Fibres végétales et traitements**

Précurseurs	Référence	Diamètre (mm)	Traitement	Précurseurs	Référence	Diamètre (mm)	Traitement
<b>Bagasse de canne à sucre</b>	B	0,4 à 1	Aucun	<b>Pseudo-tronc De bananiers</b>	TB	0,125 à 0,4	Aucun
	Bpyr	0,4 à 1	Pyrolyse à 200°C		TBpyr	0,125 à 0,4	Pyrolyse à 200°C
	BA	0,4 à 1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5% massique		TBA	0,4 à 1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5% massique
	BB	0,4 à 1	Ca(OH) <sub>2</sub> 5% massique		TBB	0,4 à 1	Ca(OH) <sub>2</sub> 5% massique
<b>Bogue de coco</b>	BC	0,125 à 0,4	Aucun	<b>Feuilles De bananiers</b>	FB	0,125 à 0,4	Aucun
	BCpyr	0,125 à 0,4	Pyrolyse à 200°C		FBpyr	0,125 à 0,4	Pyrolyse à 200°C
<b>Gaines foliaires de cocotiers</b>	TC	0,125 à 0,4	Aucun				
	TCpyr	0,125 à 0,4	Pyrolyse à 200°C				
<b>Tubercules de dictame</b>	TD1	0,125 à 0,4	Aucun	<b>Tubercules de dictame</b>	TD2	0,125 à 0,4	Aucun
	TD1pyr	0,125 à 0,4	Pyrolyse à 200°C		TD2pyr	0,125 à 0,4	Pyrolyse à 200°C

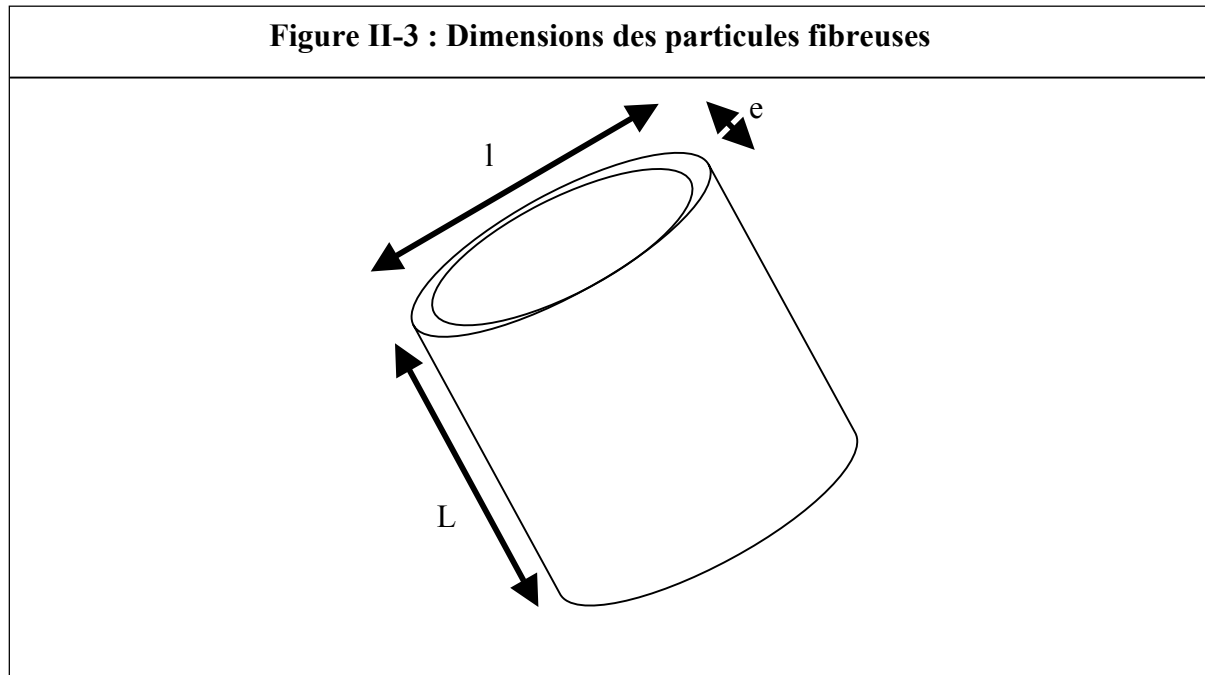
Plusieurs déterminations ayant été réalisées pour chaque teneur, les moyennes ont été calculées pour les différents teneurs en constituants botaniques. Les totaux des compositions botaniques n'étant pas égaux à 100%, les teneurs relatives en constituants principaux et secondaires ont été déterminées pour faciliter l'analyse des résultats ; elles sont reportées en italique (Tableau II-6).

Les compositions chimiques élémentaires en carbone, hydrogène, oxygène et azote ont été déterminées pour quelques fibres au Service Central d'Analyse du CNRS de Vernaison (France) (Tableau II-7).

La morphologie et la texture des particules de fibres ont été suivies par microscopie électronique à balayage (MEB Hitachi S2500).

Grâce à une loupe binoculaire, les dimensions (L, l, e, Figure II-3) ont été mesurées pour une centaine de particules de fibres de chaque type (Tableau II-8). L'analyse statistique des mesures a été effectuée par le biais du logiciel MINITAB. Elle a permis de représenter les histogrammes, d'établir les lois de distribution statistique pour les trois dimensions et ainsi de

comparer les espèces botaniques et les traitements. De plus, la zone de contact entre le renfort particulaire et le ciment ainsi que l'éclatement jouant un rôle important sur les futures propriétés du composite CFVC, la surface de contact et le facteur d'éclatement ont été calculés.



L'évolution structurale des échantillons pulvérulents, suite aux traitements, a été menée grâce à un spectromètre Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF). L'étude de l'évolution de la structure des fibres de bagasse a été réalisée [36]. Il en est de même pour les fibres issues du cocotier, bananier et dictame.

Le travail sur les propriétés thermiques des matériaux composites fibres végétales/ciment est une étape clef dans la démarche d'utilisation de ces matériaux dans le domaine de la construction. Nous nous sommes proposés d'étudier les propriétés thermiques de matériaux composites à base de fibres de bagasse et de tronc de bananier. L'évolution de ces propriétés a été, dans un premier temps, étudiée en fonction de la teneur en fibres pyrolysées et de l'âge du composite. Afin de vieillir les échantillons, les matériaux composites ont été laissés à l'air, à 20°C en laboratoire pendant 7, 14, 28 et 45 jours. La méthodologie sera détaillée dans le chapitre suivant qui concerne les CFVC.

### II.3.1.3 Composition chimique

#### II.3.1.3.1 Composition botanique

Les teneurs en principaux constituants botaniques des fibres -cellulose, hemicellulose, lignine- ont été déterminées grâce à une méthode décrite par Ouensanga et al. [35] (Annexe 3). Elles sont reportées dans le tableau II-6. Les données indiquées sont les valeurs moyennes issues de différentes récoltes. Dans tous les calculs, l'humidité a été déduite, les teneurs ont donc été déterminées à partir de la masse de matière sèche.

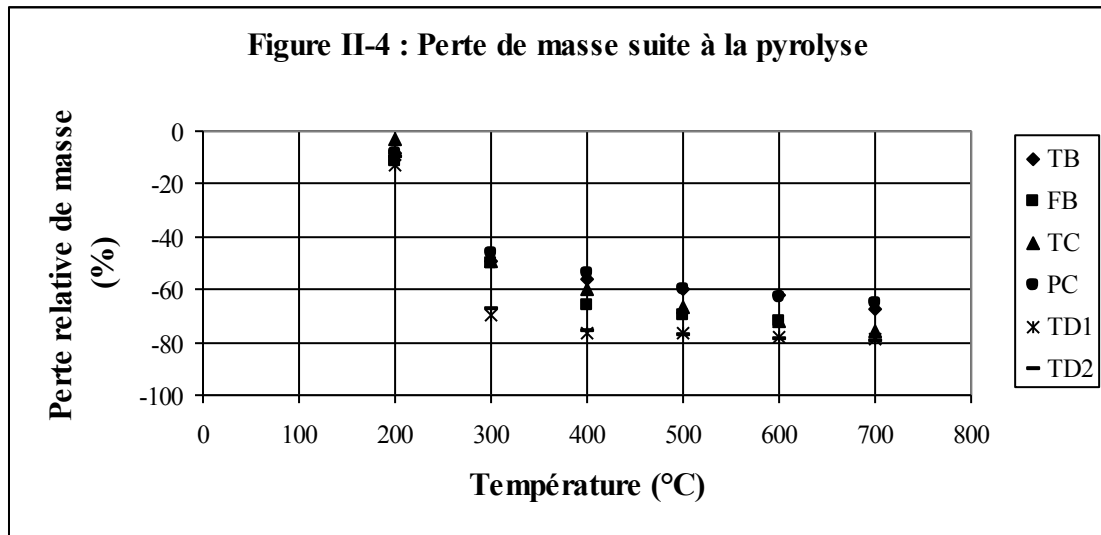
**Tableau II-6 : Composition en principaux constituants botaniques**

<b>Fibres</b>	<b>Humidité</b> (% massique)	<b>E</b> (% massique)	<b>C</b> (% massique)	<b>H</b> (% massique)	<b>L</b> (% massique)	<b>E+C+H+L</b> (% massique)
<b>TB</b>	7,76±1,42	9,70±0,11 <i>11,78</i>	31,18±3,61 <i>37,97</i>	13,86±2,03 <i>16,88</i>	27,48±0,66 <i>33,46</i>	82,22±7,93 <i>100,00</i>
<b>TBpyr</b>	11,94	6,42 <i>8,34</i>	35,08 <i>45,57</i>	12,38 <i>16,08</i>	23,1 <i>30,00</i>	76,98 <i>100,00</i>
<b>TBA</b>	24,87	11,29 <i>11,88</i>	50,82 <i>53,50</i>	6,32 <i>6,65</i>	26,56 <i>27,96</i>	94,99 <i>100,00</i>
<b>TBB</b>	11,86	1,14 <i>1,83</i>	34,46 <i>55,42</i>	10,68 <i>17,18</i>	15,89 <i>25,55</i>	62,17 <i>100,00</i>
<b>FB</b>	11,69±0,03	9,84±0,11 <i>12,69</i>	25,75±1,42 <i>33,22</i>	17,08±1,11 <i>22,03</i>	24,84±1,32 <i>32,04</i>	77,51±4,78 <i>100,00</i>
<b>FBpyr</b>	6,61	7,32 <i>9,17</i>	26,48 <i>33,15</i>	16,72 <i>20,93</i>	29,34 <i>36,74</i>	79,86 <i>100,00</i>
<b>BC</b>	13,68	8,77 <i>9,83</i>	21,22 <i>23,79</i>	12,69 <i>14,22</i>	46,50 <i>52,14</i>	89,18 <i>100,00</i>
<b>BCpyr</b>	5,62	3,76 <i>4,31</i>	37,07 <i>42,45</i>	15,07 <i>17,26</i>	31,42 <i>35,98</i>	87,32 <i>100,00</i>
<b>TC</b>	5,90±1,84	1,74±0,71 <i>2,14</i>	30,57±2,88 <i>37,67</i>	19,45±3,46 <i>23,97</i>	29,38±4,36 <i>36,21</i>	81,14±13,73 <i>100,00</i>
<b>TCpyr</b>	5,29	3,62 <i>4,46</i>	28,22 <i>34,78</i>	9,49 <i>11,69</i>	50,34 <i>62,04</i>	91,67 <i>100,00</i>
<b>TD1</b>	10,68	2,51 <i>2,54</i>	37,73 <i>38,15</i>	31,70 <i>32,05</i>	26,96 <i>27,26</i>	98,90 <i>100,00</i>
<b>TD2</b>	11,36	3,77 <i>3,81</i>	39,99 <i>40,43</i>	31,19 <i>31,54</i>	22,50 <i>22,75</i>	97,45 <i>100,00</i>
<b>B</b>	7,50±0,05	3,90±0,39 <i>3,92</i>	48,38±1,44 <i>48,68</i>	25,30±2,34 <i>25,46</i>	21,80±1,73 <i>21,96</i>	99,38±6,85 <i>100,00</i>
<b>Bpyr</b>	12,21	1,80 <i>1,88</i>	47,30 <i>49,38</i>	24,54 <i>25,62</i>	22,15 <i>23,12</i>	95,79 <i>100,00</i>
<b>BA</b>	13,64	5,70 <i>5,74</i>	57,84 <i>58,28</i>	10,28 <i>10,36</i>	25,42 <i>25,61</i>	99,24 <i>100,00</i>
<b>BB</b>	5,17	2,35 <i>2,75</i>	50,35 <i>59,02</i>	15,75 <i>18,46</i>	16,86 <i>19,76</i>	85,31 <i>100,00</i>

Avec E=Extractibles (composés pouvant être extraits par un mélange éthanol/toluène), C=Cellulose, H=Hémicelluloses, L=Lignine, en italique=teneurs recalculées pour un total ramené à 100%



Le meilleur compromis entre perte de masse (Figure II-4), dégradation des sucres des fibres, a conduit à opter pour une température de pyrolyse de 200°C. Pour la réalisation des composites, seules les fibres pyrolysées à 200°C ont été incorporées, aussi seules leurs compositions botaniques ont été déterminées et reportées (Tableau II-6).



#### **Composition botanique et espèce botanique (Fibres non traitées TB, FB, TC, TD, B)**

Les teneurs respectives des constituants botaniques des fibres brutes étudiées diffèrent d'un précurseur à l'autre. Ce constat paraît d'autant plus prévisible, que les environnements agricoles des précurseurs donc de leurs besoins, sont différents. Le précurseur le plus riche en cellulose, c'est-à-dire à priori celui qui sera le plus résistant selon Bledzki [22], est la bagasse. Pour un même précurseur, les teneurs en constituants sont variables : ici la teneur en holocellulose des fibres de coco BC ne dépasse pas 38% massique, alors que, celles issues de la gaine foliaire atteignent 61% massique. Excepté dans le cas de BC, l'holocellulose est le constituant majoritaire des fibres.

Il convient de noter que les fibres étudiées ne contiennent pas uniquement les constituants botaniques principaux (E+C+H+L), les pourcentages totaux massiques atteignant rarement 100%. Ces écarts pourraient s'expliquer par des teneurs négligées en substances contenant des protéines ou encore par le fait que seules les pentosanes sont dosées par le procédé décrit par Ouensanga [35]. En effet en ce qui concerne les protéines, les bois verts sont plus riches en azote organique que les bois «anciens». De plus, les prélèvements de feuilles et de pseudo-troncs ont été effectués quelques jours après la récolte ; or, durant la période de production

des régimes de bananes, la teneur en substances protéiques augmente considérablement, d'où un écart par rapport à 100% plus important pour le pseudo-tronc et les feuilles de bananier non traités [94, 95].

Les teneurs en lignine de TD1 et TD2 sont différentes, l'écart valant 4,51%. Le fait que les échantillons proviennent de fibres de dictame séchées à deux périodes différentes expliquerait cette observation. En effet, comme l'ont montrée Marquez et al. [17], la composition botanique est fortement dépendante de l'état physiologique de la plante (âge, localisation dans la plante...) et des conditions agro-pédologiques (composition des sols, hydrographie...). Pour les hémicelluloses, l'écart entre TD1 et TD2 est moins élevé (0,5%), il reste donc raisonnable. La somme totale des teneurs en composants principaux pour les deux types est proche de 100% montrant que le résidu fibreux de dictame est peu riche en minéraux. La dictame est le précurseur qui contient le plus d'hémicelluloses de tous avec environ 32% alors que le coco n'en présente que 14%.

Pour les fibres brutes de la bagasse tout comme pour celles du dictame, le pourcentage global en constituants principaux est proche de 100% montrant que la bagasse est aussi peu riche en minéraux. La bagasse est l'échantillon le plus riche en holocellulose ; un écart de 20% est noté entre les taux d'holocellulose de B et TB.

### **Composition botanique et traitement thermique (Bpyr, TBpyr, FBpyr, TCpyr, BCpyr)**

Les pourcentages totaux en constituants principaux restent toujours inférieurs à 100%, montrant que certains composés ne sont pas quantifiés. C'est par exemple le cas pour les sucres autres que les pentosanes, en effet le mode opératoire mis en œuvre est spécifique des pentosanes (Annexe 3). La pyrolyse semble conduire à une augmentation de la teneur en cellulose et à une diminution de la teneur en hémicelluloses, excepté pour BCpyr pour lequel une spectaculaire chute du taux de lignine et une augmentation des teneurs relatives en cellulose et en hémicelluloses sont notées. L'évolution de la teneur en hémicelluloses est en accord avec les observations de Ouensanga et al. qui ont montré la décomposition préférentielle des hémicelluloses pour les basses températures [35]. Cette décomposition conduit à l'augmentation en proportion des autres constituants.

En ce qui concerne les constituants secondaires et la lignine, une diminution des teneurs en extractibles, excepté pour TC, est observée ainsi qu'une stabilisation du pourcentage en

lignine pour les fibres de bagasse et une réduction de celui des fibres de tronc de bananier. Des chercheurs ont montré que ce sont les composés volatils tels que le méthanol et l'acide acétique qui sont éliminés lors de la pyrolyse [16]. Ceci expliquerait la diminution de la teneur en extractibles observée pour TB, FB, BC et B.

Shafizadeh a observé que la dégradation thermique de la biomasse conduit à la transformation lente de la lignine en résidu carboné dès 250°C alors que celle des celluloses et hémicelluloses ne débute que vers 300°C [16]. L'augmentation du caractère hydrophobe est due à la perte partielle des groupements OH de la lignine lors de la pyrolyse. Ceci a pu être conforté par des observations de mouillabilité des fibres lors de l'élaboration des composites ; ces observations ont permis d'apprécier que les fibres deviennent plus hydrophobes après le traitement thermique. Les propriétés chimiques des fibres naturelles étant gouvernées par l'oxygène contenu dans ces groupes fonctionnels, des liaisons hydrogène se forment entre l'oxygène des fibres et l'hydrogène des molécules d'eau. Par conséquent, moins la fibre possède de groupements OH et plus son pouvoir de rétention d'eau est faible.

### **Composition botanique et traitement chimique (TBA, TBB, BA, BB)**

Les analyses botaniques effectuées sur les deux types de fibres (TB et B) conduisent à des résultats différents selon le type de traitement chimique.

Le traitement acide conduit quel que soit le type de fibres à une diminution de la teneur en hémicelluloses ainsi qu'à un enrichissement en cellulose et en extractibles. Il semble que l'acide sulfurique entraîne une hydrolyse des hémicelluloses et que le temps de réaction ne soit pas assez long pour qu'il y ait une hydrolyse totale ; des taux en hémicelluloses de 6 à 10% restent encore observés. L'hydrolyse des hémicelluloses se traduirait par la rupture des liaisons acétal et par la formation d'hexoses tels que le galactane et de pentoses tels que le xyloxy, composés solubles dans l'eau. L'augmentation de la teneur en extractibles laisserait supposer qu'il se forme de nouveaux constituants secondaires. L'acide sulfurique pourrait également se complexer avec d'autres constituants secondaires empêchant ainsi leur hydrolyse en augmentant la masse du résidu obtenu, d'où l'augmentation de la teneur en extractibles.

Par ailleurs, des teneurs en cellulose supérieures à celles des échantillons bruts sont notées ; elles sont directement proportionnellement liées à la réduction du taux des hémicelluloses. En

présence d'acide sulfurique, la cellulose se transforme en ester  $C_6H_8O_3(SO_4H)_2$ , ce qui augmenterait la masse en cellulose et donc leurs taux. Les groupes hydroxyles ne constituent pas seulement des sites pour l'absorption d'eau mais ils sont la base de nombreuses modifications chimiques.

De plus, l'action des acides sur la cellulose peut aussi se traduire par une attaque des liaisons glucosidiques par les ions hydrogénéoïdes  $H^+$ . Il peut également avoir des ruptures des fibrilles au niveau des zones de moindre résistance, ce qui peut entraîner une séparation des éléments constitutifs de la fibre. Ainsi, les analyses botaniques auraient été effectuées sur des fibres dont les constituants sont déjà séparés. Par ailleurs, nous pouvons aussi noter qu'en milieu acide, la cellulose se transforme facilement en oxycellulose, aussi ce serait de l'oxycellulose qui serait dosé lors des analyses botaniques. Une autre hypothèse peut être envisagée : l'acide sulfurique modifierait la structure de la lignine entourant la cellulose en formant des complexes entre la lignine et les polysaccharides, celle-ci deviendrait alors plus résistante. Ainsi lors de l'attaque à l'acide nitrique nécessaire à la détermination du taux de cellulose, cette dernière n'est pas complètement détruite expliquant ainsi la teneur élevée en cellulose obtenue.

En ce qui concerne le traitement basique, les seules conséquences sont (1) une diminution de la teneur en lignine et en extractibles qui entraînent pour la bagasse une diminution du bilan de matière de l'ordre de 15% alors qu'elle est de plus de 30% pour le tronc de bananier, et (2) un enrichissement en carbone. L'attaque basique semble conduire à une transformation, de la fibre en composés volatils, plus importante que le traitement acide d'une part et pour TB en particulier. Notons que des études ont montré que la lignine peut être dissoute en milieu basique. En effet, en milieu basique, dès 100°C, la lignine se transforme en acides ligno-sulfoniques solubles. L'étude de la structure des lignines est difficile et, de plus, les relations entre les lignines et les autres constituants des parois sont mal connues. Cependant, à température élevée la lignine est hydrolysable. Par ailleurs, il est probable que le traitement basique hydrolyse une partie des constituants secondaires, la réaction n'étant pas totale après une heure dans une eau bouillante basique.

La comparaison des teneurs en cellulose des échantillons «acides» et des fibres «basiques» par rapport aux échantillons bruts montre un enrichissement en cellulose plus important pour le traitement basique comme l'ont montré Sun et al. [51, 55]. Les coefficients

multiplicateurs pour passer des taux bruts aux taux «basiques» valent alors 1,46 pour TBB et 1,21 pour BB, montrant une augmentation de la teneur en cellulose plus importante pour TBB.

### **II.3.1.3.2 Composition chimique élémentaire**

L'étude de l'évolution de la composition élémentaire des fibres de bagasse, en fonction de divers paramètres (température, durée du traitement thermique, vitesse de montée en température) a été publiée dès 1996 [36]. Ce travail a indiqué un ralentissement de la perte de masse des fibres de bagasse entre 320 et 360°C ainsi qu'un enrichissement en carbone du résidu solide avec la température. Les compositions en éléments des autres fibres sont reportées dans le tableau II-7.

Pour les échantillons non traités, d'après les rapports relatifs et les formules générales, une légère évolution des compositions est notée. Pour les échantillons de bananiers, les teneurs en oxygène semblent diminuer du tronc aux feuilles alors que les taux de C, H, N semblent augmenter. Pour les fibres de cocotier, les teneurs en hydrogène, oxygène et azote diminuent de la base des feuilles (TC) aux fruits (BC). En fait, ces teneurs varient en fonction de la localisation dans l'arbre. Quand, on s'intéresse à l'analyse statistique (valeurs entre crochets), la différence de composition élémentaire, entre fibres issues du bananier et celles provenant du cocotier, est confirmée. Pour les deux espèces, les rapports relatifs les plus élevés ont été obtenus pour le carbone et l'oxygène ; particulièrement pour FB et BC dans le cas du carbone, TB et TC pour l'oxygène. La partie supérieure des arbres contient plus de carbone (feuilles et fruits) alors que dans la partie basse de l'arbre les taux en oxygène sont plus importants (tronc et gaines foliaires), c'est dans le pseudo-tronc que les nutriments circulent.

Pour les fibres de bananiers brutes (FB, TB), la différence entre les valeurs entre crochets étant significative, les quantités de carbone, d'hydrogène et d'azote augmentent du tronc aux feuilles alors que le taux d'oxygène décroît. En ce qui concerne les fibres de cocotier, du bas des feuilles aux fruits, il y a une diminution de la teneur relative en oxygène et une augmentation du carbone ; pour hydrogène et azote les différences ne sont pas significatives pour conclure. En fait les teneurs en carbone, hydrogène, azote, oxygène varient en fonction de la localisation dans l'arbre comme l'ont montré Marquez Montesino et al. pour l'eucalyptus [17].

Table II-7 – Composition élémentaire des fibres brutes et pyrolysées en fonction de la température (% massique de résidu sec)

Echantillon	C	H	N	O	Somme (C+H+N+O)	Cendres	Formule générale	Rapport relatif (Rr)			
								C/Somme	H/ Somme	N/ Somme	O/ Somme
<b>FB</b>	44.01 ±0.22	6.10 ±0.03	1.360 ±0.007	38.84 ±0.19	90.31 ±0.45	6.56 ±0.03	C H <sub>1.66</sub> O <sub>0.66</sub> N <sub>0.03</sub>	0.487 [0.478-0.497]	0.067 [0.066-0.069]	0.015 [0.0147-0.0153]	0.430 [0.422-0.438]
<b>TB</b>	36.83 ±0.18	5.19 ±0.02	0.930 ±0.005	43.62 ±0.22	86.57 ±0.43	6.43 ±0.03	C H <sub>1.69</sub> O <sub>0.89</sub> N <sub>0.02</sub>	0.425 [0.417-0.433]	0.060 [0.059-0.061]	0.011 [0.010-0.011]	0.504 [0.493-0.509]
<b>BC</b>	46.22 ±0.23	5.44 ±0.03	0.360 ±0.002	40.47 ±0.20	92.49 ±0.46	1.660 ±0.008	CH <sub>1.41</sub> O <sub>0.66</sub> N <sub>0.007</sub>	0.499 [0.489-0.509]	0.059 [0.0576-0.0600]	0.004 [0.0038-0.0039]	0.437 [0.429-0.446]
<b>TC</b>	42.23 ±0.21	5.69 ±0.03	0.440 ±0.002	45.57 ±0.23	93.93 ±0.47	4.31 ±0.02	CH <sub>1.62</sub> O <sub>0.81</sub> N <sub>0.009</sub>	0.449 [0.441-0.454]	0.060 [0.059-0.062]	0.005 [0.0046-0.0048]	0.485 [0.475-0.495]
<b>Bagasse</b> [38]	45.50	5.60	0.30	45.20	96.60		CH <sub>1.48</sub> O <sub>0.78</sub> N <sub>0.006</sub>	0.471	0.058	0.003	0.468
<b>TB</b> <b>(300°C)</b>	38.01 ±0.19	3.11 ±0.01	28.36 ±0.14	1.080 ±0.005	70.56 ±0.35	16.70 ±0.08	C H <sub>0.98</sub> O <sub>0.02</sub> N <sub>0.60</sub>	0.539 [0.528-0.546]	0.044 [0.0433-0.0447]	0.401 [0.394-0.410]	0.0153 [0.0150-0.0156]
<b>TB (700°C)</b>	39.89± 0.20	1.570 ±0.008	23.63 ±0.12	0.670 ±0.003	65.76 ±0.33	21.82 ±0.11	C H <sub>0.47</sub> O <sub>0.01</sub> N <sub>0.47</sub>	0.606 [0.595-0.618]	0.024 [0.0234-0.0243]	0.359 [0.352-0.366]	0.0102 [0.0100-0.0104]
<b>TC</b> <b>(300°C)</b>	51.29 ±0.26	4.40 ±0.02	29.70 ±0.15	1.020 ±0.005	86.41 ±0.43	11.66 ±0.06	C H <sub>1.03</sub> O <sub>0.01</sub> N <sub>0.46</sub>	0.593 [0.581-0.605]	0.051 [0.0500-0.0519]	0.344 [0.337-0.350]	0.0118 [0.011-0.012]
<b>TC</b> <b>(700°C)</b>	65.36 ±0.33	1.470 ±0.007	9.60 ±0.05	0.460 ±0.002	76.89 ±0.38	20.61 ±0.10	C H <sub>0.27</sub> O <sub>0.005</sub> N <sub>0.12</sub>	0.850 [0.833-0.858]	0.019 [0.0187-0.0195]	0.125 [0.122-0.127]	0.006 [0.0058-0.0061]

Pour les fibres de bananiers, les teneurs relatives en azote sont toujours supérieures à celles des fibres issues du cocotier. Ceci peut être dû au fait que les bananiers sont des précurseurs verts. En effet, Lüttge et al. ont montré que les arbres verts peuvent contenir jusqu'à 14,3% d'azote organique c'est-à-dire des protéines [96]. C'est la raison pour laquelle le bananier, riche en élément azote, est utilisé comme fertilisant dans les bananeraies.

Les différences entre les rapports relatifs H/Somme, entre crochets, ne sont pas significatives pour TB, BC et TC alors qu'elles le sont pour FB ; ceci indique que les échantillons FB contiennent plus d'hydrogène que les autres.

La comparaison des rapports relatifs de FB, TB, BC, TC et de la bagasse, particulièrement les rapports (C+O)/Somme, montre que BC, TC et la bagasse ont des compositions similaires.

Les teneurs en résidu sec des fibres de cocotiers et de bananiers ne sont pas comparables. Pour les fibres de bananiers, les teneurs en résidu dans les feuilles et dans le pseudo-tronc sont équivalentes et indépendantes de la localisation dans l'arbre. Cependant pour les fibres de cocotier, cette teneur est dépendante de la localisation ; elle est supérieure pour TC.

La somme (C+H+N+O) des échantillons pyrolysés est toujours inférieure à 100% confirmant les résultats des analyses botaniques précédentes. Le pourcentage total diminue lorsque la température augmente, pour tous les échantillons, montrant un enrichissement relatif en carbone des fibres brutes aux fibres pyrolysées correspondantes, confirmé par l'évolution de la teneur relative en carbone en fonction de la température. Après la pyrolyse, les teneurs relatives de H et O diminuent alors que celle en N croît. Le taux en azote le plus élevé a été observé à 300°C.

Il apparaît que la décomposition des échantillons TC est plus importante à plus basse température que celle de TB car à 300°C, l'enrichissement en carbone est meilleur dans le cas de TC que dans celui de TB. Ceci peut être une conséquence de la dégradation de la lignine qui commence vers 250°C [16, 35]. La lignine étant la plus abondante dans TB, elle peut être responsable de la dégradation préférentielle de TC.

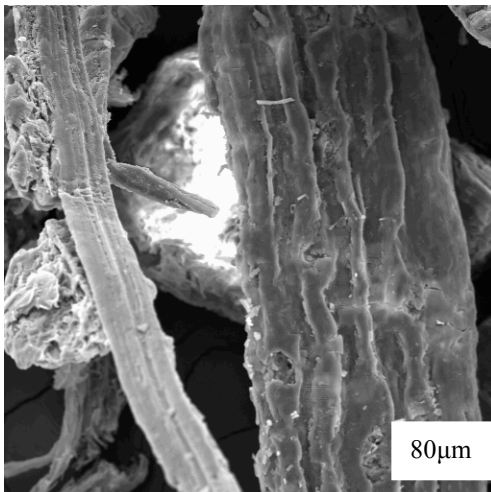
A haute température (700°C), l'enrichissement relatif en carbone se poursuit, comme le montre l'augmentation de sa teneur relative. Les cendres contenant la teneur en carbone la

plus élevée et les taux en H, N, O les plus faibles sont celles des échantillons TC, confirmant la décomposition plus aisée des fibres de TC, à plus basses températures, que TB.

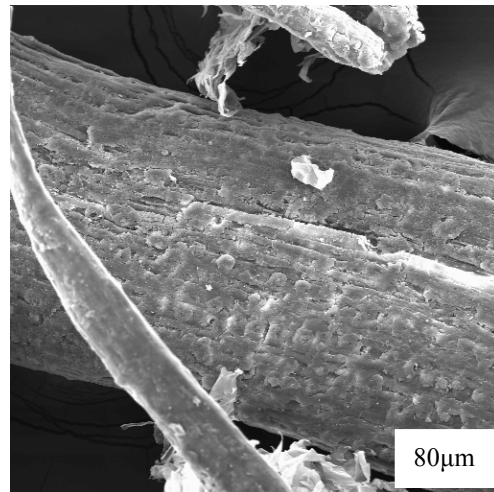
### II.3.1.4 Morphologie, texture, dimensions et traitements

#### II.3.1.4.1 Morphologie, texture et traitements

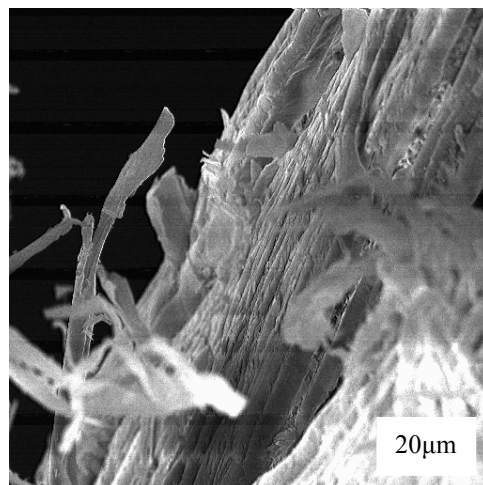
Les fibres végétales non traitées sont généralement des macrofibres ou particules constituées de cellules unitaires creuses associées dans le sens longitudinal. Les fibres issues du bananier, du cocotier et de la bagasse présentent des aspérités de surface peu marquées (Figures II-5 à II-7). Dans une coupe longitudinale des fibrilles parallèles, probablement de la cellulose, faisant un angle d'environ  $50^\circ$  par rapport à l'axe de la fibre, sont observées dans la paroi cellulaire d'une macrofibre TB (Figures II-8, II-9). Cet angle est proche de celui proposé par Shijun dans le cas de la bagasse [33]. La présence de fibrilles lui confère un aspect plus rugueux.



**Figure II-5 : Feuille de bananier brute (FB)**

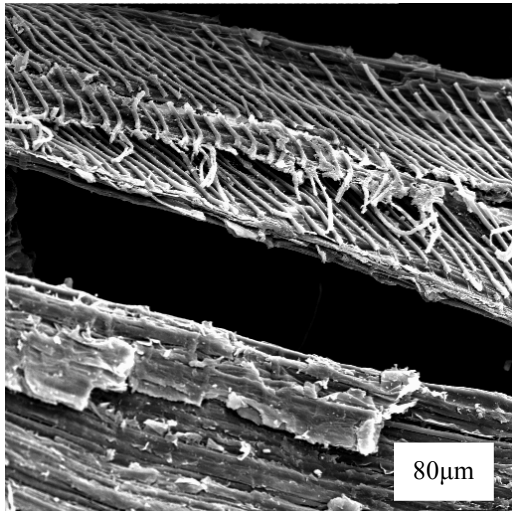


**Figure II-6 : Bogue de coco brute (BC)**

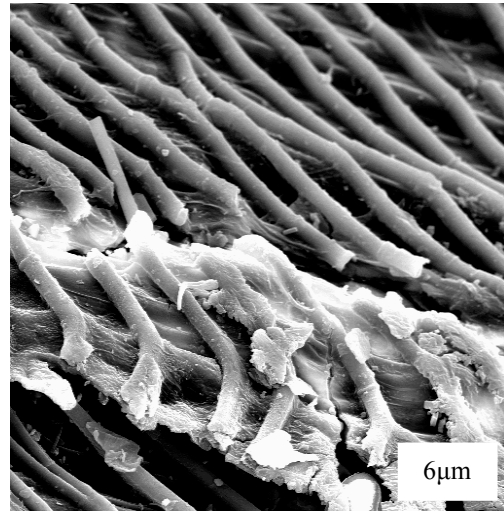


**Figure II-7 : Bagasse brute (B)**



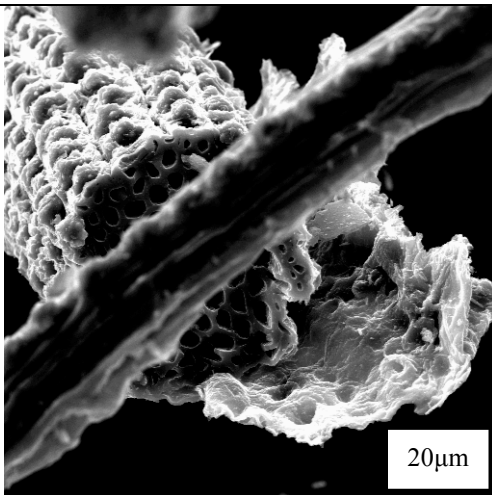


**Figure II-8 : Tronc de bananiers brut (TB)**

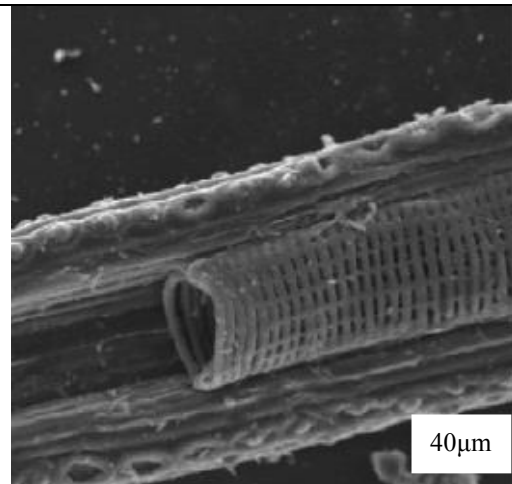


**Figure II-9 : Tronc de bananiers brut (TB)**

Les observations faites pour les fibres TD1 et TD2 brutes sont similaires. Chaque particule est constituée d'un amas de cellules creuses de diamètre variable (1 à 5 $\mu\text{m}$ , Figure II-10). Le fait que les cellules soient creuses est très intéressant pour la conductivité thermique et l'isolation phonique des futurs composites.



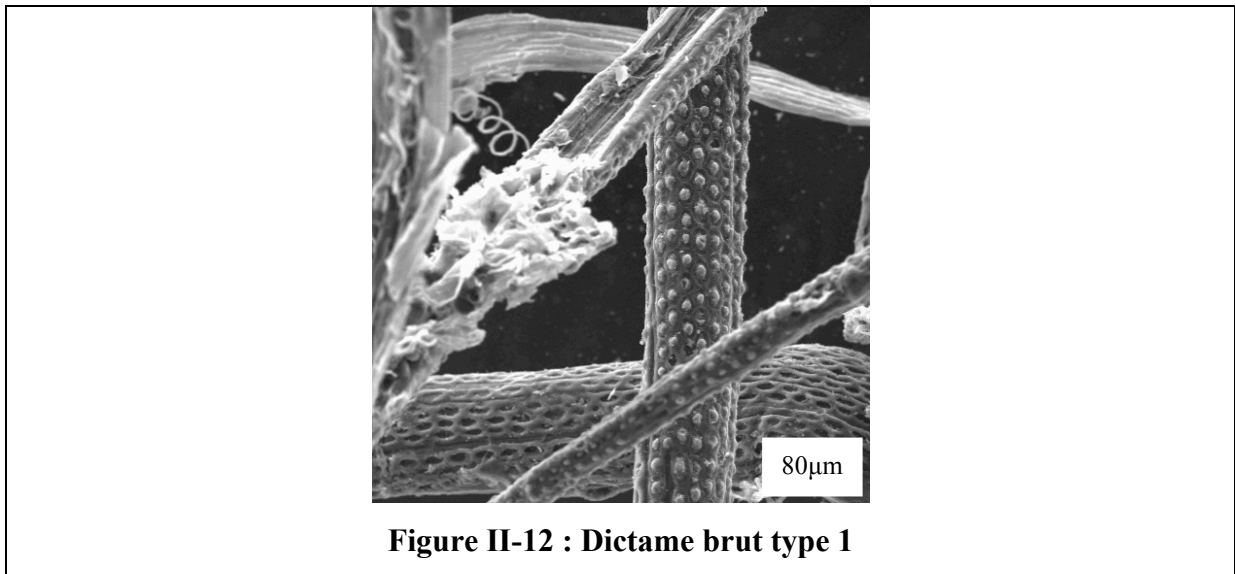
**Figure II-10 : Coupe de dictame brut**



**Figure II-11 : Dictame brut (TD1)**

Dans certains cas, au sein d'un amas, un tube formé d'un tissage de fibrilles est observé (Figure II-11). Il pourrait être formé de cellulose qui conférant une certaine rigidité aux plantes [22, 43] et contribuant à une meilleure tenue du matériau composite. De plus, la surface des particules de dictame est formée de cavités dans lesquelles peuvent se trouver des grains (Figure II-12). La présence de ces aspérités conduisant à une augmentation de la

surface spécifique, elles permettront un bon accrochage mécanique du ciment si le mouillage entre le ciment et la fibre est bon.

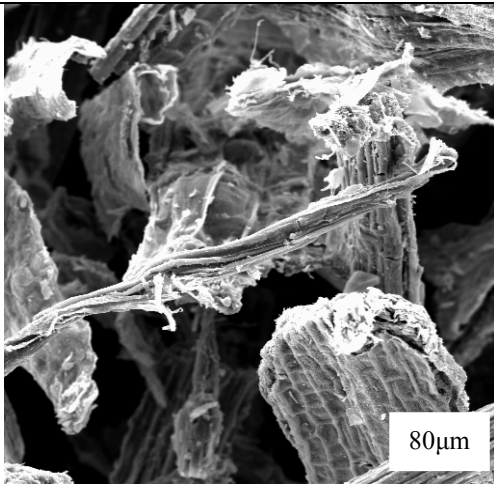


Plusieurs hypothèses peuvent être formulées sur l'origine de ces grains. Ils peuvent être soit des sucres recouverts de minéraux ou des précipités minéraux créés par la plante. Des études supplémentaires, telle que l'analyse botanique des fibres pyrolysées, seraient nécessaires pour valider l'une ou l'autre de ces hypothèses. La répartition statistique de ces cavités et de ces cavités+grains ne semble pas être préférentielle. Ces aspérités créent une rugosité à la surface des particules de dictame, ce qui devrait permettre une meilleure adhésion entre le ciment et les fibres.

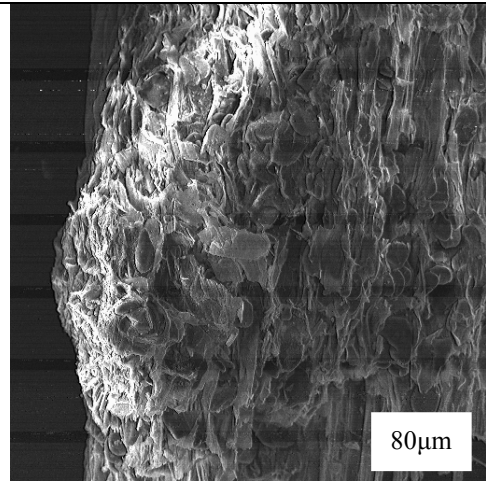
### **Influence du traitement thermique**

La pyrolyse des macrofibres semble accroître leur rugosité de surface, elle s'accroît avec la température. Les cavités se creusent, les aspérités sont plus importantes, elles forment alors des canaux (Figures II-13 à II-16). La pyrolyse conduit à éliminer les constituants de surface désorganisés. Par conséquent, les fibres possédant un pourcentage en lignine élevé présenteront moins de rugosités de surface après le traitement thermique. C'est le cas pour les particules issues du cocotier. La surface des particules issues du tronc de bananier devient très irrégulière suite à la pyrolyse, un effeuillage est observé. Le diamètre des particules de dictame semble diminuer mais la taille des grains de surface n'évolue pas (Figure II-17) montrant qu'ils sont probablement recouverts de précipités minéraux.

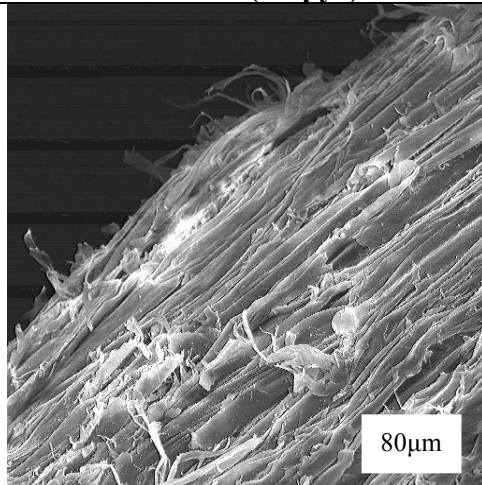
La croissance de la rugosité de surface due à la pyrolyse devrait assurer un bon accrochage entre la matrice ciment et les fibres pyrolysées.



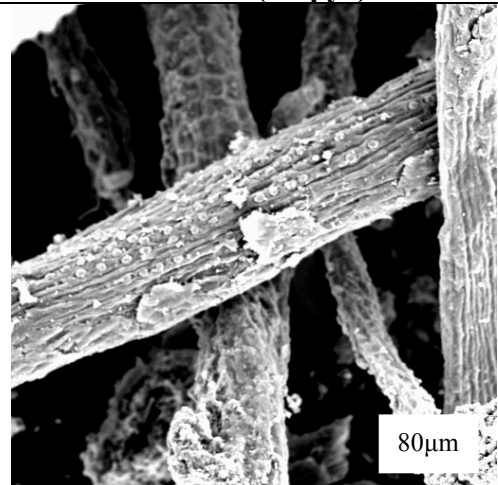
**Figure II-13 : Tronc de bananiers pyrolysé à 700°C (TBpyr)**



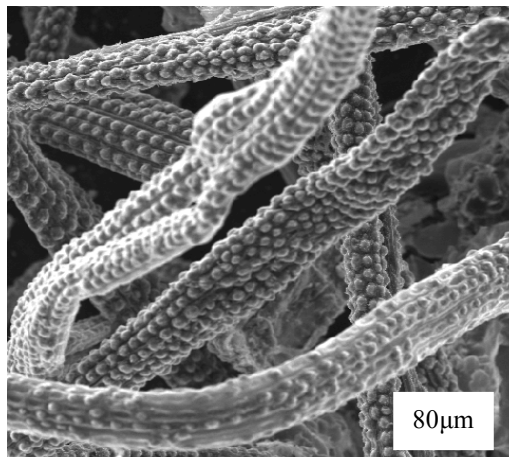
**Figure II-14 : Tronc de bananiers pyrolysé à 700°C (TBpyr)**



**Figure II-15 : Bagasse pyrolysée (Bpyr)**



**Figure II-16 : Gaine foliaire pyrolysée (TCpyr)**

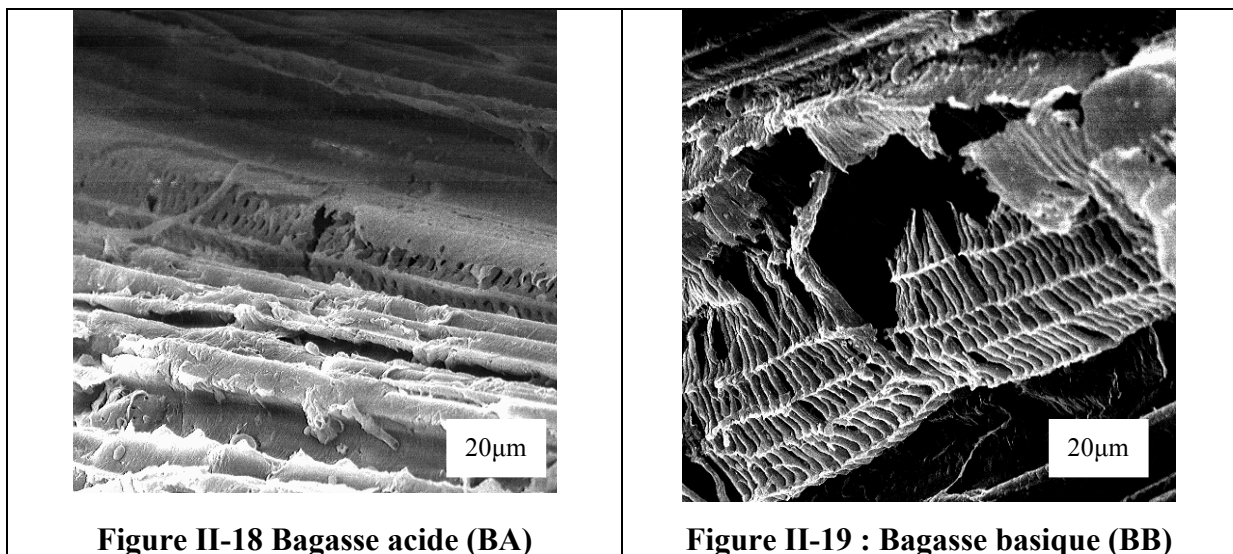


**Figure II-17 : Dictame TD1 pyrolysée à 700°C**

## Traitement chimique

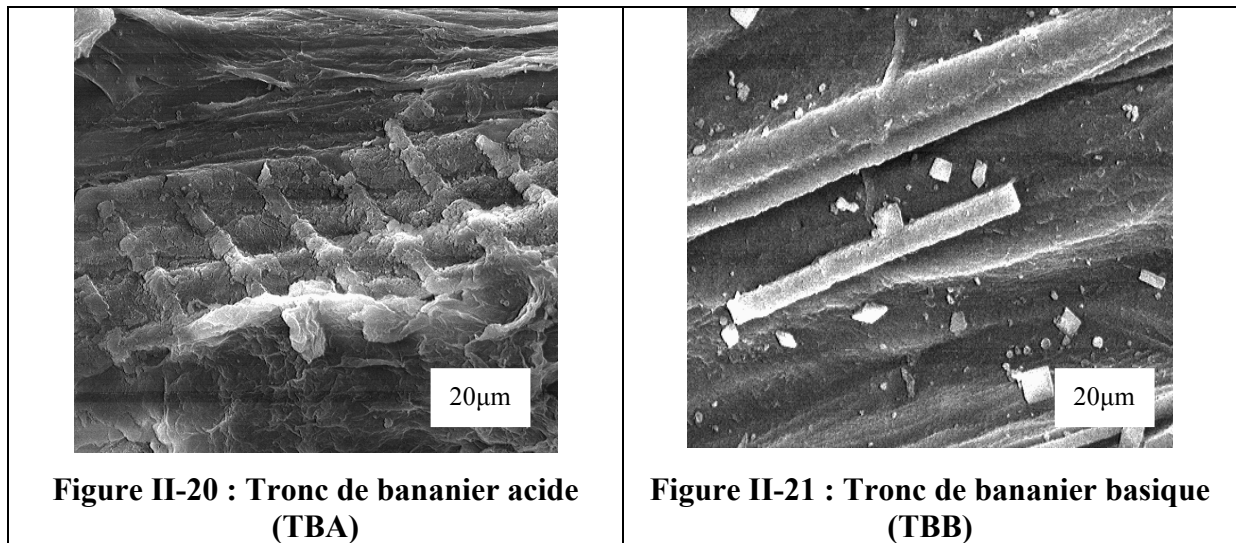
L'effet des traitements chimiques n'est pas le même suivant le type de fibres et d'hydrolyse chimique réalisée.

La dégradation des fibres de bagasse est observée aussi bien pour le traitement acide (Figure II-18) que pour l'hydrolyse basique (Figure II-19). En effet le liant entre les fibrilles de cellulose est peu dégradé pour le traitement acide alors que la dégradation est quasi complète pour l'hydrolyse basique pour laquelle de larges cavités sont observées. Les analyses botaniques sont en accord avec ces observations montrant une diminution des teneurs en hémicelluloses et en lignine suite aux traitements chimiques. Cette diminution des teneurs en hémicelluloses et en lignine est plus marquée pour BA d'après le tableau II-6, mais en fait sur les clichés MEB, BB semble être plus dégradé, BB est l'échantillon pour lequel la baisse en hémicelluloses est plus élevée que celle de la lignine et la teneur en holocellulose la plus importante.



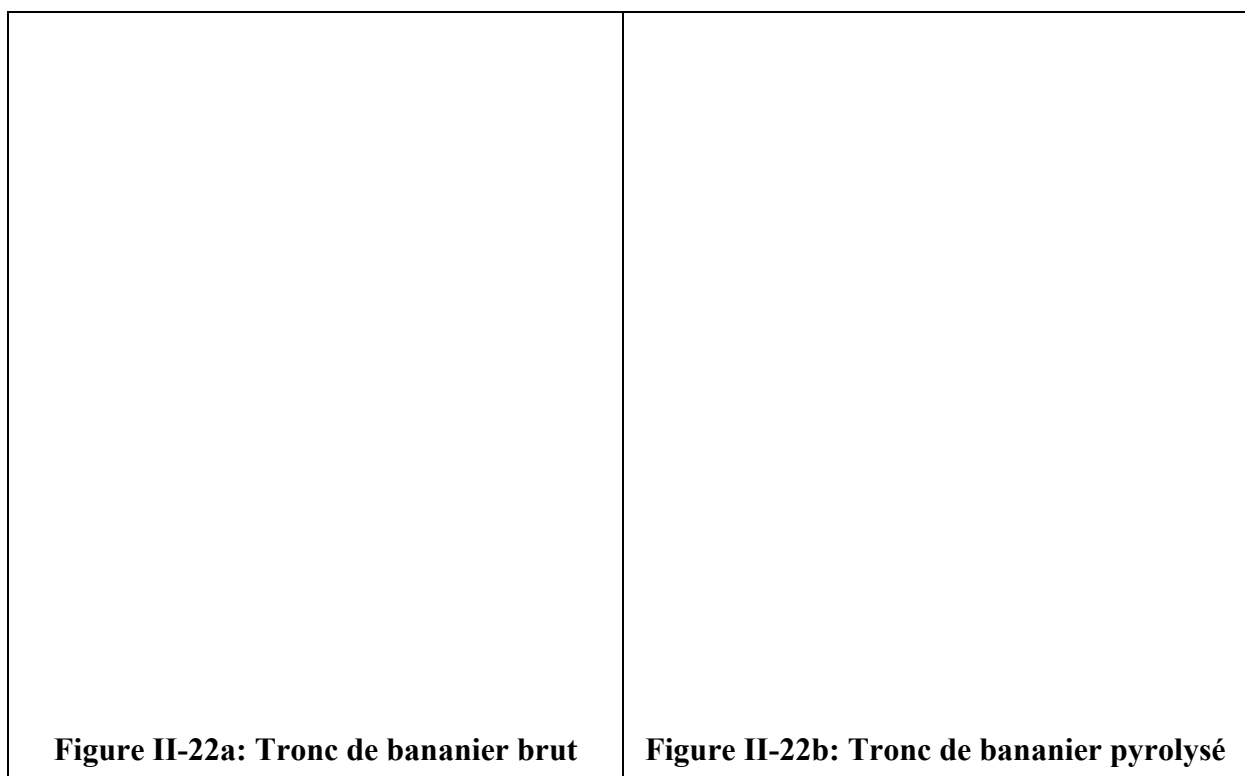
Dans le cas des fibres de tronc de bananier les traitements chimiques conduisent à un état de surface moins rugueux (Figures II-20, II-21). L'effet semble être plus important pour le traitement basique (Figure II-21) que pour le traitement acide ; les fibrilles unitaires étant plus visibles dans ce dernier cas. Ici les hémicelluloses sont moins dégradées, ce qui est confirmé par des teneurs en hémicelluloses voisines pour TB et TBB (Tableau II-6). La comparaison des teneurs en cellulose, hémicelluloses et en lignine de TB et BB conduirait à conclure que le pourcentage en holocellulose le plus élevé, c'est-à-dire celui qui correspond à une dégradation

de la lignine la plus marquée, serait obtenue pour BB (77,5% contre 72,6% pour TBB). Ce qui expliquerait donc l'impression de plus grande dégradation pour BB.



#### II.3.1.4.2 Dimensions et traitements

Les valeurs moyennes et les écart-types des dimensions des fibres sont reportés dans le tableau II-8. La plage de variation de l'élanement, compte tenu des écart-types sur la longueur et le diamètre, a également été calculée pour les différentes fibres (Tableau II-8). A titre d'exemple, les distributions des longueurs des fibres de tronc de bananier sont indiquées en figure II-22.



<p style="text-align: center;"><b>Figure II-22c: Tronc de bananier acide</b></p>	<p style="text-align: center;"><b>Figure II-22d: Tronc de bananier basique</b></p>
--	--

Une grande variabilité des dimensions des fibres étudiées est observée. Les longueurs des fibres brutes varient entre 2 et 10mm, alors que leurs largeurs sont comprises entre 0,4 et 1mm et leurs épaisseurs entre 0,04 et 0,43mm. D'une manière générale, il y a une forte dispersion des valeurs par rapport à la médiane de la distribution statistique, les écarts entre les valeurs des moyennes et des médianes étant non négligeables. Les fibres de brutes présentant un facteur d'élancement compatible avec la réalisation d'un composite, c'est-à-dire un élancement supérieur à 80, sont B, TC, TD1 et TD2.

Suite aux traitements thermiques, aucune réelle tendance ne se dégage des évolutions des dimensions des fibres et des surfaces de contact. Les élancements optimaux sont obtenus pour Bpyr, TCpyr, TD1pyr, TD2pyr et TBpyr. En revanche les traitements chimiques semblent réduire la longueur et l'épaisseur des fibres issues du bananier, en particulier pour l'attaque acide alors que l'impression d'une plus importante dégradation de la surface était observée pour TBB (Figure II-21). La distribution des longueurs des fibres TBA est comparable à celle proposée par Zhu et al. [5] pour les pulpes de bananier obtenues par une attaque chimique à l'oxyde de sodium et au sulfure.

**Tableau II-8 : Analyse statistique des fibres étudiées**

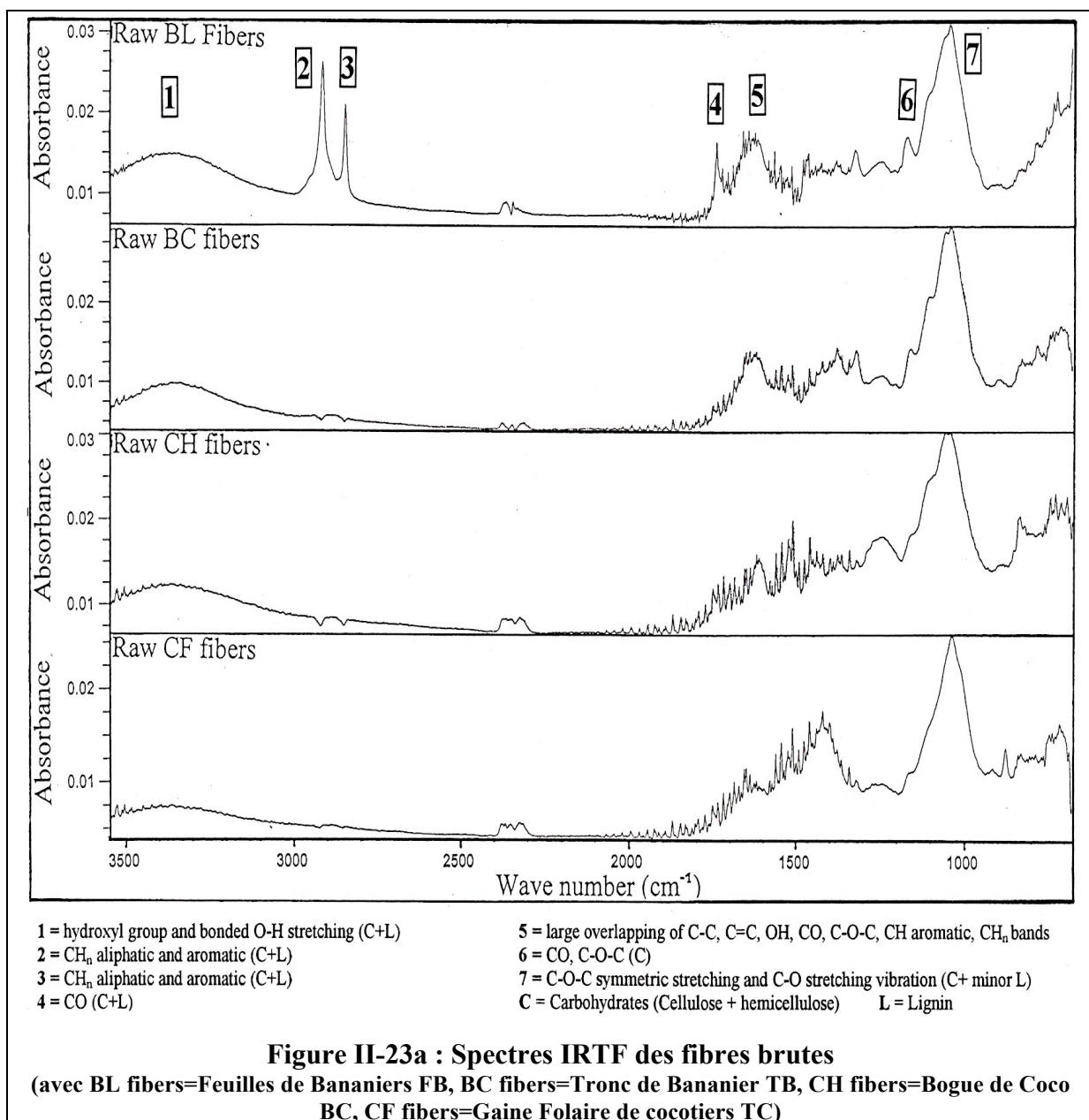
Précurseurs	M±EC (mm)	Médiane (mm)	S (mm <sup>2</sup> )	E	Précurseurs	M±EC (mm)	Médiane (mm)	S (mm <sup>2</sup> )	E
<b>B longueur</b>	3,69±2,15	3,28	3,67 ±1,83	[22-83]	<b>TB longueur</b>	5,86±3,96	4,86	10,22 ±8,10	[12-66]
<b>B largeur</b>	0,57±0,33	0,57			<b>TB largeur</b>	0,72±0,28	0,71		
<b>B épaisseur</b>	0,16±0,09	0,14			<b>TB épaisseur</b>	0,31±0,16	0,28		
<b>Bpyr longueur</b>	3,64±1,92	3,36	3,46 ±2,13	[24-80]	<b>TBpyr longueur</b>	6,03±4,11	4,64	10,06 ±7,37	[19-102]
<b>Bpyr largeur</b>	0,54±0,31	0,43			<b>TBpyr largeur</b>	0,59±0,24	0,54		
<b>Bpyr épaisseur</b>	0,16±0,09	0,14			<b>TBpyr épaisseur</b>	0,22±0,12	0,21		
<b>BA longueur</b>	3,26±1,91	2,71	4,65 ±3,95	[8-32]	<b>TBA longueur</b>	1,90±0,64	1,86	3,58 ±1,76	[21-42]
<b>BA largeur</b>	0,55±0,16	0,53			<b>TBA largeur</b>	0,82±0,26	0,75		
<b>BA épaisseur</b>	0,27±0,11	0,25			<b>TBA épaisseur</b>	0,15±0,09	0,14		
<b>BB longueur</b>	3,84±1,69	3,43	3,26 ±2,99	[19-50]	<b>TBB longueur</b>	4,73±2,98	3,93	7,88 ±5,71	[25-110]
<b>BB largeur</b>	0,90±0,33	1,00			<b>TBB largeur</b>	0,75±0,31	0,81		
<b>BB épaisseur</b>	0,27±0,16	0,23			<b>TBB épaisseur</b>	0,21±0,14	0,16		
<b>BC longueur</b>	2,70±2,46	1,57	3,47 ±2,35	[2-47]	<b>FB longueur</b>	1,70±0,91	1,57	3,17 ±1,64	[6-24]
<b>BC largeur</b>	0,68±0,28	0,71			<b>FB largeur</b>	0,83±0,24	0,86		
<b>BC épaisseur</b>	0,21±0,10	0,20			<b>FB épaisseur</b>	0,16±0,05	0,14		
<b>BCpyr longueur</b>	2,13±1,63	2,07	3,55 ±2,74	[4-31]	<b>FBpyr longueur</b>	2,54±1,66	2,14	2,44 ±1,48	[8-38]
<b>BCpyr largeur</b>	0,73±0,24	0,15			<b>FBpyr largeur</b>	1,08±0,67	1,00		
<b>BCpyr épaisseur</b>	0,22±0,10	0,07			<b>FBpyr épaisseur</b>	0,16±0,05	0,14		
<b>TC longueur</b>	5,47±3,08	4,57	4,52 ±3,87	[47-171]					
<b>TC largeur</b>	0,34±0,26	0,25							
<b>TC épaisseur</b>	0,18±0,13	0,14							
<b>TCpyr longueur</b>	6,58±2,91	6,07	5,66 ±4,47	[52-136]					
<b>TCpyr largeur</b>	0,31±0,21	0,25							
<b>TCpyr épaisseur</b>	0,19±0,12	0,14							
<b>TD1 longueur</b>	5,20±2,03	4,86	1,35 ±0,84	[63-145]	<b>TD2 longueur</b>	6,39±3,04	5,64	1,36 ±0,79	[67-188]
<b>TD1 largeur</b>	0,13±0,05	0,13			<b>TD2 largeur</b>	0,10±0,04	0,11		
<b>TD1 épaisseur</b>	0,07±0,02	0,07			<b>TD2 épaisseur</b>	0,08±0,03	0,07		
<b>TD1pyr longueur</b>	5,76±2,83	5,50	1,29 ±0,81	[73-215]	<b>TD2pyr longueur</b>	4,74±1,92	4,42	1,49 ±0,69	[56-133]
<b>TD1pyr largeur</b>	0,14±0,07	0,14			<b>TD2pyr largeur</b>	0,11±0,06	0,11		
<b>TD1pyr épaisseur</b>	0,07±0,03	0,07			<b>TD2pyr épaisseur</b>	0,08±0,03	0,07		

avec M=moyenne de la distribution statistique, EC= écart-type de la distribution statistique, S=surface de contact, E=facteur d'élanement

### II.3.1.5 Evolution structurale et pyrolyse

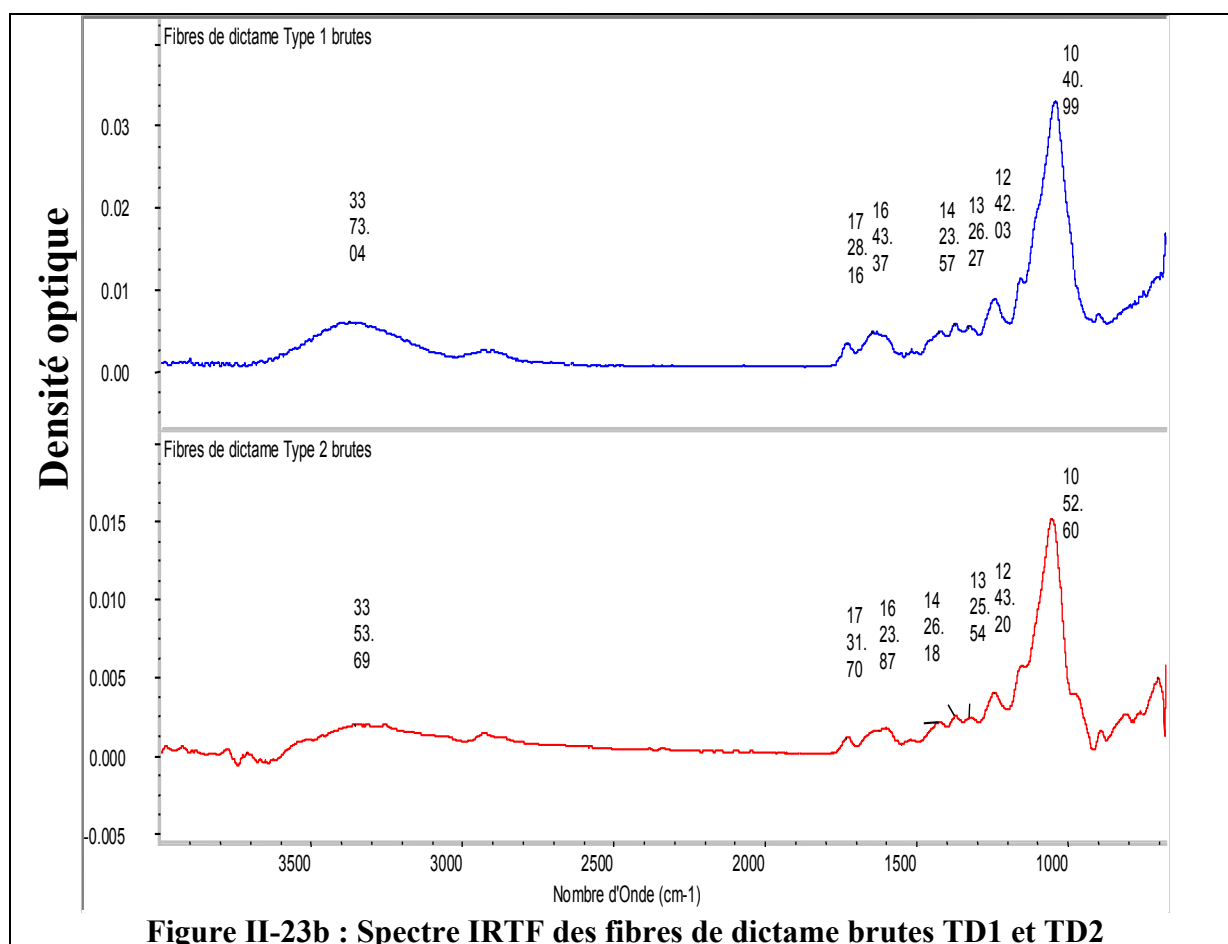
Les travaux sur l'évolution structurale de la bagasse suite à des traitements thermiques a fait l'objet d'une étude publiée dans le Journal of Analytical and Applied Pyrolyse [36].

Les spectres Infra-Rouge obtenus pour les fibres FB, TB, TC et BC non traitées montrent une bande intense vers  $1036\text{ cm}^{-1}$  due aux liaisons C-O-C des diakyl ether présentes dans la cellulose, les hémicelluloses et pour une faible part dans la lignine (Figure II-23a). Une large bande entre  $3000$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des associations polymériques des groupements hydroxyl et des vibrations des liaisons OH est présente aussi bien dans les hydrates de carbone (holocellulose) et que dans la lignine.



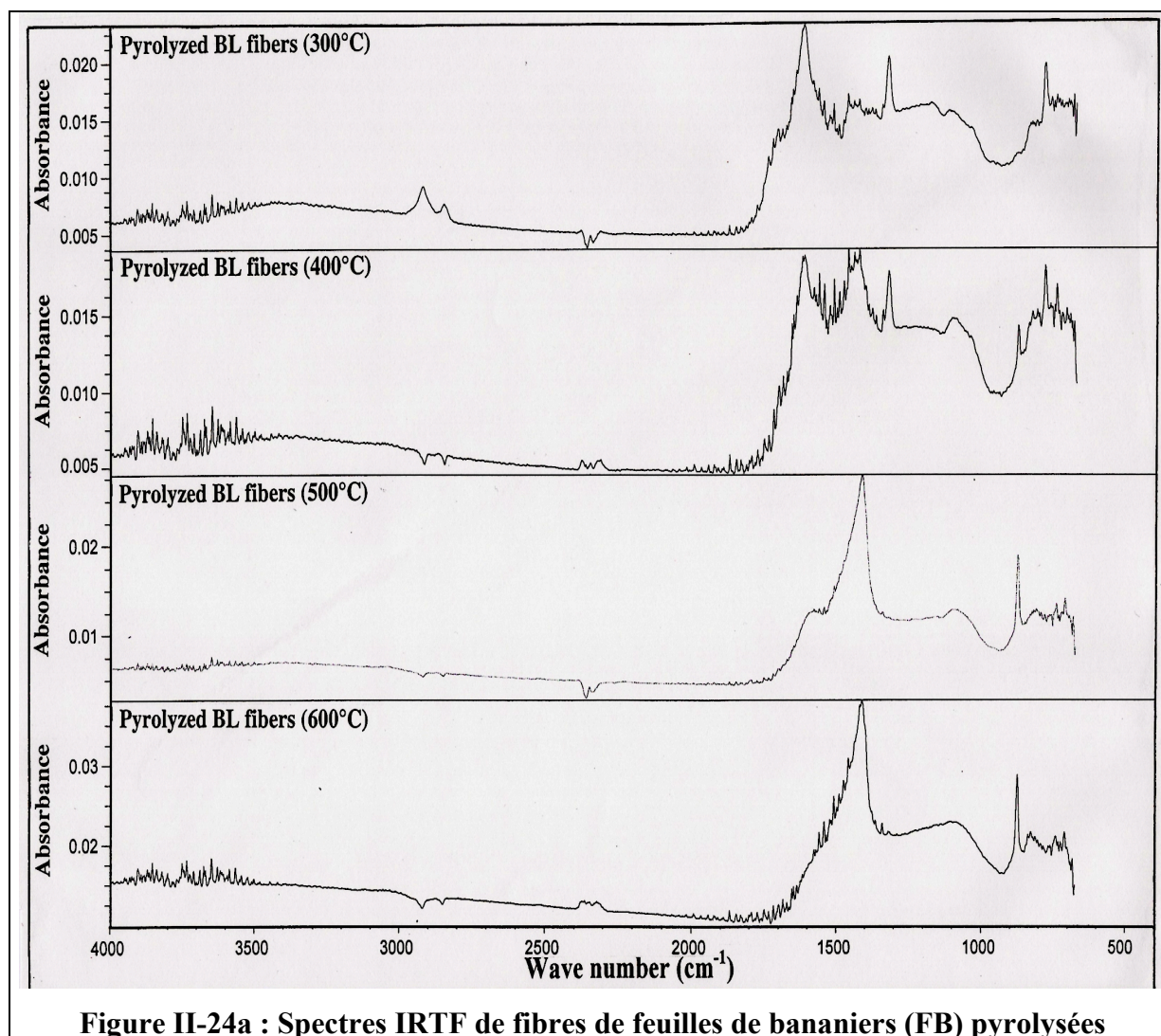


Une large région résultant du chevauchement de plusieurs pics (1) dans le domaine 1700-1100  $\text{cm}^{-1}$  due aux liaisons C-C, C=C, OH, CO,  $\text{CH}_n$ , C-O-C et CH aromatique est observée (2) ainsi qu'à 2910, 2850, 1416, 700-900  $\text{cm}^{-1}$  due aux vibrations de  $\text{CH}_n$  (aliphatiques et aromatiques) présents dans l'holocellulose et la lignine. La comparaison des spectres des fibres brutes et à ceux de la lignine et de la cellulose commerciales montre que le pic à 2910  $\text{cm}^{-1}$  résulte essentiellement des vibrations de la lignine alors que celui à 2850  $\text{cm}^{-1}$  est constitué de cellulose. Tous les échantillons présentent les mêmes bandes mais des différences d'intensité ont été notées. En particulier, pour les fibres de dictame récoltées à 6 mois d'intervalle (TD1 et TD2), TD1 étant moins riche en constituants principaux que TD2, les pics vers 3000-3600, 2900, 1430 et 1040  $\text{cm}^{-1}$  sont plus intenses pour TD1 que pour TD2 (Figure II-23b). Ces observations sont en accord avec les analyses botaniques de TD1 et TD2.



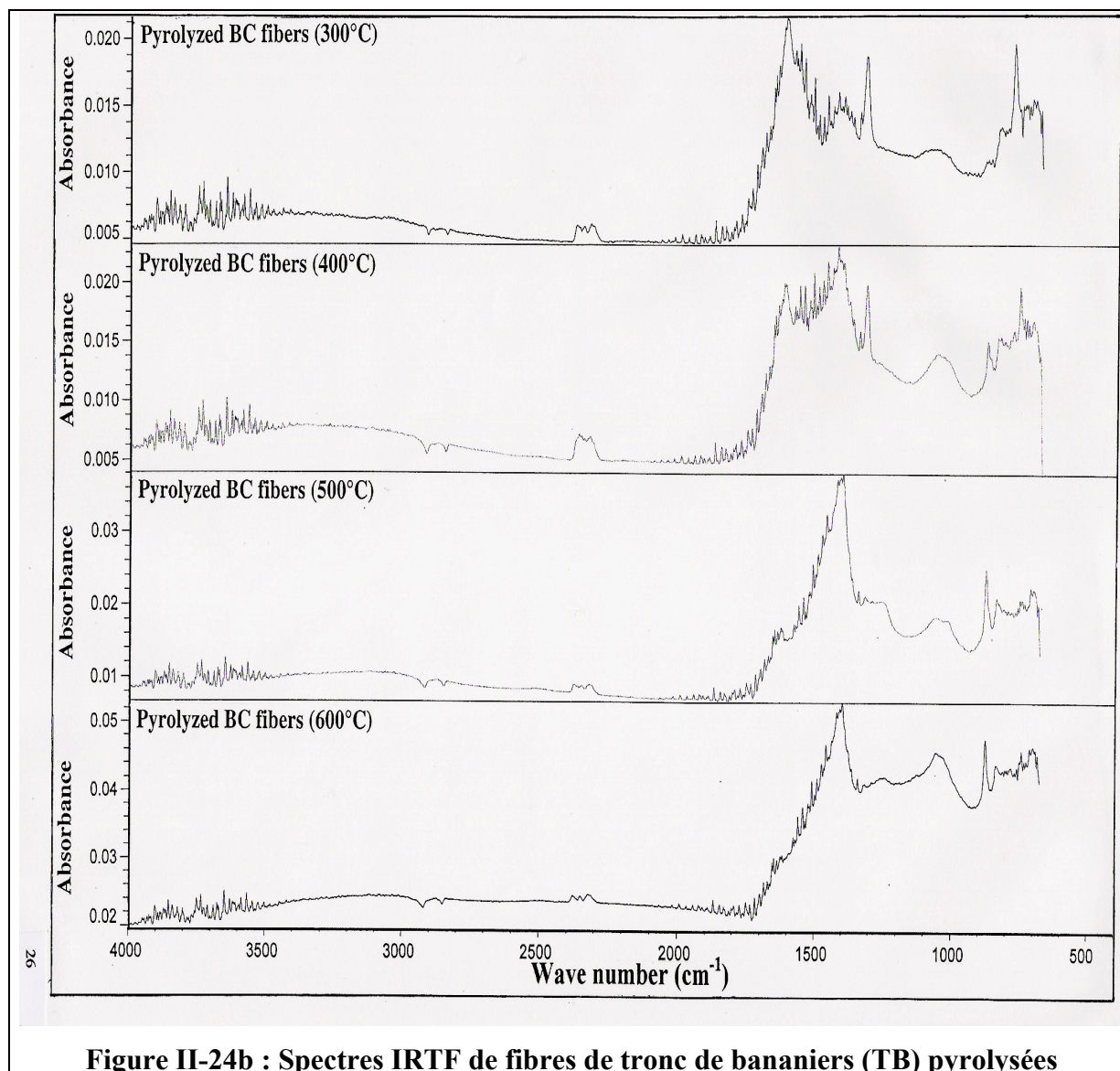
Après la pyrolyse des fibres FB, TB, TC et BC, les différences les plus importantes apparaissent à 300°C (Figures II-24a à II-24e), alors que pour la bagasse elles sont apparues dès 200°C [36]. A 300°C, une diminution des intensités des pics OH, C-O, C+O, C-C, C-O-C, une augmentation de celle des bandes C=C et un chevauchement des pics entre 1100 et

1700  $\text{cm}^{-1}$  ont été observés pour tous les échantillons. A 300°C, la bande la plus intense est observée pour TC, sûrement parce que TC, tout comme BC, sont les plus riches en C, H, O (Tableau II-7). Quand la température croît jusqu'à 600°C, la diminution des intensités des pics se poursuit et TC semble présenter la bande la plus intense à 1038  $\text{cm}^{-1}$ . La comparaison des spectres des fibres issues du bananier et des fibres du cocotier semble montrer que les échantillons du bananier se décomposent plus rapidement que ceux du cocotier.

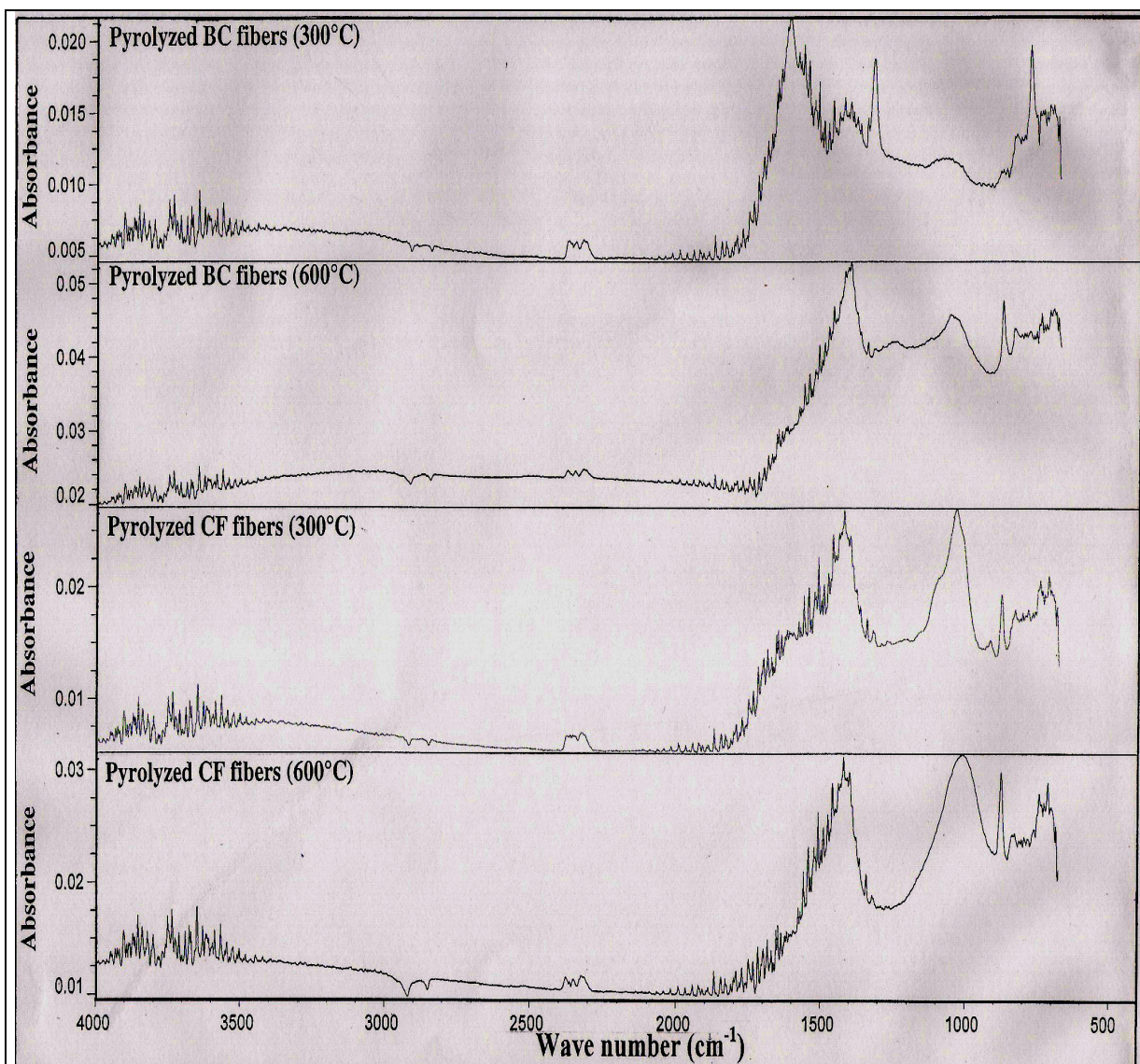


La comparaison des spectres de fibres provenant de la même espèce (FB, TB), traitées entre 300 et 600°C (Figures II-24a, II-24b), montre qu'à 300°C pour les deux échantillons la bande la plus intense n'est pas située à 1036  $\text{cm}^{-1}$  (C-O-C et CO) comme pour les échantillons bruts mais plutôt autour de 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande à 1600  $\text{cm}^{-1}$  correspond au squelette aromatique de la lignine et aux vibrations C=C du cycle benzénique. A 300°C, pour FB, les deux pics les plus importants ont été observés à 1314  $\text{cm}^{-1}$  (OH des hydrates de carbone) et 778  $\text{cm}^{-1}$  (CH

aromatique de l'holocellulose et de la lignine) ; alors que pour les fibres BC les pics les plus intenses sont sortis à  $1550\text{ cm}^{-1}$  (CO et squelette aromatique des hydrates de carbone et de la lignine) et à  $778\text{ cm}^{-1}$  respectivement. Ceci implique qu'aux faibles températures de pyrolyse, il y a une dégradation préférentielle des liaisons C=O pour FB et TB ainsi qu'une augmentation des liaisons OH présentes dans les hydrates de carbone.



**Figure II-24b : Spectres IRTF de fibres de tronc de bananiers (TB) pyrolysées**



**Figure II-24c : Spectres IRTF de fibres pyrolysées**

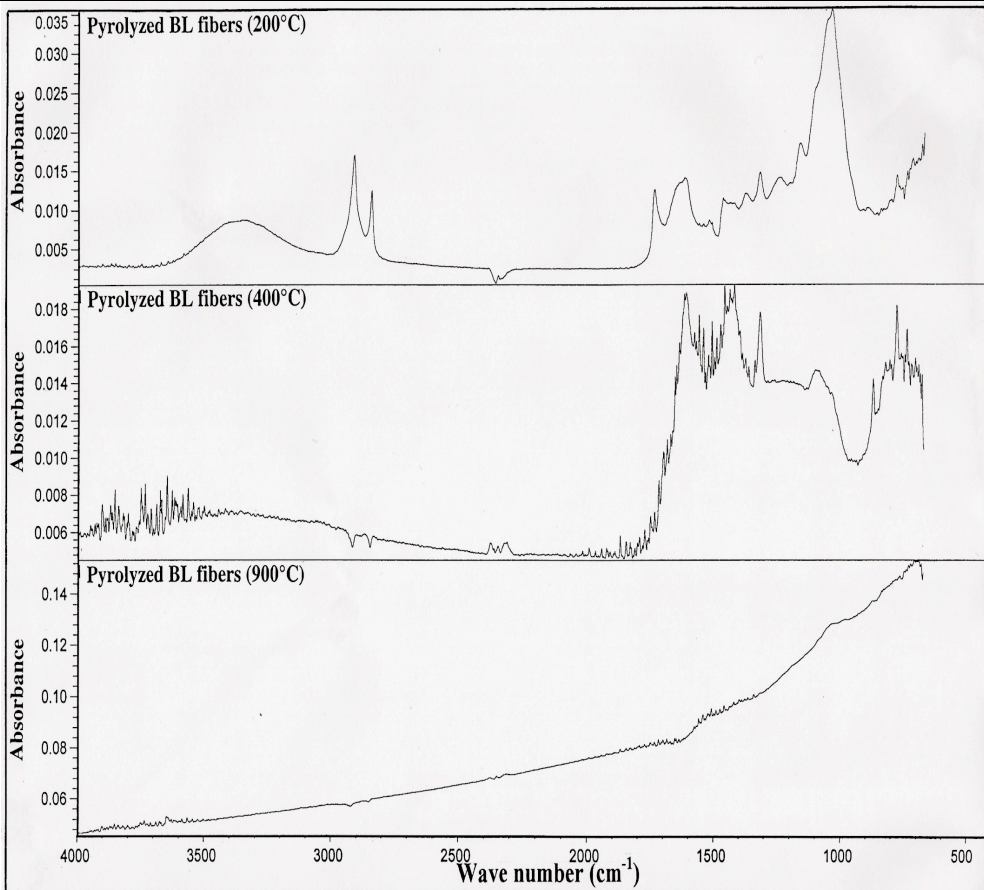


Figure II-24d : Spectres IRTF de fibres de feuilles de bananiers (FB) pyrolysées

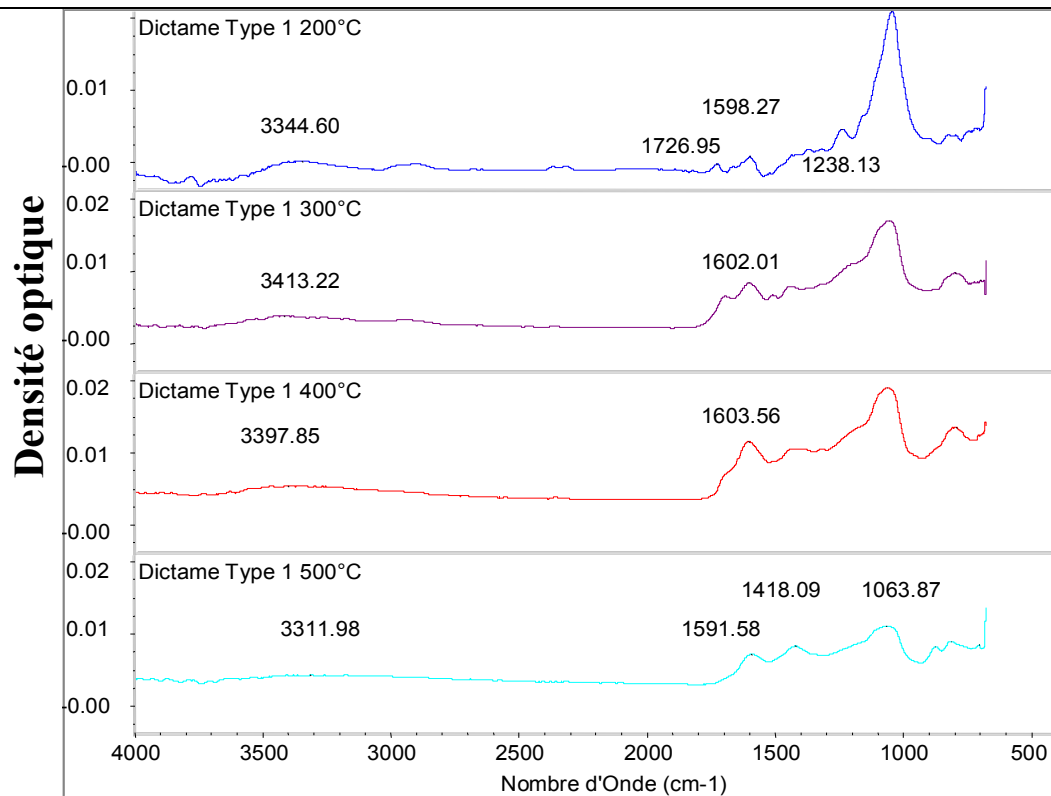


Figure II-24e : Spectres IRTF de fibres de dictame TD1 pyrolysées

De même pour le dictame, il y a un réarrangement des liaisons au sein du charbon conduisant pour les hautes températures à la formation de carbone partiellement graphitique. A 700°C, cette transformation n'est pas totale.

**Les renforts fibreux synthétiques utilisés pour réaliser des composites à matrice métallique, céramique ou organique doivent répondre à un certain nombre de critères physiques, mécaniques (rigidité et résistance à la rupture élevées, légèreté) mais aussi à des exigences technologiques (souplesse, aptitude de mise en forme, faible diamètre). Pour les composites fibres végétales/céramique, les fibres végétales devraient présenter (1) un facteur d'élanement supérieur à 80 tout comme les fibres synthétiques, (2) une grande surface de contact, (3) une bonne rugosité de surface, (4) des propriétés mécaniques intéressantes mais surtout (5) une bonne tenue à l'environnement. En classant les fibres par ordre décroissant d'exigence et en attribuant des points à chacun des critères, nous arrivons à calculer le score de chacun des échantillons fibreux.**

Exigence décroissante Point attribué	Elancement (Critère 1)	Surface de contact (Critère 2)	Rugosité, déterminée par la teneur décroissante en lignine (Critère 3)	Propriétés mécaniques (Critère 4)	Tenue à l'environnement, déterminée par la perte des liaisons OH (Critère 5)
1	TD1 ou TD2	TBpyr	B ou Bpyr	Non déterminées	B ou Bpyr
2	TDpyr	TBB	TD1 ou TD2		TB ou TBpyr
3	TC	TCpyr	TBB		TD1 ou TD2
4	TCpyr	TC	TBpyr		
5	TBB	B ou Bpyr	TC		
6	TBpyr		TCpyr		
7	B ou Bpyr				

**Les fibres pour lesquelles l'ensemble de ces critères est plus représenté sont les fibres de tronc de bananier pyrolysées TBpyr, de dictame TD1 ou TD2, de bagasse brute B et de bagasse pyrolysée Bpyr.**

### II.3.2 Matrices cimentaires

Plusieurs types de matrices cimentaires, fournies par la société Ciment Antillais-Groupe Lafarge, ont été étudiés. Il s'agit de ciments Portland couramment produits, commercialisés et

utilisés dans les zones tropicales, sous les dénominations CEMII/A 32,5N CE PM CP2 (CC) et CIMABAT (CI).

Le premier est un ciment Portland avec ajout de pouzzolane présentant une résistance minimale à la compression à la rupture à court terme de 32,5MPa, résistant aux attaques marines, il présente de faibles chaleurs d'hydratation du fait de sa teneur limitée en sulfures. Il est recommandé pour les œuvres de maçonnerie, les travaux routiers, la préfabrication et la précontrainte. Le CIMABAT est un ciment à maçonner destiné à la fabrication des mortiers pour la pose de carrelages, les travaux d'enduit et de maçonnerie.

Les ciments produits sont conformes aux caractéristiques de résistance, de composition (Tableau II-9) et de régularité exigées par la norme EN 197-1 NF CE qui régleme la composition et les caractéristiques des ciments.

**Tableau II-9 : Caractéristiques des ciments**

<b>Constituants et composition des ciments (% massique)</b>											
	Dans le clinker						Clinker	Pouzzolanes	Gypse		
	C3S	C3A	C4AF	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO/ SiO <sub>2</sub>					
CC	57,66	6,82	10,94	4,86	2,37	3,07	81,34	14,35	4,31		
CI	63,3	6,97	10,97	4,93	1,11	3,13	53,60	42,10	4,30		
<b>Caractéristiques chimiques (% massique)</b>											
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
CC	57,21	22,27	6,14	4,69	2,10	2,26	0,51	0,40	0,31	0,20	0,07
CI	50,43	26,92	8,49	5,50	2,35	2,20	0,55	0,50	0,42	0,25	0,08
<b>Caractéristiques physiques et mécaniques</b>											
	Résistance à la compression à 7 jours (MPa)	Début de prise (minutes)	Résistance à la compression à 28 jours (MPa)			Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Surface spécifique déterminée par la méthode Blaine (cm <sup>2</sup> /g)				
CC	31,4	195	45,8			3,10	3043				
CI	16,8	220	24,7			3,05	4130				

En géologie, on dit qu'une pierre est acide si elle renferme 65% massique de silicates. Cette règle traduit la définition des acides de Lux-Flood : un acide est un accepteur d'ions oxyde O<sup>2-</sup> alors qu'une base cède ces ions oxyde. Avec cette définition, parmi les oxydes majoritaires présents dans le ciment, la chaux vive et l'alumine sont des oxydes basiques alors que la silice est un oxyde basique.

## **II.4 CFVC de notre étude**

### **II.4.1 Matériel et méthodologie**

#### **II.4.1.1 Hydratation des composites**

#### **II.4.1.2 Propriétés thermiques des composites**

#### **II.4.1.3 Propriétés mécaniques des composites**

### **II.4.2 Hydratation des CFVC**

#### **II.4.2.1 Influence de la teneur en fibres**

#### **II.4.2.2 Influence de la teneur en eau**

#### **II.4.2.3 Influence de la température de pyrolyse**

#### **II.4.2.4 Influence de la composition chimique des fibres**

### **II.4.3 Propriétés thermiques des CFVC de notre étude**

#### **II.4.3.1 Influence du vieillissement du composite**

#### **II.4.3.2 Influence du traitement des fibres**

### **II.4.4 Propriétés mécaniques des CFVC**

### **II.4.5 Conclusions**



#### **II.4.1 Matériel et méthodologie**

Les composites ont été réalisés par un mélange homogène de ciment Portland, de fibres brutes ou traitées (pyrolysées à 200°C, attaques acide et basique) et d'eau. Après le traitement, en attendant l'incorporation des fibres dans le ciment, elles sont placées dans le laboratoire à 20°C, en hygrométrie réduite. Afin de connaître l'influence de la teneur en fibres, de la teneur en eau, de la température de pyrolyse, de la composition chimique des fibres sur la prise des composites fibres végétales/ciment (CFVC), différents matériaux ont été élaborés.

##### **II.4.1.1 Hydratation des composites**

Le mélange ciment+eau+fibrés est homogénéisé à la spatule puis placé dans un sachet dans lequel plonge un thermocouple, l'ensemble est mis dans un récipient adiabatique. Les températures précises à 0,1°C sont relevées automatiquement à l'aide d'un enregistreur Hanna Instruments HI 92804C. La prise du matériau est donc suivie par la mesure de la température et du temps. La température maximale d'hydratation est appelée température de prise et la durée correspondant à la température maximale d'hydratation est la durée de prise. Les compositions des divers composites élaborés sont reportées dans le tableau II-10.

##### **II.4.1.2 Propriétés thermiques des composites**

Les propriétés thermiques des CFVC ont été étudiées par la mesure de leur conductivité thermique. Différents échantillons ont été élaborés à partir de 8 types de fibres (Tableau II-11).

Chaque échantillon est réalisé à partir de 725g de ciment auxquels sont mélangées les fibres, de granulométrie comprise entre 0,4 et 1mm, préalablement hydratées. Peu à peu la quantité d'eau nécessaire est ajoutée pour obtenir un rapport massique eau/ciment de 0,4, en tenant compte de la quantité d'eau absorbée par les fibres hydratées. Cette quantité d'eau absorbée par les fibres est déterminée par différence de pesées entre la masse de fibres trempées pendant deux heures dans l'eau distillée (40mL d'eau par gramme de fibres) puis filtrées sur Büchner et celle des fibres sèches. Le mélange est homogénéisé mécaniquement à l'aide d'un mélangeur RZR1 de la marque HEIDOLPH. La pâte obtenue est versée dans un moule métallique. Au bout de 24 heures, les échantillons sont démoulés et laissés à l'air. Avant les essais thermiques, les faces qui seront en contact de la toile chauffante sont polies.

**Tableau II-10 : Différents CFVC élaborés pour l'étude de la prise**

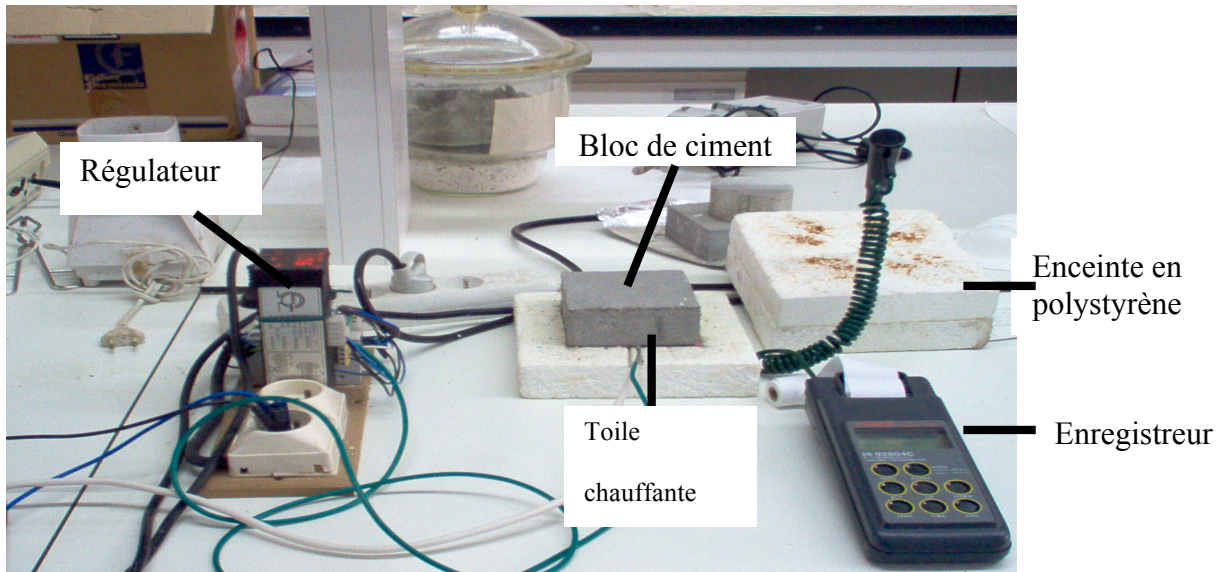
Référence échantillon	Type ciment - Masse (g)	Fibres - Traitement (g/ % massique)	Autre ajout (g/ % massique)	Eau (mL)	Référence échantillon	Type ciment - Masse (g)	Fibres - Traitement (g/ % massique)	Eau (mL)
MCFB0,5	CC 125	FB – 200°C (0,625/0,5)	-	50	Témoin	CC 125	-	50
MCFB1	CC 125	FB – 200°C (1,25/1)	-	50	Ciment pur	CI 125	-	50
MCTB0,5	CC 125	FB – 200°C (0,625/0,5)	-	50	PMCB Brut	CI 125	B - aucun (1,25/1)	50
MCTB1	CC 125	FB – 200°C (1,25/1)	-	50	PMCB1	CI 125	B - 200°C (1,25/1)	50
MCBC0,5	CC 125	FB – 200°C (0,625/0,5)	-	50	PMCB2	CI 125	B - 200°C (2,5/2)	50
MCBC1	CC 125	FB – 200°C (1,25/1)	-	50	PMCB5	CI 125	B - 200°C (6,25/5)	50
MCTC0,5	CC 125	FB – 200°C (0,625/0,5)	-	50	PMCB A	CI 125	BA – acide (1,25/1)	50
MCTC1	CC 125	FB – 200°C (1,25/1)	-	50	PMCB B	CI 125	BB – basique (1,25/1)	50
1	CC 62,5	-	-	25	PMCTB Brut	CI 125	TB – aucun (1,25/1)	50
2	CC 62,5	TD - 200°C (0,3125/0,5)	-	25	PMCTB1	CI 125	TB - 200°C (1,25/1)	50
3	CC 62,5	TD - 200°C (0,625/1)	-	25	PMCTB2	CI 125	TB - 200°C (2,5/2)	50
4	CC 62,5	TD - 200°C (0,9375/1,5)	-	25	PMCTB5	CI 125	TB - 200°C (6,25/5)	50
5	CC 62,5	TD - 200°C (1,25/2)	-	25	PMCTB A	CI 125	TBA – acide (1,25/1)	50
6	CC 62,5	TD - 250°C (0,625/1)	-	25	PMCTB B	CI 125	TBB – basique (1,25/1)	50
7	CC 62,5	TD - 300°C (0,625/1)	-	25				
8	CC 62,5	-	-	37,5				
9	CC 62,5	TD - 200°C (0,625/1)	-	37,5				
10	CC 62,5	-	Cellulose (0,625/1)	25				
11	CC 62,5	-	Lignine (0,625/1)	25				

Afin d'étudier les propriétés thermiques des matériaux composites fibres végétales/ciment, nous avons procédé à la mesure de leur conductivité. Cette mesure nous a permis d'observer l'évolution de la conductivité en fonction de la teneur en fibres, du vieillissement du composite et de la composition botanique des fibres. Pour la mesure de la conductivité thermique, l'échantillon parallélépipédique est placé au centre d'une enceinte en polystyrène de dimensions internes 10 x 10 x 4 cm<sup>3</sup> et de dimensions externes 18 x 18 x 12 cm<sup>3</sup>. Une toile chauffante reliée à un régulateur de température et à un rhéostat permet de chauffer l'une des faces du bloc à une température constante de 80°C. La tension de travail est de 230V et

correspond à une intensité de 94,3mA, soit une la puissance délivrée par la toile de 21,689W. En période d'ensoleillement, une surface de 10x10cm<sup>2</sup> reçoit environ 14 W, cette puissance permet l'élévation de la température de 30 à 60°C environ. Un thermocouple placé au centre de la surface non chauffée relève la température toutes les 15 minutes pendant 8 heures. Ce thermocouple est relié à un enregistreur HANNA Instruments HI 92804C (Figure II-25). Les mesures de conductivité sont effectuées à 7, 15, 30 et 45 jours pour chaque échantillon (MC, MCTB) car en effet, 7 et 28 jours sont les temps au bout desquels les résistances mécaniques sont généralement déterminées. Afin de mesurer les conductivités thermiques pour des temps plus longs, il est nécessaire de laisser vieillir les échantillons en atmosphère contrôlée.

**Tableau II-11 : Différents CFVC élaborés pour la mesure de la conductivité thermique et des propriétés mécaniques**

Référence échantillon	Type ciment - Masse (g)	Fibres - Traitement	Masse fibres/Teneur fibres (g/ % massique)	Eau (g)
MCB Brut	CI 725	B - aucun	14,5/2	210
MCB1	CI 725	B - 200°C	7,25/1	270
MCB2	CI 725	B - 200°C	14,5/2	260
MCB5	CI 725	B - 200°C	36,25/5	230
MCBA	CI 725	BA - acide	14,5/2	260
MCBB	CI 725	BB - basique	14,5/2	260
MCTB Brut	CI 725	TB - aucun	14,5/2	260
MCTB1	CI 725	TB - 200°C	7,25/1	280
MCTB2	CI 725	TB - 200°C	14,5/2	275
MCTB5	CI 725	TB - 200°C	36,25/5	240
MCTBA	CI 725	TBA - acide	14,5/2	260
MCTBB	CI 725	TBB - basique	14,5/2	255



**Figure II-25 : Dispositif de mesure de la conductivité thermique**

La conductivité thermique  $\lambda$  des échantillons a été calculée à partir de la relation

$$\lambda = \frac{e \times P}{S \times (T_e - T_s)}$$

expression dans laquelle  $e$  est l'épaisseur du parallélépipède,  $S$  sa surface,  $T_e$  la température d'entrée au contact de la toile chauffante et  $T_s$  la température de sortie en surface supérieure du parallélépipède après 8 à 10h de stabilisation.

#### **II.4.1.3 Propriétés mécaniques des composites**

Les tests mécaniques de flexion 3 points ont été réalisés sur des échantillons parallélépipédiques, de section carré, de côté  $b = 1\text{cm}$  et de longueur  $l = 4\text{cm}$  à l'aide d'une machine de traction Instron 8872 équipée d'une cellule de mesure de 250N. Les points d'application de la charge étaient distants de 34 mm. La charge  $P$  a été appliquée à une vitesse de 2N/s. La résistance mécanique a été calculée à partir de cinq essais réalisés sur des composites ayant le même âge.

Dans un premier temps, nous observons l'influence de la teneur en fibres sur la résistance mécanique des composites. Il s'agit d'échantillons de composites élaborés à partir de fibres pyrolysées à 200°C (MCB1, MCB2, MCB5, MCTB1, MCTB2, MCTB5, tableau II-11). Ensuite, l'influence du traitement subi par les fibres a été étudiée (MCB2, MCBA, MCBB, MCTB2, MCTBA, MCTBB).

## II.4.2 Hydratation des CFVC

Nos travaux sur la prise des CFVC bagasse/ciment et dictame/ciment ont déjà fait l'objet de publications [75, 76, 97].

### II.4.2.1 Influence de la teneur en fibres

#### CFVC à 0,5 % massique de fibres (MCFB0,5-MCTB0,5-MCBC0,5-MCTC0,5)

Nous avons observé l'influence de la teneur en fibres de cocotier et de bananier pyrolysées à 200°C sur la prise du matériau composite fibres végétales/ciment. A cette température de pyrolyse, il y a un compromis entre perte de masse, élimination partielle des sucres et rugosité de surface, à la fois pour préserver les propriétés mécaniques des fibres, éviter l'apparition de champignons et permettre un bon accrochage fibres/ciment.

Toutes les courbes ont des allures similaires puisque l'on peut observer trois zones (Figure II-26).

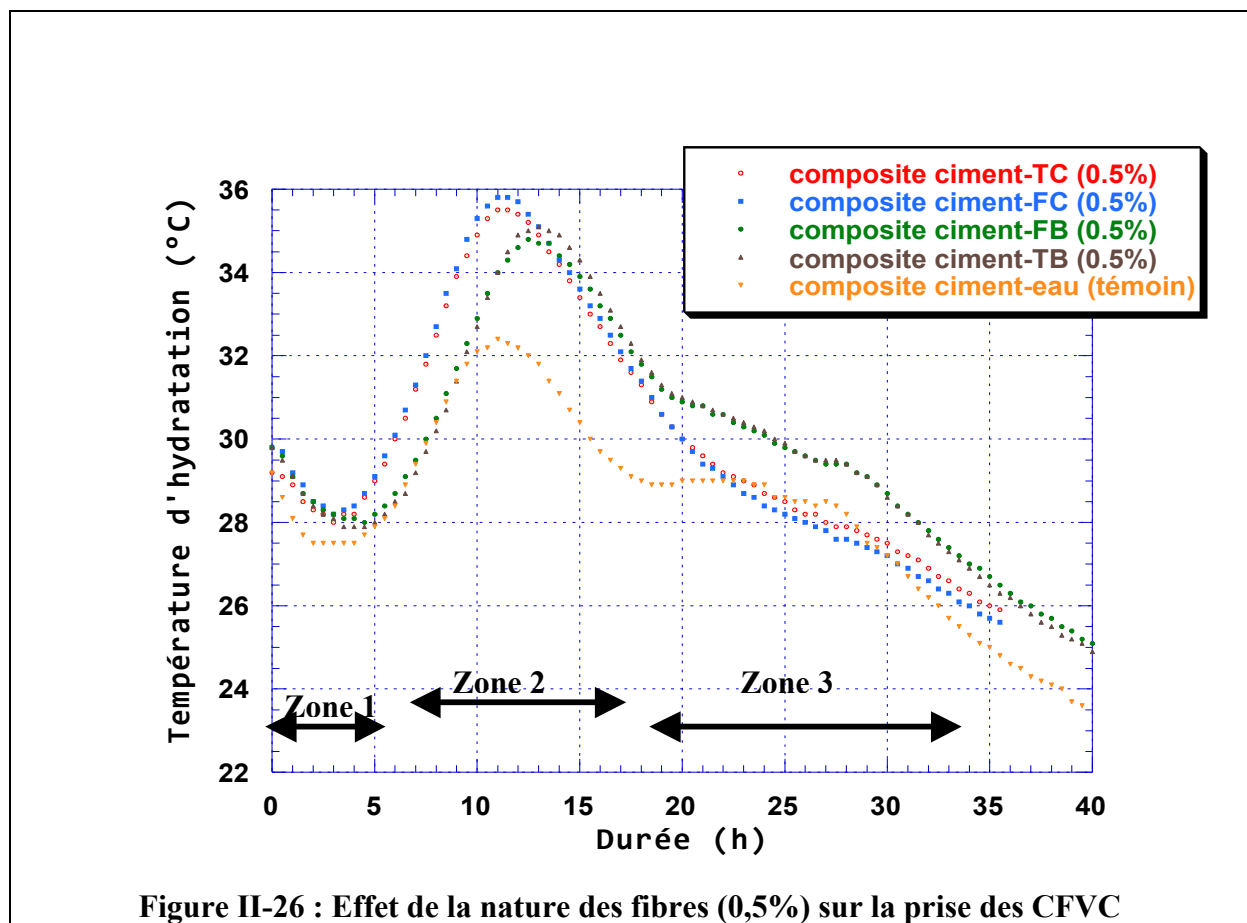
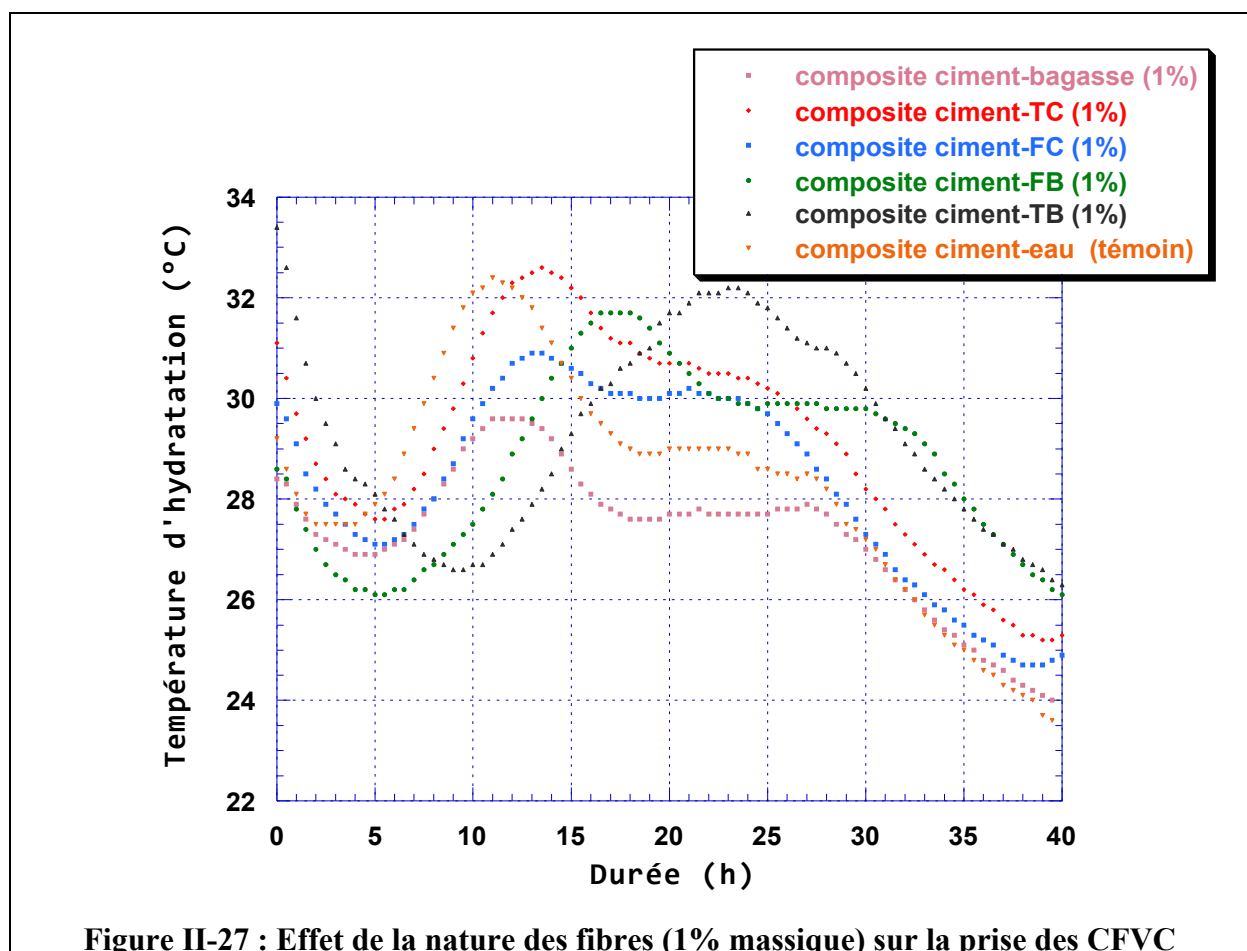


Figure II-26 : Effet de la nature des fibres (0,5%) sur la prise des CFVC

La première est visible en début d'hydratation, elle serait due à la réaction exothermique d'hydratation de la phase tricalcium d'aluminate  $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{C}_3\text{A})_{\text{hydraté}}$ . La seconde zone, entre 10 et 15 heures, correspond à la température maximale d'hydratation, elle indique la durée de prise du matériau, elle est fonction du type de fibres. Une troisième zone peu marquée apparaît au-delà de 20 heures. Les matériaux composites présentant la durée de prise la plus courte sont la référence sans fibres, ceux élaborés à partir de fibres de la gaine foliaire de cocotiers et des fibres de coco. Ainsi l'ajout de telles fibres reste sans influence sur la durée de prise du matériau. En revanche, les fibres issues du bananier ont un effet retardateur de prise.

### CFVC à 1% massique de fibres (MCFB1-MCTB1-MCBC1-MCTC1)

Les courbes obtenues ont une allure semblable à celles étudiées pour les matériaux composites à 0,5% massique de fibres (Figure II-27).

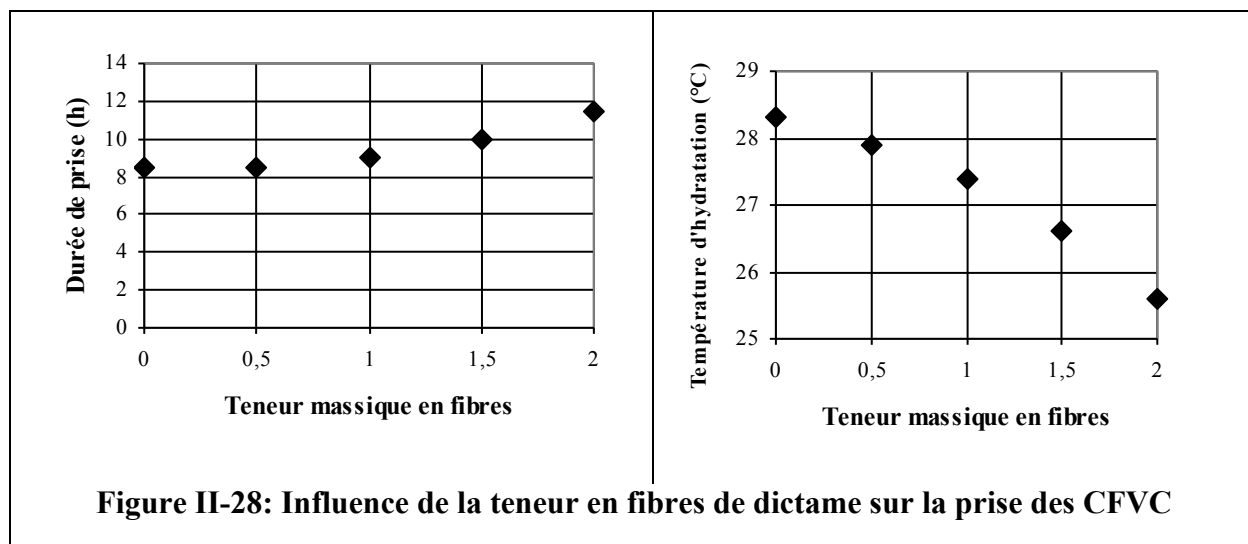


L'effet retardateur de l'ajout de fibres semble être confirmé. En effet l'addition de fibres, elles-mêmes hydratées, conduit à une augmentation de la teneur globale en eau. Cette

augmentation de la quantité d'eau correspond selon Taylor [65] à une vitesse d'hydratation et à une durée de prise plus longues, ce qui est en accord avec les résultats obtenus. On constate de plus que les durées de prise sont plus marquées d'une nature de fibres à l'autre. Ainsi, on peut distinguer les durées de prise courte pour les fibres de coco (BC) et les gaines foliaires de cocotiers (TC) d'une part et les durées de prise plus longues pour les feuilles (FB) et les troncs de bananiers (TB) d'autre part. Ce sont les matériaux composites fibres du tronc de bananier/ciment qui possèdent la durée de prise la plus élevée, celle-ci est proche de 23 heures. Par ailleurs, les températures d'hydratation des fibres étant inférieures à celle de la référence, les réactions d'hydratation des fibres au sein du matériau semblent être endothermiques.

Nous avons observé l'influence de la teneur en fibres de dictame pyrolysées à 200°C sur la prise du matériau composite fibres végétales/ciment. Les hydratations de ces composites ayant des allures similaires, seules les évolutions des durées de prise et des températures maximales d'hydratation ont été reportées à la Figure II-28. L'abaissement de la température d'hydratation ainsi que l'allongement de la durée de prise sont observés. L'ajout des fibres de dictame ralentit donc la prise du ciment, tout comme les fibres de cocotier, de bagasse et de bananier, et il conduit à des chaleurs d'hydratation plus faibles que pour celles du ciment pur. En effet, la teneur en eau disponible pour assurer une hydratation optimale du ciment (eau/ciment=0,38 minimum [65]) n'est pas suffisante puisqu'une partie de l'eau étant utilisée à la solubilisation des fibres de dictame. La pyrolyse des fibres a pour conséquence leur déshydratation [34], en présence d'eau elles auront tendance à capter ces molécules. Comme l'élaboration des composites se fait par un mélange préalable des particules de ciment et de fibres, la diffusion des molécules d'eau devrait se faire vers les fibres et le ciment.

Les phases du clinker se consomment à des vitesses différentes, l'alite C3S et l'aluminate C3A réagissent plus vite que la belite C2S et la ferrite C4AF [65]. Lorsque l'on mélange la poudre de ciment à l'eau, des réactions chimiques de dissolution - précipitation conduisent à la formation de grains de silicates de calcium hydratés (CSH :  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) et à d'autres composés notamment la portlandite ou hydroxyde de calcium (CH :  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), l'AFt de formule générale  $[\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{X}_3 \cdot \text{xH}_2\text{O}$ , l'ettringite ou sulfoaluminate de calcium en est la phase la plus importante ( $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) [65].



Ces observations peuvent expliquer les pics d'hydratation observés. En effet, trois domaines sont visibles sur les courbes:

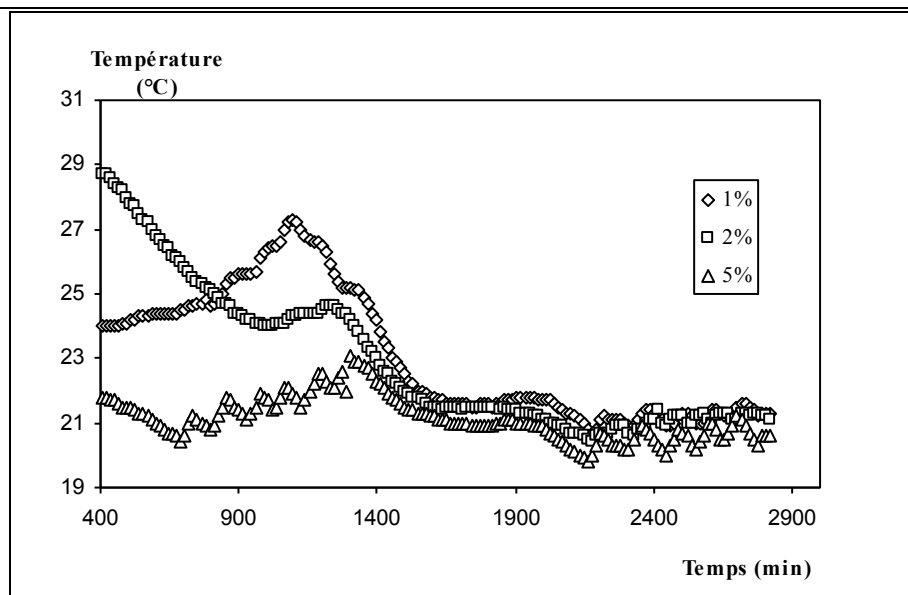
- le premier se situe dans la première heure d'hydratation, son amplitude de l'ordre de 27°C est indifférente de la teneur en fibres. Une dizaine de minutes après l'ajout d'eau, une partie du C<sub>3</sub>A réagit avec le sulfate de calcium (gypse) en solution pour former de l'AFt [65].
- le deuxième se situe autour de dix heures de prise, il correspond à la température maximale d'hydratation. C'est le C<sub>3</sub>S qui réagit avec l'eau en produisant des CSH. La température d'hydratation en absence de fibres passe de 28,2°C à 25,5°C pour un ajout de 2% de fibres alors que dans le même temps, la durée de prise augmente de 8,5 heures à 10,5 heures.
- le dernier est présent après environ 25 heures d'hydratation. Il s'agit de la deuxième hydratation du reste de C<sub>3</sub>A. Ce domaine est formé de paliers, une diminution de leur amplitude est observée quand la concentration de fibres augmente.

La durée d'hydratation des matériaux composites lignine/ciment (12,5 heures) et cellulose/ciment (9 heures) sont plus grandes que pour le mélange ciment/eau (8,5 heures) et les températures d'hydratation des matériaux lignine/ciment (25,4°C) et cellulose/ciment (27,2°C) sont inférieures à celle du ciment/eau (28,2°C). Avec la lignine, la variation de la température et de la durée d'hydratation est la plus importante, c'est bien la lignine qui influence le plus ces deux paramètres. La cellulose influence la température d'hydratation. Plus il y a de fibres dans le composite, plus la teneur en lignine et en cellulose augmente. Cela



explique que l'ajout de fibres de dictame au ciment conduit à un allongement de la durée de prise et à une diminution de la température maximale d'hydratation. Par conséquent, les fibres ont un effet retardateur de prise, cela assurera un meilleur confort aux ouvriers du bâtiment.

Pour le ciment CIMABAT, l'étude de l'évolution de l'hydratation des matériaux composites PMCB et PMCTB en fonction de la teneur en fibres (Figure II-29) montre une diminution de la température d'hydratation lorsque la teneur en fibres augmente et un allongement du temps de prise (Tableau II-12). Aucune données sur les conductivités thermiques des fibres végétales et du ciment ne sont disponibles, seules celles du bois ( $0,17\text{W/K/m}$ ) et du béton ( $1\text{W/K/m}$ ) ont été reportées [11]. Bien que le béton soit fait de ciment, de sable et de gravier, une estimation d'une conductivité supérieure à  $0,17\text{W/K/m}$  peut être faite pour le ciment. Par conséquent, afin d'expliquer la baisse de la température d'hydratation, nous ne pouvons pas avancer que les fibres absorbent une partie de la chaleur dégagée par l'hydratation du ciment. En revanche, la solubilisation des fibres peut conduire à une réaction endothermique qui abaisse la température d'hydratation globale du composite. Plus la quantité de fibres sera importante et plus l'endothermicité sera élevée. Ceci explique donc le fait que la température maximale d'hydratation diminue lorsque la teneur en fibres augmente.



**Figure II-29 : Influence de la teneur en fibres sur la prise des CFCV**

En ce qui concerne le temps de prise, son augmentation pourrait être dû au fait que les fibres absorbent une partie de l'eau nécessaire à l'hydratation du ciment. Cette absorption d'eau par

les fibres peut également être à l'origine de la réduction de la température d'hydratation. Plus la teneur en fibres est élevée, plus les groupements OH sont nombreux et donc plus les fibres retiennent de l'eau grâce aux liaisons hydrogène. Par conséquent, la prise du ciment devient plus difficile puisque les fibres retiennent une partie de l'eau nécessaire à la bonne hydratation du ciment. Ainsi, le processus de prise est plus lent. Notons qu'en absorbant de l'eau, la cellulose peut gonfler de 20 à 30% et retenir une importante quantité d'eau. Par ailleurs, cet allongement du temps de prise peut aussi être dû à la présence des constituants secondaires des fibres tels que les polyoses, alcools, tannins. En effet, ces derniers sont extractibles par l'eau. Lors de l'hydratation du ciment, leur extraction retarde la prise du ciment. Par conséquent, plus la teneur en fibres est élevée, plus la quantité de matières extractibles est élevée et donc plus l'hydratation est longue.

**Tableau II-12 : Prise de CFVC**

CFVC	Température d'hydratation (°C)	Temps de prise (min)
Ciment pur	46,5	720 (12h)
PMC1	27,3	1095 (18,25h)
PMC2	24,6	1245 (20,75h)
PMC5	23,1	1305 (21,75h)

Nous pouvons noter que l'allongement du temps de prise peut être un atout pour les ouvriers du bâtiment qui disposeront de plus de temps pour la mise en forme de la pâte de ciment. L'ajout de fibres au ciment ne pose donc pas d'inconvénients majeurs pour la prise du matériau. Les courbes d'hydratation montrent également une augmentation de température par oscillations. Nous observons que plus la teneur en fibres est importante et plus ces oscillations sont nombreuses. Ces dernières peuvent être dues à l'hétérogénéité du matériau. La transmission de la chaleur au sein du matériau ne se fait pas de la même façon, la chaleur semble traverser plus difficilement les fibres, isolantes, que le ciment. Notons que ceci confirme bien les propriétés d'isolant thermique des fibres.

#### **II.4.2.2 Influence de la teneur en eau**

Le tableau II-13 indique l'influence de la teneur en eau sur la prise des composites élaborés à partir de fibres de dictame.

Taylor [65] indique que le rapport minimal eau/ciment pour une complète hydratation du ciment est de 0,38. Pour l'échantillon 1, ce rapport est de 0,4, il y a un léger excès d'eau par

rapport à la teneur optimale pour la prise du ciment ; pour l'échantillon 3, les fibres de dictame absorbent le léger excès d'eau. La réaction entre les fibres de dictame et l'eau étant moins exothermique qu'entre le ciment et l'eau, la température d'hydratation de l'échantillon 3 est abaissée alors que la durée de prise reste sensiblement la même parce que l'excès d'eau est faible [75].

**Tableau II-13 : Prise de CFVC**

CFVC	Température d'hydratation (°C)	Temps de prise (h)
Echantillon 1	28,2	8,5
Echantillon 8	28,2	8,5
Echantillon 3	27,3	9,0
Echantillon 9	25,0	9,5

La comparaison des comportements des échantillons 1 et 9 montre qu'un excès d'eau plus important conduit à allonger la durée de prise et à abaisser la température d'hydratation, probablement grâce à l'absorption de l'excès d'eau par les fibres de dictame, comme l'ont montré Bilba et al. pour les fibres de bagasse [75].

Pour les teneurs en eau élevées, deux phénomènes peuvent expliquer les différences observées pour la prise des échantillons 8 et 9. Il s'agit d'une part de l'absorption de l'eau par les fibres de dictame et d'autre part de l'effet retardateur de prise lié à la présence de sucres solubles dans l'excès d'eau [75]. Les composites contenant 37,5mL d'eau s'effritent plus que ceux n'en contenant que 25 mL, les propriétés mécaniques du matériau ne sont donc pas idéales pour les fortes teneurs en eau.

#### **II.4.2.3 Influence de la température de pyrolyse des fibres**

Les températures maximales d'hydratation ainsi que les durées, correspondant à ces températures maximales, de composites fibres de dictame pyrolysées/ciment pour une même teneur en fibres (1%), ont été reportées dans le Tableau II-14.

Lorsqu'on ajoute des fibres au matériau de référence (ciment+eau), il y a une compétition entre l'hydratation du ciment lui-même et celle des fibres. En effet, la température d'hydratation maximum de la référence est atteinte au bout de 8,5 heures alors que pour les trois autres échantillons, elle est atteinte au bout de 9 heures pour les fibres pyrolysées à 200°C, 12,5 heures pour celles à 250°C et 8,5 heures pour celles à 300°C. Les échantillons 3,

7 ainsi que le 1 ont des durées de prise comparables, ceci semble montrer que le traitement thermique subi par les fibres a peu d'influence sur la durée de prise, bien qu'il conduise tout de même à un abaissement de la température maximale d'hydratation probablement dû à une endothermicité de la réaction entre les fibres et l'eau.

**Tableau II-4 : Paramètres de prise de composites fibres de dictame pyrolysées/ciment**

<b>Prise</b>	<b>Echantillon 1</b>	<b>Echantillon 3</b>	<b>Echantillon 6</b>	<b>Echantillon 7</b>
<b>Température (°C)</b>	28,2	27,3	25,6	27,3
<b>Durée (h)</b>	8,5	9	12,5	8,5

Mais l'évolution de la prise de l'échantillon 6 vient perturber notre hypothèse concernant l'influence limitée du traitement de pyrolyse car en effet, c'est pour le traitement thermique à 250°C qu'on observe un allongement de la durée de prise et l'abaissement le plus important de la température d'hydratation.

Il y a en fait des phénomènes en compétition : la dégradation thermique, l'hydrolyse des composants botaniques et l'influence de la prise de sucres dans le mélange. Shafizadeh a montré que la dégradation thermique de la biomasse conduit à la transformation lente de la lignine en résidu carboné dès 250°C alors que celle des carbohydrates (cellulose et hémicellulose) en composés du glucose puis en composés volatils, ne débute que vers 300°C mais elle est très rapide [16].

Si bien que Dumont propose que la lignine résiste mieux à la chaleur car à 400°C, la lignine n'a perdu que 50% de sa masse alors que pour la cellulose, la dégradation est quasi complète [94]. Dumon et Gélus ont montré par ailleurs, que l'hydrolyse des carbohydrates, en particulier de l'hémicellulose, est rapide et que la lignine n'est pas dissoute dans les conditions normales d'hydrolyse. Ces observations montrent que les phénomènes d'hydratation ne sont pas simples à expliquer.

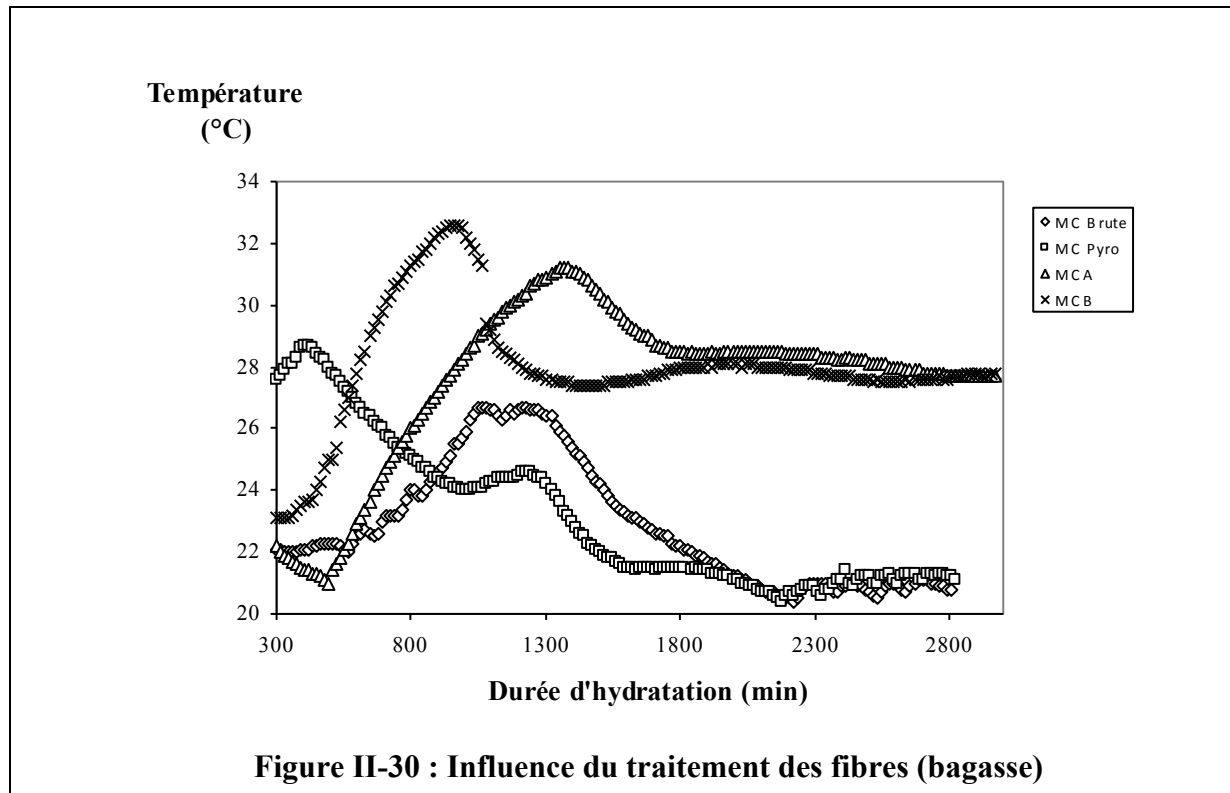
Il faut noter que les prises ont été réalisées plusieurs fois, les écarts observés entre les durées de prise évoluent entre 0 et 15% alors que ceux existant entre les températures d'hydratation varient entre 0 et 8%. Les pics correspondant au maximum d'hydratation sont généralement

larges, ce qui peut expliquer les écarts entre les diverses températures et durées de prise observées pour un même type de composite.

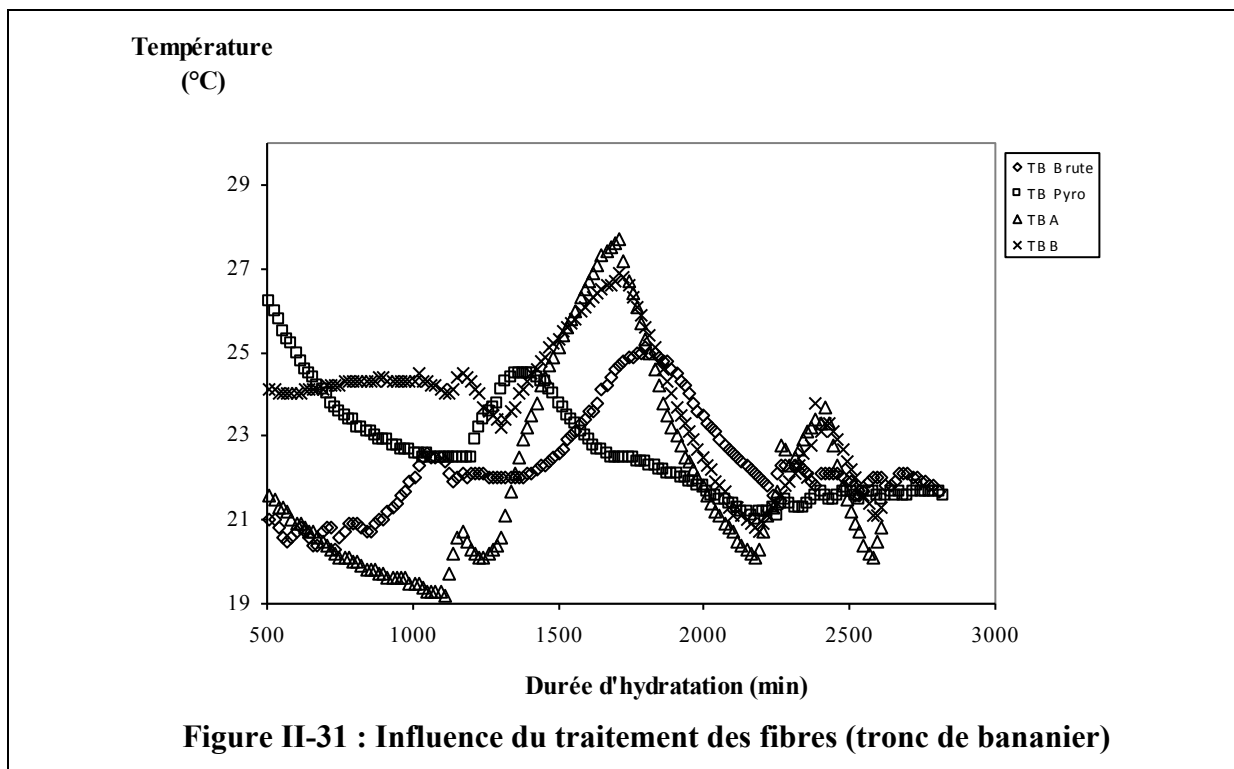
Nous pouvons tenter de faire des propositions de mécanismes à 200°C et à 250°C. A 200°C, la dégradation thermique n'a pas encore d'effets marqués sur la structure chimique des fibres, comme le montrent les spectres IRTF. A 250°C, il semble que ce soient l'hydrolyse de l'hémicellulose et l'effet retardateur de prise de la lignine partiellement dégradée qui conduisent à une durée de prise plus longue et une température de prise plus basse. En tout état de cause, des manipulations complémentaires doivent être réalisées pour étayer nos hypothèses et comprendre les phénomènes qui ont lieu à 300°C.

#### II-4.2.3 Influence de la composition chimique des fibres

Les courbes de prise des CFVC élaborés à partir des fibres brutes (2% massique) et traitées (2% massique) sont reportées respectivement pour la bagasse et le tronc de bananier aux figures II-30 et II-31, alors que les températures d'hydratation et les durées de prise sont présentes aux tableaux II-15 et II-16.



D'une manière générale, nous observons que l'ajout de fibres entraîne un allongement du temps de prise ainsi qu'une diminution de la température maximale d'hydratation par rapport aux résultats obtenus pour le ciment pur. Le traitement réalisé a une influence variable en fonction du type de fibres excepté pour le traitement basique qui conduit aussi bien pour PMCB que pour PMCTBB a une augmentation de la température de prise ; ces effets sont plus importants pour les fibres de bagasse PMCB. Les différences observées pourraient être dues à la composition botanique mais aussi à la structure propre de la fibre, direction des fibres ou encore assemblage des différents constituants.



### Influence de la composition des fibres sur la température d'hydratation

Les paramètres de prise ainsi que les teneurs en cellulose, hémicelluloses et lignine sont reportés dans le tableau II-15.

Nous pouvons remarquer que le traitement thermique conduit à la diminution de la température maximale d'hydratation. Par contre, les traitements chimiques provoquent son augmentation.

Dans le cas de la pyrolyse, la composition botanique varie très peu de la composition brute excepté pour la teneur en lignine des fibres de tronc de bananier qui diminue et pour la teneur

en extractibles qui diminue également. Nous pouvons supposer que les constituants secondaires disparus après la pyrolyse ont une hydrolyse exothermique ou alors que l'hydrolyse des fibres pyrolysées serait exothermique, elle ne conduit pas à la formation des mêmes composés.

**Tableau II-15 : Evolution de la température d'hydratation en fonction du type de fibres**

CFVC	Température (°C)	Cellulose (% massique)	Hémicellulose (% massique)	Lignine (% massique)
PMC Brute	26,5	48,38	25,30	21,80
PMC Pyro	24,6	47,3	24,54	22,15
PMCA	31,2	57,84	10,28	25,42
PMCB	32,6	50,35	15,75	16,86
PMCTB Brute	25,0	31,18	13,86	27,48
PMCTB Pyro	24,5	35,08	12,38	23,10
PMCTBA	27,7	50,82	6,32	26,56
TBB	26,90	34,46	10,68	15,89

Par contre, les traitements chimiques conduisent à une augmentation de la température maximale d'hydratation du matériau composite. Par conséquent, les fibres traitées chimiquement inhiberaient moins la chaleur que les fibres brutes ou pyrolysées. Ils se pourraient que les produits formés lors du traitement aient une hydrolyse exothermique. Pour MCB et TBB, les teneurs en lignine sont proches alors que les teneurs totales en cellulose et hémicellulose diffèrent ; environ 66% pour MCB contre 45% pour TBB. Ce sont par conséquent l'hydrolyse de ces deux dernières qui influent sur la température d'hydratation. Cependant, nous ne notons aucune corrélation entre ces observations et la composition botanique.

D'autre part, nous remarquons que l'écart maximum observé sur la température d'hydratation est plus élevé pour les fibres de bagasse que pour celles de tronc de bananier. Compte tenu de ces résultats, nous pouvons supposer que l'hydrolyse des fibres de tronc de bananier libère moins de chaleur que celle des fibres de bagasse et corréler ces résultats aux teneurs en holocellulose. Cependant, il faut aussi noter que la quantité d'eau libre au sein des composites à base de tronc de bananier seraient plus importantes. L'eau libre au sein du matériau inhiberait le dégagement de chaleur.

### **Influence de la composition des fibres sur le temps de prise**

Nous constatons que l'hydratation des composites à base de fibres de tronc de bananier est plus longue que celle des composites à base de bagasse (Tableau II-16). Nous pouvons supposer, dans ce cas, que les fibres de bagasse sont plus hydrophobes que celles de bananier. Ainsi, elles retiennent moins l'eau nécessaire à l'hydratation du ciment. Cependant, des études d'hydratation ont montré que c'étaient les fibres de bananier qui captaient le moins d'eau après deux heures de trempage. Ceci peut être lié à des différences de structure : pores unidirectionnels ou multidirectionnels. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que les liaisons qui se créent entre l'eau et l'oxygène des constituants botaniques sont beaucoup plus faibles dans les fibres de bagasse. Le ciment peut donc récupérer plus rapidement l'eau nécessaire à son hydratation et par conséquent sa prise est plus rapide. Notons que le fait que les fibres de bagasse soient plus hydrophiles que celles de bananier peut être dû à la teneur en cellulose plus élevée dans les fibres de bagasse.

**Tableau II-16 : Evolution du temps de prise en fonction de la composition botanique**

<b>CFVC</b>	<b>Temps (h)</b>	<b>Cellulose (% massique)</b>	<b>Hémicellulose (% massique)</b>	<b>Lignine (% massique)</b>
PMC Brute	19,75	48,38	25,30	21,80
PMC Pyro	20,75	47,30	24,54	22,15
PMCA	22,75	57,84	10,28	25,42
PMCB	16,00	50,35	15,75	16,86
PMCTB Brute	29,75	31,18	13,86	27,48
PMCTB Pyro	23,00	35,08	12,38	23,10
PMCTBA	28,5	50,82	6,32	26,56
PMCTBB	28,75	34,46	10,68	15,89

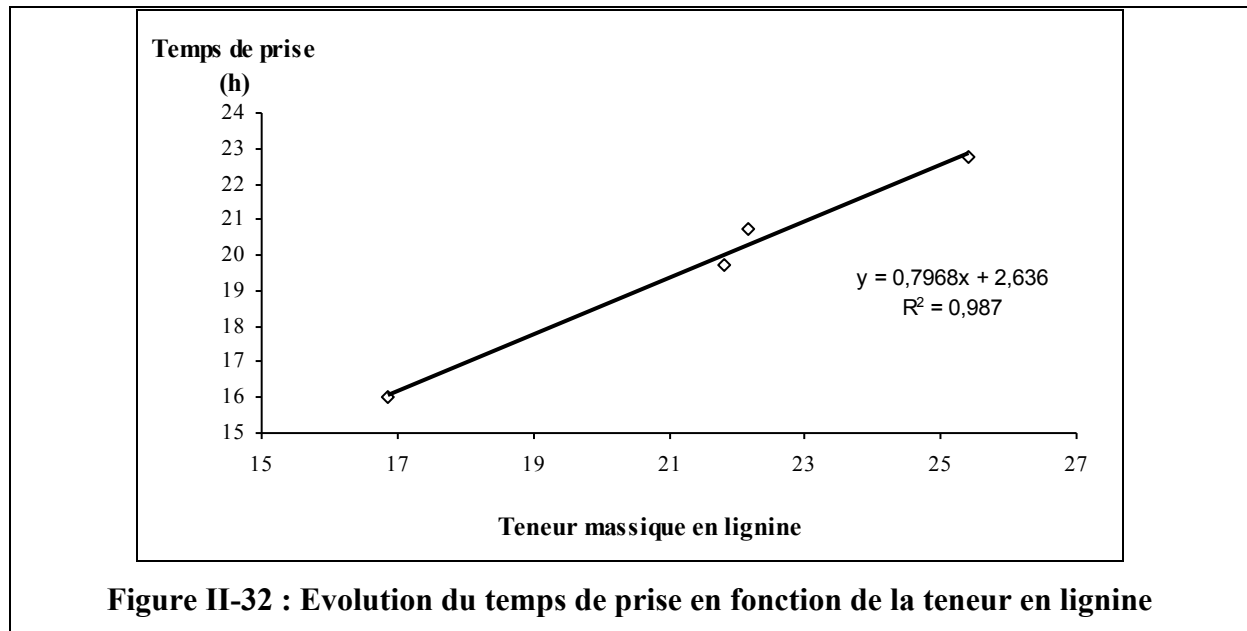
Le traitement thermique des fibres a pour conséquence un léger allongement d'une heure de la prise de PMCPyro et une diminution du temps de prise de PMCTBPyro d'environ 6 heures. L'hydrolyse des fibres de bagasse pyrolysées pourrait conduire à la formation de composés retardateurs de prise. On peut également corrélérer ces résultats à la diminution de la teneur en lignine des fibres de tronc de bananier et proposer que la lignine est un retardateur de prise.



Nous avons remarqué que le temps de prise augmente linéairement avec la teneur en lignine pour les fibres de bagasse (Figure II-32). Cependant cette variation linéaire n'est pas observée pour les autres constituants de la fibre ni pour les fibres de tronc de bananier.

On peut émettre diverses hypothèses, soit la structure des fibres de bananier est très différente de celles de bagasse, soit au sein de ces fibres c'est la lignine qui régit le comportement hygroscopique de la fibre en retenant le plus d'eau.

On pourrait aussi supposer que la composition botanique n'influence pas le temps de prise. Ainsi, nous pourrions émettre l'hypothèse que les variations observées seraient plutôt dues à un facteur tel que la porosité. Plus la fibre est poreuse et plus elle piège de l'eau au sein de ses capillarités. Ainsi l'hydratation serait contrariée et donc plus longue. De cette hypothèse, nous pourrions déduire que les fibres de bagasse sont moins poreuses que celles de bananier. Malheureusement, la détermination de la masse volumique des matériaux composites par pycnométrie ne confirme pas cette hypothèse. En effet, nous trouvons des masses volumiques plus élevées pour les matériaux à base de fibres de bagasse.



Des études ont montré que la porosité pouvait être réduite en traitant les fibres par de l'eau bouillante et une solution de chaux. L'étude de l'hydratation confirmerait cette hypothèse puisque nous observons que pour les deux types de fibres bagasse et tronc de bananier, celles traitées à la chaux conduisent à une prise plus rapide que les celles des fibres brutes.

Nous notons que pour les fibres de bananier, quel que soit le traitement subi, la prise des composites contenant des fibres traitées est plus rapide que celle des composites à fibres brutes. Par contre, en ce qui concerne les fibres de bagasse seules les fibres traitées à la chaux ont une prise plus rapide que celle des fibres brutes. On peut proposer que les fibres de bagasse sont plus résistantes aux attaques basiques que celle de tronc de bananier. Cette résistance pourrait, lors de la prise, être liée à la teneur en cellulose. En effet, la chimie de la cellulose est la chimie des alcools. Or les alcools sont plus réactifs en milieu acide. La basicité de l'oxygène va lui permettre de créer plus facilement des liaisons avec les protons. L'étude de l'évolution du pH du ciment en fonction du type de fibres n'a pas révélé d'influence sur la basicité du ciment. La basicité de notre matrice cimentaire est d'environ 12 unités pH. Les fibres de bagasse seraient donc les mieux adaptées à l'élaboration de ces matériaux composites.

Pour le traitement acide, nous obtenons dans les deux fibres une augmentation du temps de prise. On pourrait corréliser ces résultats à l'augmentation de la teneur en extractibles observé pour BA et TBA. Les constituants secondaires formés seraient des retardateurs de prise.

### **II.4.3 Propriétés thermiques des CFVC de notre étude**

#### **II.4.3.1 Influence du vieillissement du composite**

Afin d'étudier l'influence du vieillissement du composite sur l'évolution de la conductivité thermique, des échantillons de 1 à 5 %massique de fibres ont été élaborés à partir de fibres de bagasse et de tronc de bananier pyrolysées [98]. Les résultats obtenus sont similaires pour les fibres de bagasse et de tronc de bananier. La composition botanique ne semble pas avoir d'effets sur la conductivité thermique des matériaux composites (Figures II-33, II-34).

Les courbes d'évolution de la conductivité en fonction du vieillissement du composite révèlent une diminution de la conductivité en fonction du temps. La diminution de la conductivité thermique en fonction du temps est un avantage puisque l'objectif recherché est l'obtention de matériaux composites ayant de meilleures propriétés d'isolant que le ciment pur. Toutefois, la différence de conductivité entre le ciment et le composite est peu marquée.

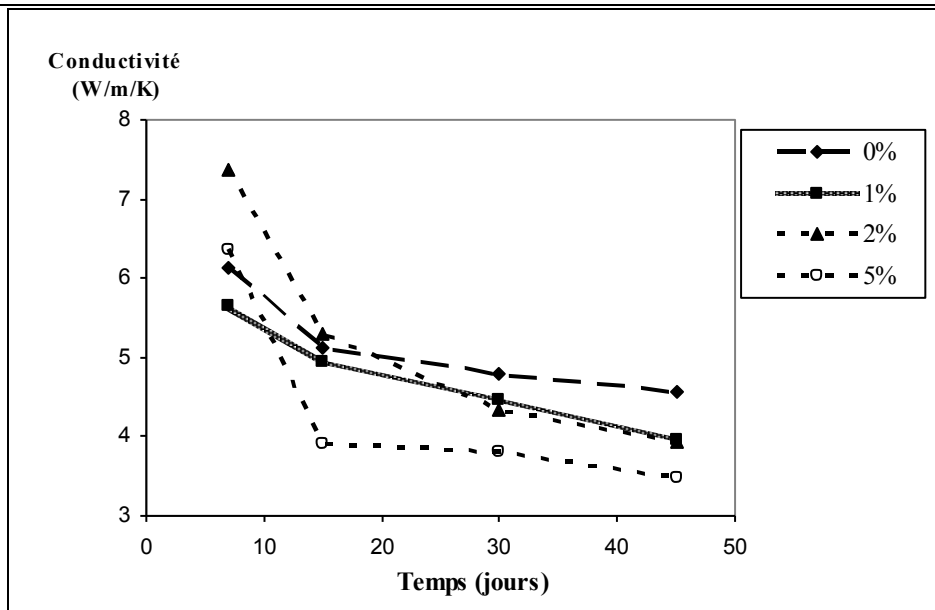


Figure II-33 : Evolution de la conductivité de composites bagasse/ciment

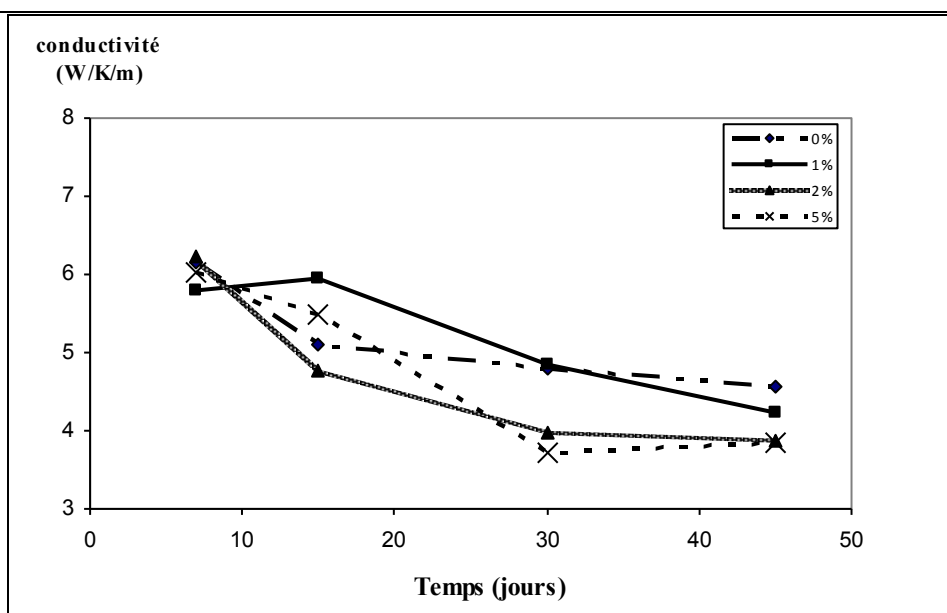


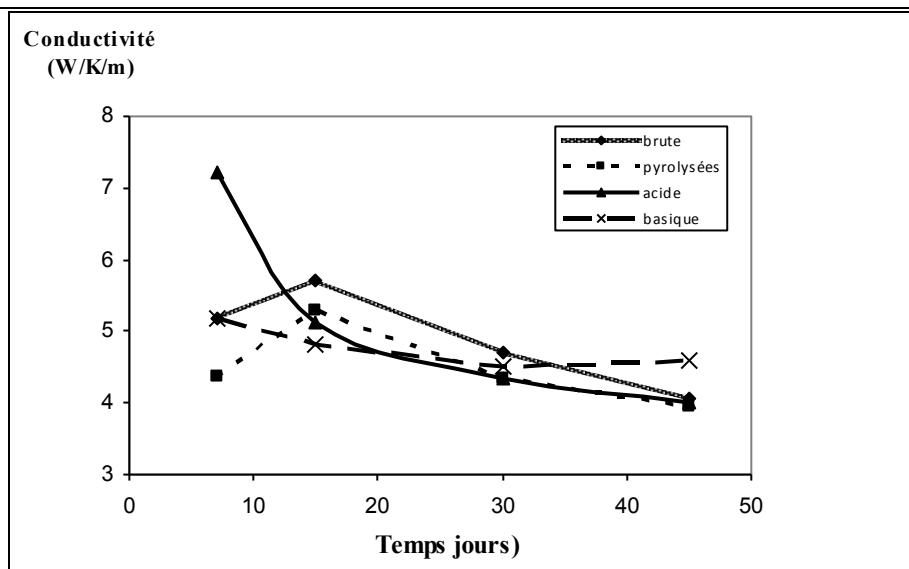
Figure II-34 : Evolution de la conductivité de composites tronc de bananier/ciment

#### II.4.3.2 Influence du traitement des fibres

Afin d'étudier l'influence de la composition botanique des fibres, les résultats obtenus pour les échantillons à 2% (brutes, pyrolysées, traitées à l'acide, traitées basiquement) sont utilisés (Figures II-35, II-36).

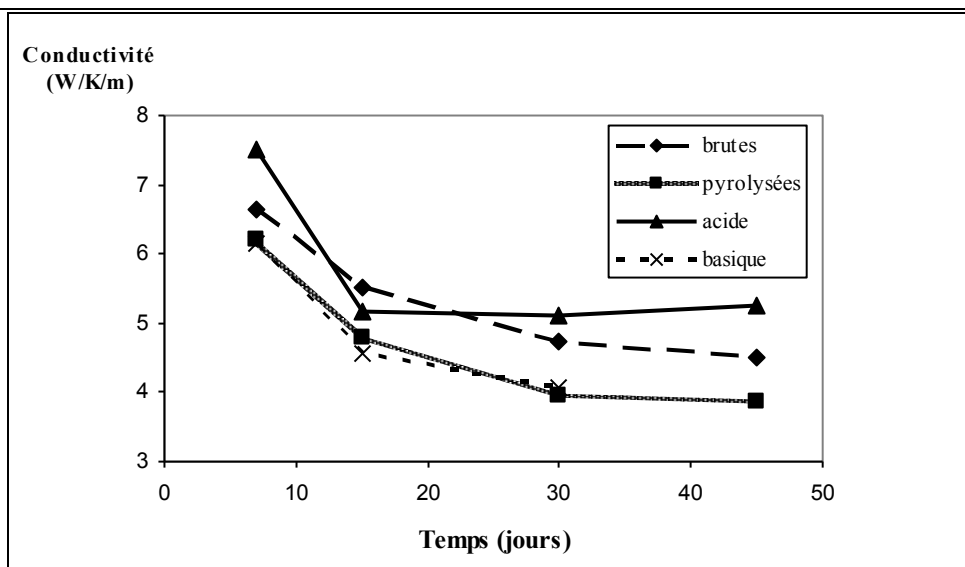
Quel que soit le traitement subi, la conductivité diminue en fonction du temps. L'évolution reste aléatoire pendant les 30 premiers jours d'hydratation, ceci peut être dû à la maturation

du ciment ou encore à une réaction chimique entre fibres et matrice. Nous observons aussi qu'à partir du 30<sup>ème</sup> jour les fibres de bagasse et de tronc de bananier présentent des conductivités thermiques proches. Cependant, l'évolution est différente. Dans le cas des fibres de bagasse, il semblerait que le traitement n'ait pas de réel influence sur la conductivité. En effet, les conductivités obtenues tendent vers la même valeur tout en diminuant en fonction du temps. Toutefois, nous notons une exception pour MCB qui a une conductivité plus importante à 45 jours. Nous pourrions supposer que la lignine a un effet positif sur les capacités d'isolant de la fibre. En effet, les fibres MCB présentent une teneur en lignine plus faible que les autres types de fibres. Cependant, ceci n'est pas vérifié pour les fibres de tronc de bananier.



**Figure II-35 : Evolution de la conductivité de composites bagasse/ciment (2% massique)**

Dans le cas des fibres de tronc de bananier, la conductivité thermique semble stagner à partir du 30<sup>ème</sup> jour et quelque soit le traitement thermique. La conductivité la plus élevée est celle des fibres traitées à l'acide et la plus faible celle des fibres pyrolysées. Le traitement acide a pour principal effet une augmentation des teneurs en extrait et en cellulose. Nous pouvons supposer que l'un de ces derniers est fortement conducteur de chaleur. Etant donné que ce phénomène n'est pas observé pour les fibres de tronc de bananier nous pouvons suggérer que l'un des constituants secondaires formés lors du traitement des fibres de bagasse est ce conducteur de chaleur. Le traitement thermique ayant pour effet principal une diminution de la teneur en extrait, nous supposons que les constituants secondaires influencent énormément la conductivité thermique ; en effet, cette dernière augmenterait avec la teneur en extrait.



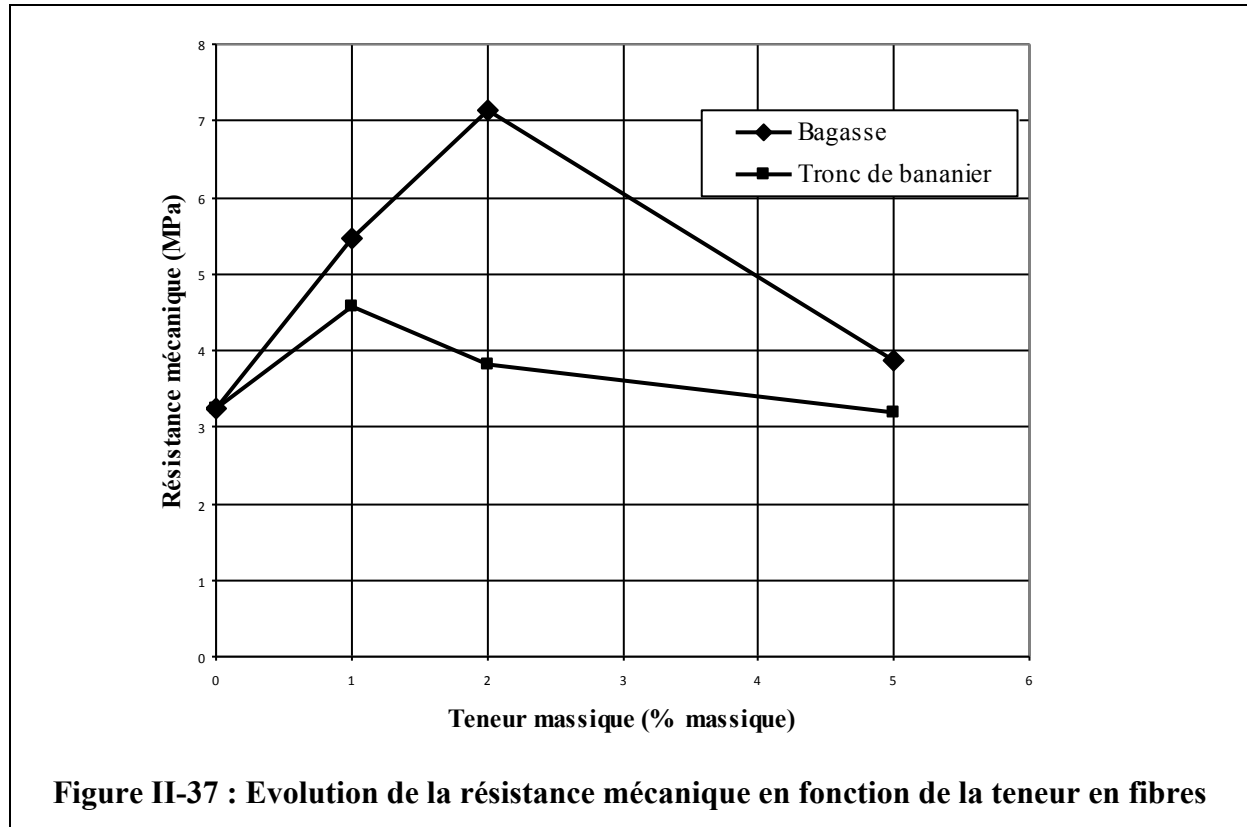
**Figure II-36 : Evolution de la conductivité de composites tronc de bananier/ciment (2% massique)**

#### II.4.4 Propriétés mécaniques des composites

Dans un premier temps, nous analysons l'influence de la teneur en fibres sur la résistance mécanique en flexion 3 points des composites (Figure II-37). Il s'agit d'échantillons de composites élaborés à partir de fibres pyrolysées à 200°C (MCB1, MCB2, MCB5, MCTB1, MCTB2, MCTB5, tableau II-11).

Quelle que soit la teneur en fibres, la résistance mécanique du composite est améliorée, cet effet est plus marqué pour les CFVC bagasse/ciment. Dans le cas de ces derniers, la résistance mécanique augmente fortement puis diminue. Ceci semble montrer qu'il existe une teneur optimale au-dessus de laquelle le matériau est fragilisé. Nous pouvons noter que pour une teneur de 2%, la résistance mécanique du matériau augmente de plus de 100%. Ceci représenterait un grand avantage pour l'élaboration de matériau destiné au domaine de la construction. Les observations de la zone d'interaction bagasse/ciment montrent un remplissage des mailles des cellules unitaires, toutefois une décohésion entre les fibres et la matrice est visible parfois. Ainsi les propriétés résultantes du composite seront fonction des teneurs en fibres mais aussi de la porosité du matériau comme l'ont montré Arsène et al. [98].

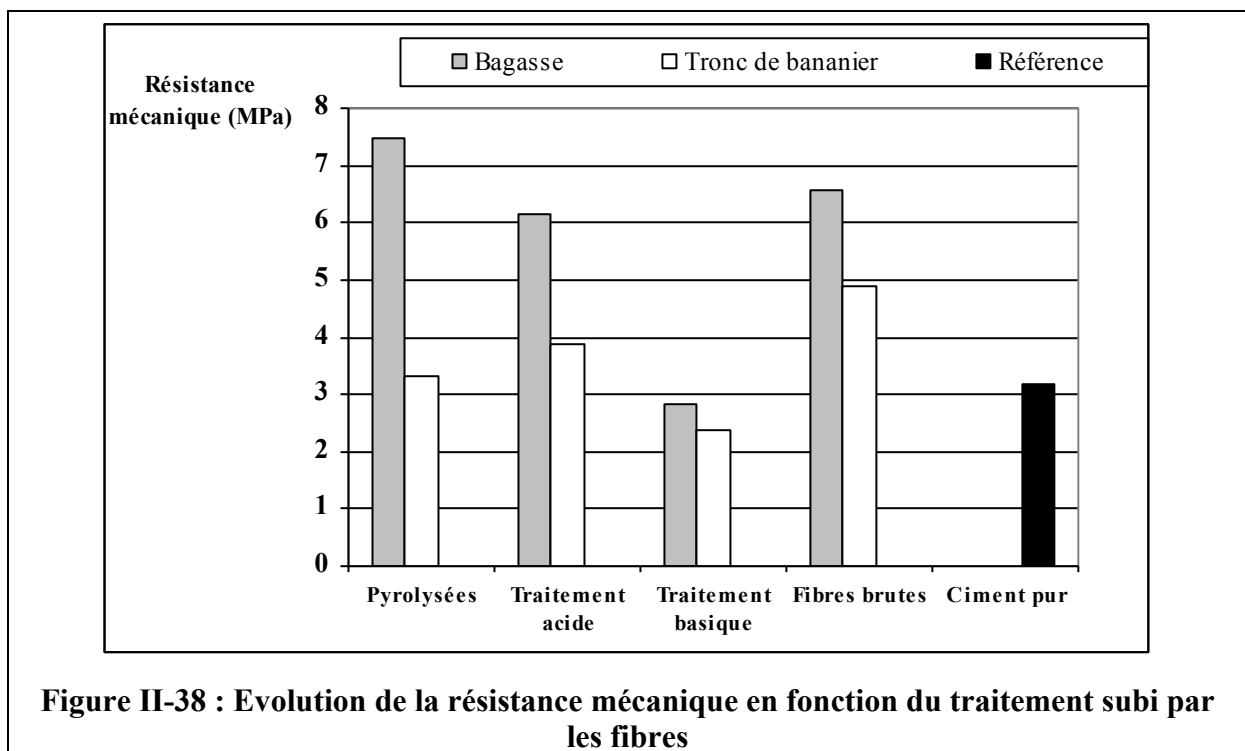
En ce qui concerne la résistance mécanique des CFVC élaborés à partir de fibres de tronc de bananier, nous notons qu'elle diminue en fonction de la teneur et semble stagner pour 5% d'ajout de fibres de tronc de bananier. Dans ce cas, le gain de résistance n'est pas marqué.



La liste des fibres répondant au mieux aux critères technologiques, chimiques et mécaniques a été établie dans le chapitre II-3. Il s'agissait des fibres TBpyr, TD1 ou TD2, B et Bpyr. Suite aux essais réalisés sur les fibres de tronc de bananier et de bagasse, il s'avère que ce sont les fibres de bagasse pyrolysée qui offrent au composite les meilleures caractéristiques mécaniques, tout comme cela avait été pressenti au chapitre II-3. La confirmation ou non des bonnes aptitudes des fibres de dictame n'a pas pu être démontrée pour l'heure. La porosité jouant un rôle sur les propriétés mécaniques finales, il conviendra d'optimiser la méthode d'élaboration. .

Ensuite, l'influence du traitement subi par les fibres a été étudiée (Figure II-38). La simple addition de fibres végétales, à l'exception d'un ajout de fibres ayant subi le traitement acide, améliore les propriétés mécaniques du ciment. Pour les composites bagasse/ciment, la résistance mécanique est nettement améliorée excepté pour le traitement basique. En effet, dans tous les cas, elle est doublée par rapport à celle du ciment excepté pour le traitement

basique pour lequel elle est inférieure. Cette diminution pourrait être reliée à la porosité de la fibre [93]. En effet, les analyses par microscopie électronique à balayage ont montré qu'elle était la fibre la plus poreuse. Cette porosité serait donc responsable de la fragilisation du matériau. De plus, les fibres pyrolysées présentent les meilleures propriétés alors que les analyses botaniques montrent que ce sont elles qui ont la plus faible teneur en extractibles. Il pourrait donc y avoir une relation entre les constituants secondaires et la résistance mécanique.



**Figure II-38 : Evolution de la résistance mécanique en fonction du traitement subi par les fibres**

Dans le cas des fibres de tronc de bananier, la résistance est également faiblement améliorée, sauf dans le cas du traitement basique pour lequel elle diminue. Pour ce type de fibres, ce sont les échantillons bruts qui conduisent aux meilleurs résultats. On note aussi que la résistance mécanique semble évoluer proportionnellement à la teneur en lignine des fibres.

Pour l'heure, la corrélation entre les résistances à la rupture des composites et la composition botanique n'est pas évidente. Des tests mécaniques menés sur les fibres seules devraient nous permettre d'aller vers l'établissement d'une corrélation.

#### II.4.5 Conclusions

Ce travail revêt deux aspects, un aspect fondamental et un aspect appliqué. Pour l'heure l'aspect fondamental a été abordé (1) pour les fibres végétales étudiées (bagasse, bananier, coco, dictame) par l'étude chimique (composition botanique, pyrolyse et perte de masse,

pyrolyse et analyse IRTF...) et l'étude de leur texture, (2) pour les matériaux composites par la détermination des conductivités thermiques, des résistances mécaniques. En ce qui concerne l'aspect plus appliqué de ce travail, il a consisté à étudier la prise des composites, en particulier l'influence de paramètres tels que la teneur en fibres, la température de pyrolyse des fibres et la teneur en eau. **Nous avons pu, au cours de ce travail, réaliser des matériaux composites fibres végétales/ciment, en étudier la prise et montrer que ces matériaux composites devraient apporter un meilleur confort de travail aux ouvriers du bâtiment grâce à la diminution de la température d'hydratation et l'effet retardateur de prise.**

L'étude des propriétés thermiques des matériaux composites fibres végétales/ciment est aussi une étape clef dans la démarche d'utilisation de ces matériaux dans le domaine de la construction. Au cours de cette étude, nous nous sommes proposés d'étudier les propriétés thermiques de matériaux composites à base de fibres de bagasse et de tronc de bananier. L'évolution de ces propriétés a été, dans un premier temps, étudiée en fonction de la teneur en fibres pyrolysées et de l'âge du composite. **Nous avons remarqué que la conductivité thermique diminuait en fonction de ces deux paramètres. Ceci est un avantage puisque le but est d'élaborer des matériaux composites ayant des propriétés d'isolant. Par ailleurs, les valeurs de conductivité obtenues pour la bagasse et le tronc de bananier sont proches, ce qui semble montrer que l'ajout d'un matériau lignocellulosique, de quelque espèce botanique, confère au matériau des qualités d'isolant thermique.** Notons qu'il faut attendre, la fin de l'hydratation c'est-à-dire un mois, avant d'obtenir des résultats cohérents.

Nous avons ensuite étudié les propriétés thermiques de ces matériaux en fonction du traitement subi par les fibres : thermique ou chimique. Nous notons que dans le cas des fibres de bagasse, les traitements ne semblent pas avoir de réelle influence sur la conductivité. Par contre, dans le cas des fibres de tronc de bananier, nous remarquons que le traitement acide augmente la conductivité alors que le traitement thermique la diminue. **Compte tenu de ces résultats, nous avons proposé que la conductivité serait liée à la teneur en extrait. En effet, les fibres deviendraient plus isolantes lorsque leur teneur en extrait diminuerait.**

**En corrélant les résultats de l'analyse botanique à ceux des essais thermiques et tests mécaniques, le meilleur matériau composite serait élaboré à partir de 2% de fibres de bagasse pyrolysées.**

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**



- [1] Journal Officiel n°300 du 26 Décembre 1996, Décret n° 96-1133 relatif à l'interdiction de l'amiante pris en application du code du travail et du code de la consommation
- [2] EDF Guadeloupe (<http://www.guadeloupe.edf.fr>)
- [3] Région Guadeloupe (<http://www.cr-guadeloupe.fr>)
- [4] H. SAVASTANO Jr., V. AGOPYAN, A. M. NOLASCO and L. PIMENTEL  
Construction and Building Materials, 13, (1999), 433
- [5] W. H. ZHU, B. C. TOBIAS, R. S. P. COUTTS and G. LANGFORS  
Cement and Concrete Composites, 16(1), (1994), 3
- [6] M. A. AZIZ, P. PARAMASIVAN and S. L. LEE  
The International Journal of Cement Composites and Lightweighth Concrete, 3(2), (1981), 123
- [7] L. K. AGGARWAL  
Cement and Concrete Composites, 17, (1995), 107
- [8] J. KHEDARI, B. SUTTISONK, N. PRATINTHONG and J. HIRUNLABH  
Cement and Concrete Composites, 23(1), (2001), 65
- [9] H. SAVASTANO Jr.  
Proceedings of Conference AgriBuilding 2001, Campinas (Brazil) 3-7 september 2001
- [10] J. KHEDARI, S. CHAROENVAI and S. HIRUNLABH  
Building and environment 38, (2003), 435
- [11] Table des caractéristiques physiques
- [12] M. JOUVE, M. RIGA, M. CHOMEREAU-LAMOTTE, J. BERTHELOT, E. YVES, M-T. LUNG-FOU, J. LABBE et A. HUBERT  
"Les guides pratiques de la famille créole", Vol. 3 "Femmes antillaises et patrimoine", Edition Désormeaux, (1980)
- [13] H. FATHY  
"Construire avec le peuple", Sindbad, (1970)
- [14] J. CORZANI  
"Dictionnaire encyclopédique Désormeaux", Vol. 2 "Bassin caribéen, Cochon marron", Edition Désormeaux, (1992)
- [15] U. LÜTTGE, M. KLUGE and G. BAUER  
"Botanique - Traité fondamental", Edition Lavoisier Tec & Doc, (1992)
- [16] F. SHAFIZADEH  
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 3(4), (1982), 283
- [17] F. MARQUEZ MONTESINO, M-A. ARSENE, U. OREA IGARZA, L. CARBALLO ABREU and A. OUENSANGA, Proceedings of Conference Carbon 2003, Oviedo (Spain) 6-10 july 2003.
- [18] N. WANG and M. J. D. LOW  
Materials Chemistry and Physics, 26, (1990), 67
- [19] M. KUMAR and R. C. GUPTA  
Journal of Materials Science, 30, (1995), 544
- [20] J. ANGENAULT  
"La chimie-Dictionnaire encyclopédique", Edition Dunod, (1991)
- [21] E. SJÖSTROM  
"Wood Chemistry-Fundamentals and Applications", Edition : Academic Press Inc, (1981)
- [22] K. BLEDZKI and J. GASSAN  
Progress in Polymer Science, 24(2), (1999), 221
- [23] F. SHAFIZADEH and Y. L. FU  
Carbohydrate research, 29(1), (1973), 113
- [24] A.VAN DER KAADEN, R. HOOGERBRUGGE and P. G. KISTEMAKER

- Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 9, (1986), 267
- [25] C. MORTERRA and M. J. D. LOW  
Carbon, 23(4), (1985), 335
- [26] M. J. D. LOW and C. MORTERRA  
Carbon, 23(3), (1985), 311
- [27] C. MORTERRA and M. J. D. LOW  
Carbon, 23(3), (1985), 301
- [28] C. DAVID, R. FORNASIER and P. THIRY  
Eur. Polym. J., 22(7), (1986), 515
- [29] M. AHO, P. KORTELAJINEN, J. RANTANEN and V. LINNA  
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 15, (1989), 297
- [30] A. S. PILOUTOU, C. MORTERRA and M. J. D. LOW  
Carbon, 28, (1990), 529
- [31] F. SHAFIZADEH  
Advan. Carbohydr. Chem., 23, (1968), 419
- [32] R. CAPART, L. KHEZAMI and A. BURNHAM  
Thermochimica Acta, 417, (2004), 79
- [33] K. SHIJUN  
Cellulose Chemistry and Technology, 17, (1983), 507
- [34] O. PARIS, C. ZOLLFRANK and G. A. ZICKLER  
Carbon, 43, (2005), 53
- [35] A. OUENSANGA and C. PICARD  
Thermochimica Acta, 125, (1988), 89
- [36] K. BILBA and A. OUENSANGA  
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 38, (1996), 61
- [37] MARCILLA, J. A. CONESA, M. ASENSIO and S. M. GARCIA-GARCIA  
Fuel, 79, (2000), 829
- [38] A. OUENSANGA  
Wood and Fiber Science, 21(2), 1989
- [39] D. M. FRANDINHO, C. P. NETO, D. EVTUGUIN, F. C. JORGE, M. A. IRLE, M. H. GIL and J. PEDROSA de JESUS  
Industrial Crops and Products, 16, (2002), 23
- [40] M. A. YOUSSEF, A. A. SHABAKA, A. M. A. NADA and K. N. Abd El-NOUR  
Indian Journal of Pure & Applied Physics, 29, (1991), 6
- [41] O. I. CHIPARUS and Y. CHEN  
Bioresource Technology, 90, (2003), 305
- [42] F. R. CICHOCKI Jr. and J. L. THOMASON  
Composites Science and Technology, 62, (2002), 669
- [43] Y. LI, Y-W. MAI and L. YE  
Composites Science and Technology, 60, (2000), 2037
- [44] H. S. S. SHARMA  
Thermochimica Acta, 132, (1988), 101
- [45] J. SIMITZIS and J. SFYRAKIS  
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 26, (1993), 37
- [46] D. FEKADU and I. LEDIN  
Livestock production Science, 49, (1997), 249
- [47] H. PLAISANTIN, R. PAILLER, A. GUETTE, G. DAUBE, M. PETRAUD, B. BARBE, M. BIROT, J. P. PILLOT and P. OLRV  
Composites Sciences and Technology, 61, (2001), 2063
- [48] L. BERAMENDI-OROSCO, M. CASTRO-DIAZ, C. E. SNAPE, C. H. VANE and D.

- J. LARGE  
Organic Geochemistry, 35, (2004), 61
- [49] N. CORDEIRO, M. N. BELGACEM, I. C. TORRES and J. C. V. P. MOURA  
Industrial Crops and Products, 19 (2004), 147
- [50] S. KOPONEN, T. TORATTI and P. KANERVA  
Wood Science technology, 23, (1989), 55
- [51] J.X. SUN, X. F. SUN, H. ZHAO and R. C. SUN  
Polymer Degradation and Stability, 84, (2004), 331
- [52] H. ABOU-YOUSSEF, M. EL-SAKHAWY and S. KAMEL  
Industrial Crops and Products, 21(3), (2004), 337
- [53] P. DAS, A. GANESH and P. WANGIKAR  
Biomass and Bioenergy, 27, (2004), 445
- [54] T. H. MÄN VU, H. PAKKANEN and R. ALEN  
Industrial crops and Products, 19, (2004), 49
- [55] X. F. SUN, R. C. SUN, J. TOMKINSON and M. S. BAIRD  
Polymer Degradation and Stability, 83(1), (2004), 47
- [56] P. KRISTOVA, O. KORDSACHIA, R. PATT, T. KHIDER and I. KARRAR  
Industrial Crops and Products, 15, (2002), 229
- [57] S. H. AZIZ, M. P. ANSELL, S. J. CLARKE and S. P. PANTENY  
Composites Science and Technology, 65, (2005), 525
- [58] J. A. CABALLERO, A. MARCILLA and J. A. CONESA  
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 44, (1997), 75
- [59] G. GARROTE, M. E. EUGENIO, M. J. DIAZ, J. ARIZA and F. LOPEZ  
Bioresource technology, 88, (2003), 61
- [60] J. IBARRA and R. MOLINER  
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 20, (1991), 171
- [61] C. POUTEAU, B. CATHALA, P. DOLE, B. KUREK and B. MONTIES  
Industrial Crops and Products, 21, (2005), 101
- [62] M. ABDELMOULEH, S. BOUFI, M. N. BELGACEM, A. P. DUARTE, A. BEN SALAH and A. GANDINI  
International Journal of Adhesion & adhesives, 24, (2004), 43
- [63] P. R. BLANKENHORN, B. D. BLANKENHORN, M. R. SILSBEE and M. DiCOLA  
Cement and Concrete Research, 31, (2001), 1049
- [64] A. NETRAVALI and S. CHABBA  
Materialstoday, April, (2003), 22
- [65] H. F. W. TAYLOR  
"Cement Chemistry", Academic Press, Eds Thomas Telford, ISBN 0 7277 2592 0, (1997)
- [66] R. L. SHARMA and S. P. PANDEY  
Cement and Concrete Research, 29, (1999), 1525
- [67] K-H. KIM, S-E. JEON, J-K. KIM and S. YANG  
Cement and Concrete Research, 33(3), (2003), 363
- [68] N. SMAOUI, M. A. BERUBE, B. FOURNIER, B. BISSONNETTE and B. DURAND  
Cement and Concrete Research, 35, (2005), 203
- [69] F. E. MORISSEY, R. S. P. COUTTS and P. U. A. GROSSMAN  
The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete, 7(2), (1985), 73
- [70] M-A. ARSENE, H. SAVASTANO, S.M. ALLAMEH, K. GHAVAMI and W. SOBOYEJO  
*1<sup>st</sup> Interamerican conference on non conventional materials and technologies in the*

- [71] "Guide de bonnes pratiques pour l'utilisation des fibres dans le béton", Association Béton Québec (ABQ), Janv.,(2005)
- [72] R. S. P. COUTTS  
Journal of Materials Science Letters, 6, (1987), 955
- [73] R. S. P. COUTTS  
Composites, 15(2), (1984), 139
- [74] R. S. P. COUTTS, Y. NI and B. C. TOBIAS  
Journal of Materials Science Letter, 13, (1994), 283
- [75] K. BILBA, M-A. ARSENE and A. OUENSANGA  
Cement and Concrete Composites, 25, (2003), 91
- [76] M-A. ARSENE, K. BILBA and A. OUENSANGA  
Revue des Composites et matériaux Avancés, 11(1) (2001), 7
- [77] H. SAVASTANO Jr., P. G. WARDEN and R. S. P. COUTTS  
Cement and Concrete Composites, 23, (2001), 389
- [78] H. SAVASTANO Jr., P. G. WARDEN and R. S. P. COUTTS  
Cement and Concrete Composites, 25, (2003), 311
- [79] H. SAVASTANO Jr., P. G. WARDEN and R. S. P. COUTTS  
Cement and Concrete Composites, 25(6), (2003), 585
- [80] V.C. LI and H. STANG  
Advanced Cement Based Materials, 6, (1997), 1
- [81] H. SAVASTANO Jr. and V. AGOPYAN  
Cement and Concrete Composites, 21, (1999), 49
- [82] R. D. TÔLEDO, K. GHAVAMI, G. L. ENGLAND and K. SCRIVENER  
Cement and Concrete Composites, 25, (2003), 185
- [83] P. J. KIM, H. C. WU, Z. LIN, V. C. LI, B. De LHONEUXANG and S. A. S. AKER  
Cement and Concrete research, 29, (1999), 201
- [84] R. MAC VICAR, L. M. MATUANA and J. J. BALATINECZ  
Cement and Concrete Composites, 21, (1999), 189
- [85] H. E. GRAM  
Cement and Concrete Research Institute, Research Fo. 1:83, Stockholm, (1983), 255
- [86] R. D. TÔLEDO FILHO  
Thèse, DEC-PUC-Rio, Brésil, (1997), 472
- [87] A. RAYNAL-ROQUES  
«La botanique redécouverte», Belin, Editions INRA
- [88] Evaluation du volet Poseidom – Annexes au rapport final (2000)
- [89] <http://perso.wanadoo.fr/manioc.guadeloupe:energie.htm>
- [90] M-A. MIRE, thèse de l'Université des Antilles et de la Guyane, (2004)
- [91] <http://fvayeur.free.fr/fiche/coco.html>
- [92] <http://umr-piacirad.fr/recherche/BCocotier.html>
- [93] <http://www.coupdepouce.com/coupdepouce/client>
- [94] R. DUMON et M. GELUS  
«Valorisation chimique du bois-Les objectifs scientifiques de demain», Edition Masson, (1982)
- [95] A. DEMEYER, F. JACOB, M. JAY, G. MENGUY and J. PERRIER  
«La conversion bioénergétique du rayonnement solaire et les biotechnologies», Edition Technique et documentation, (1981)
- [96] U. LÜTTGE, M. KLUGE and M. BAUER  
«Botanique - Traité fondamental», Edition Tec & Doc Lavoisier, (1992)

- [97] K. BILBA, M.A. ARSENE and A. OUENSANGA  
*1<sup>st</sup> Interamerican conference on non conventional materials and technologies in the Eco-construction and Infrastructure 13<sup>th</sup> – 16<sup>th</sup> november 2003 Joao-Pessoa Brazil . IAC- NOCMAT 2003 Proceedings ISBN 85-98073-02-4*
- [98] K. BILBA, M.A. ARSENE and A. OUENSANGA  
*Brazilian conference on non-conventional materials and technologies: Affordable housing and infrastructure - Brasil NOCMAT 29<sup>th</sup>-3<sup>rd</sup> november 2004 - Pirassununga (Brasil) - ISBN 85 98073 04 0*
- [99] M.A. ARSENE, M. RADONJIC, S. ALLAMEH, K. BILBA, A. OKWO AND W. SOBOYEJO  
*Brazilian conference on non-conventional materials and technologies: Affordable housing and infrastructure - Brasil NOCMAT 29<sup>th</sup>-3<sup>rd</sup> november 2004 - Pirassununga (Brasil) - ISBN 85 98073 04 0*

**CONCLUSIONS GENERALES ET  
PERSPECTIVES**

Une multitude de matériaux composites existent. Le choix de la combinaison renfort/matrice dépend des propriétés que doit présenter le matériau final. Dans ce mémoire nous avons présenté deux types de matériaux composites.

La finalité du 1<sup>er</sup> matériau composite était qu'il soit chimiquement stable lors de son utilisation à des températures moyennement élevées (600°C) tout en étant performant du point de vue mécanique. Alors que le second matériau composite doit permettre de réduire la consommation d'énergie électrique liée à la climatisation des habitations, tout en présentant des propriétés mécaniques permettant aux logements de résister aux risques naturels (séismes, cyclones).

Pour élaborer un matériau performant en ce qui concerne l'aspect mécanique et stable du point de vue chimique, nous avons opté pour la réalisation d'interphases de siliciures de titane ( $TiSi_2$ ,  $Ti_5Si_3$ ) entre des fibres de carbure de silicium et une matrice de titane. Une méthode de revêtement à basse température, la pulvérisation cathodique, a été évaluée par l'analyse de l'évolution des diamètres des de SiC et par la modélisation des contraintes mécaniques internes des revêtements. Des résultats encourageant ayant été obtenus pendant ma thèse, une autre mode de revêtement, par dépôt chimique en phase vapeur, mais aussi d'autres matrices intermétalliques à base de titane ont été étudiées par la suite. Ces revêtements ont été abandonnés du fait du coût de production d'un tel matériau composite multicouche car aujourd'hui ce coût de production est devenu un paramètre non négligeable, on s'achemine vers l'élaboration de matériaux composites en un minimum d'étapes.

Des matériaux pour la construction peu coûteux, isolants thermiques et performants du point de vue mécanique ont été élaborés à partir de fibres végétales et de ciment. Les premières sont incorporées pour contribuer à l'aspect «isolant thermique» alors que le ciment confère, au matériau composite résultant, ses performances mécaniques. Il s'agit pour le groupe de recherche COVACHIMM de participer à la valorisation des déchets agro-industriels tels que la bagasse ou le dictame, de proposer d'autres usages au bananier et au cocotier, en leur conférant une valeur ajoutée.

Nos travaux se sont axés pour une grande part sur la connaissance du comportement chimique de six fibres végétales tropicales locales (bagasse, tronc et feuille de bananier, bogue de coco, gaine foliaire de cocotier, dictame) suite à la pyrolyse et aux traitements chimiques (acide

sulfurique, hydroxyde de calcium). Plusieurs méthodes ont été mises en œuvre pour caractériser les fibres végétales : la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie infra-rouge à Transformée de Fourier, la composition élémentaire, la composition botanique, le dimensionnement. La mesure des résistances à la rupture des fibres a débuté, les résultats préliminaires s'y rapportant n'ont pas été présentés dans ce mémoire.

De la même manière ce sont les ciments couramment utilisés dans nos régions qui ont été utilisés pour l'élaboration des composites. L'évaluation des aptitudes techniques des composites fibres végétales/ciment CFVC s'est intéressée à la prise (température maximale d'hydratation, durée pour atteindre cette température maximale), à des paramètres tels que la teneur en fibres et en eau, la température de pyrolyse des fibres et les traitements chimiques. Par ailleurs les propriétés thermiques et mécaniques des CFVC élaborés ont été quantifiées et analysées en terme de teneur en fibres, traitements des fibres, compositions botanique. Un travail fondamental, par calorimétrie différentielle à balayage, de la décomposition thermique des CFVC et l'évaluation des enthalpies des réactions mises en jeu lors de l'hydratation de ces composites a débuté, les résultats qui ne sont qu'au stade préliminaire n'ont pas été présentés dans ce mémoire.

L'étude bibliographique a mis en avant le manque d'information sur la chimie de la zone interfaciale. En effet, la plupart des scientifiques travaillant dans le domaine des composites fibres végétales/ciment pour la construction sont des chercheurs du génie civil.

Il convient de mieux comprendre les interactions chimiques entre les fibres végétales et la matrice cimentaire, tout comme cela avait été réalisé pour les composites SiC/Ti pendant la thèse. Il s'agit d'étudier les zones d'interaction fibre/matrice sur des sections polies par Auger, diffraction X, fractographie, infra-rouge. Puis dans un second temps, d'extraire certains composés de la fibre, par exemple par le biais d'un fluide supercritique, mais aussi en faisant des traitements de surface des fibres, ces traitements étant compatibles avec le ciment. Afin d'améliorer la durabilité des CFVC les fibres pourront être revêtues, par un procédé simple, avant leur incorporation dans la ciment. Des revêtements à base de silane peuvent être envisagés.

D'autres travaux, réalisé en collaboration avec des physiciens, doivent être envisagés pour :



- étendre l'étude des performances thermiques des conductivités thermiques à de longues périodes mais aussi à celles des capacités calorifiques, données nécessaires à la caractérisation dynamique des matériaux,
- modéliser les conductivités thermiques en tenant compte du mode d'arrangement aléatoire ou non des fibres,
- simuler les échanges de chaleur dans le logement.

Une fois que la méthode d'élaboration des composites sera optimisée pour limiter la porosité, nous poursuivrons nos collaborations avec les collègues brésiliens et américains, en particulier pour la détermination des propriétés mécaniques des composites.

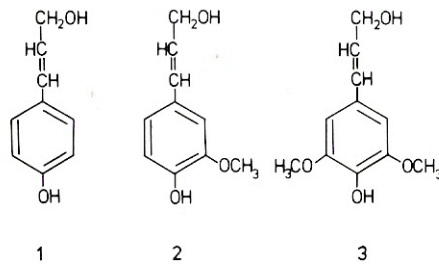
Enfin l'incorporation de ces fibres végétales dans d'autres matrices pourra être envisagée en vue de réaliser des pare-chocs d'automobile.

# **ANNEXES**

- 1. Constituants chimiques des fibres végétales**
- 2. Pulpes et industrie du papier**
- 3. Méthodes utilisées pour la détermination des teneurs massiques en constituants principaux (extractibles, cellulose, hémicellulose, lignine)**



## Précurseurs de la biosynthèse de la lignine



Lignin precursors. 1, *p*-Coumaryl alcohol, 2, coniferyl alcohol; 3, sinapyl alcohol.

### Constituants secondaires

En plus des constituants principaux, la biomasse végétale contient des composés secondaires tels que les tannins, les résines et les matières pectiques.

Les tannins sont des polyphénoliques pouvant se combiner aux protéines et polyols tels que le collagène de la peau des animaux (formation du cuir).

Les résines sont principalement constituées d'alcools et d'acides terpéniques souvent mêlés à des huiles essentielles et parfois à des acides benzoïques.

La pectine ou les matières pectiques sont des polysides de masse moléculaire élevée l'hydrolyse libère entre autre le galactose et l'arabinose. Elle est utilisée en industrie alimentaire pour la préparation de gelées de fruits.

# Annexe 2

## Pulpes et industrie du papier

---

Les informations présentées ici sont issues de l'ouvrage Wood Chemistry rédigé par Sjöström [1] et d'un article de revue publié par Smook [2] et de. Le bois est la principale source de fibres cellulosiques pour la fabrication de pulpes et de papier. La majorité des fibres cellulosiques à l'état naturel baignent dans une matrice faite de matériaux non fibreux. Cette matrice est constituée de lignine mais aussi d'hémicelluloses, de résines et de gommes. Les procédés chimiques et mécaniques utilisés pour la réalisation de pulpes ont pour but (1) de séparer les fibres de cellulose de la matrice plus particulièrement de la lignine et (2) d'obtenir les fibres de cellulose, dans l'ultime étape, quasiment pures ; leur pureté dépendant de leur utilisation finale. Plus la demande en pureté sera élevée et plus faible sera le rendement en fibres.

### 1. Fabrication de pulpes ou pulping

C'est le procédé par lequel le bois est réduit en matière fibreuse. Ce but peut être atteint par diverses combinaisons de traitements mécaniques, thermiques et chimiques.

#### 1.1 Fabrication mécanique de pulpes ou pulping mécanique

Le plus ancien procédé de fabrication mécanique de pulpes date de 1840, il s'agit du broyage du bois. Le bloc de bois est pressé dans le sens de la longueur contre des pierres rugueuses à une vitesse variant de 1000 à 1200m/min. Par la suite en 1950, le bois est réduit en copeaux avant son broyage entre des disques rotatifs, c'est le pulping mécanique « raffineur ». Via ce dernier procédé, des fibres plus longues sont obtenues, celles-ci permettent ainsi de produire des papiers plus résistants. Toutes les installations récentes utilisent les prétraitements thermiques et/ou chimiques de copeaux de bois, combinés au raffinage mécanique à des températures et pressions plus élevées afin de modifier à la fois la demande en énergie ainsi que les propriétés des pulpes obtenues.

Tous les procédés de pulping mécanique permettent de convertir 90 à 95% de la masse sèche de bois en pulpes en consommant d'énormes quantités d'énergie. Pour obtenir des feuilles de

résistance donnée, il est souvent nécessaire de mélanger les fibres longues issues du pulping chimique avec les pulpes obtenues par broyage mécanique.

## **1.2 Fabrication chimique de pulpes ou pulping chimique**

Le but du traitement chimique est de dégrader et dissoudre la lignine du bois en laissant la cellulose et les hémicellulose sous forme de fibres intactes. En pratique, les attaques chimiques sont idéales pour dissoudre la lignine mais elles dégradent aussi la cellulose et les hémicelluloses, conduisant à un rendement en pulpes inférieur à celui obtenu par broyage mécanique. Les rendements de conversion du pulping chimique varient entre 45 et 55% de la masse sèche en bois contre 90 à 95% pour le pulping mécanique.

Les copeaux de bois sont cuits dans des solutions adéquates, à température et pression élevées. Les deux principales méthodes sont le procédé Kraft dans le cas des traitements alcalins et le procédé aux sulfites pour les attaques acides. Le procédé Kraft est le plus couramment utilisé du fait de la résistance des pulpes obtenues.

Le procédé Kraft, qui est le plus couramment utilisé, consiste à faire cuire les copeaux de bois dans une solution d'hydroxyde et de sulfure de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}$ ). L'attaque alcaline conduit à la rupture de la lignine en plus petits fragments dont les sels de sodium sont solubles dans la liqueur de cuisson. Les pulpes obtenues par ce procédé produisent des papiers résistants. De plus ce procédé est utilisable pour tous les types de bois. Cependant les pulpes non blanchies obtenues sont de couleur écrue, à leur obtention est associée une production de gaz malodorants ( $\text{H}_2\text{S}$ , sulfures organiques) qui sont dangereux même très peu concentrés.

Dans le procédé acide (pH compris entre 1 et 5) aux sulfites, pour attaquer et solubiliser la lignine un mélange d'acide sulfureux ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) et d'ions bisulfite ( $\text{HSO}_3^-$ ) - associés soit aux ions calcium, magnésium ou ammonium - est utilisé. La lignine est éliminée sous forme de sels d'acide lignosulfonique, sa structure restant quasiment intacte suite à cette attaque. Les pulpes obtenues sont moins colorées que celles issues du procédé Kraft. De plus, elles peuvent être plus aisément blanchies que les précédentes issues l'attaque basique. Malheureusement cette attaque acide n'étant pas adaptée aux bois tendres ou aux bois durs contenant des tannins, elle est par conséquent peu développée.

Des procédés mixtes combinant les traitements mécanique, chimique et thermique (TMP: Thermo-Mechanical Process et CTMP: Chemi-Thermo-Mechanical Process) conduisent à des rendements de conversion en pulpes variant entre 55 et 90% de la masse sèche de bois.

### **1.3 Blanchiment**

Pour améliorer les qualités optiques et notamment la blancheur des pâtes chimiques obtenues, elles sont soumises à une série de traitements chimiques appelé séquence de blanchiment. Celle-ci permet, tout en préservant au maximum la structure cellulosique d'éliminer la quasi-totalité de la lignine résiduelle ainsi que les différents composés colorés. Deux approches sont proposées pour le blanchiment des pulpes. La première utilise les composés chimiques qui détruisent sélectivement, par attaque oxydo-réductrice, les groupes chromophores sans altérer la lignine alors que la seconde s'efforce d'éliminer la quasi-totalité de la lignine résiduelle.

La première approche, oxydo-réductrice, est conseillée pour les pulpes issues du broyage mécanique et les pulpes à haut rendement de conversion ayant des teneurs élevées en lignine. Les composés chimiques utilisés sont le sodium dithionite ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) qui présente un cation très réducteur et l'eau oxygénée ayant un cation très oxydant. Pour produire des papiers stables de bonne qualité, l'utilisation de fibres délignifiées est conseillée pour le blanchiment.

La chloruration et l'extraction caustique constituent généralement la première étape du blanchiment des pulpes, elles ont pour but de délignifier les pulpes. Le chlore réagit avec les non-carbohydrates de la pulpe, les rendant solubles dans l'eau ou solubles dans les milieux alcalins. Les pulpes obtenues par le traitement aux sulfites sont relativement faciles à blanchir par l'hypochlorite car les résidus de lignine sont partiellement solubilisés. Alors que suite à l'attaque alcaline (Kraft), les dérivés de la lignine sont moins réactifs et accessibles alors l'hypochlorite ne peut être utilisé pour obtenir des blancs éclatants sans une dégradation sévère de la cellulose. Dès 1950, l'adoption rapide du  $\text{ClO}_2$  pour le blanchiment des pulpes Kraft est liée à sa meilleure sélectivité pour la destruction de la lignine.

## **2. Fabrication du papier**

Le papier est fabriqué par filtration d'une suspension diluée qui est ensuite soumise à des opérations de pressage, séchage, dimensionnement et/ou revêtement. Le papier est normalement composé de matériaux fibreux et non fibreux.

Une large gamme de produits chimiques est utilisée pour donner et améliorer les propriétés spécifiques d'un papier. Des additifs tels que l'alun  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  sont destinés à la conservation de la feuille. La rétention des additifs non fibreux se fait via les mécanismes de filtration, liaison chimique, phénomènes colloïdaux et adsorption.

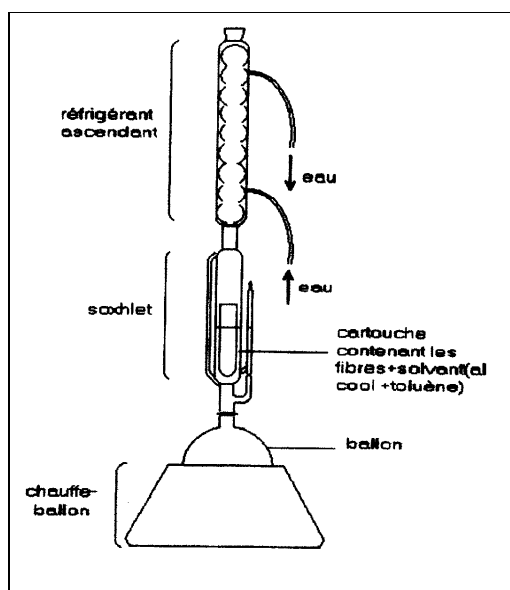
Un grand nombre de polymères naturels ou synthétiques peuvent être ajoutés pour améliorer les propriétés physiques de la feuille sèche. Leur action est de renforcer les liaisons fibre/fibre, la résistance à la tension, la résistance aux ratures et de réduire la vitesse de pénétration de l'eau.



# Annexe 3

## Modes opératoires utilisés pour la détermination des teneurs massiques en constituants principaux des fibres de notre étude [4]

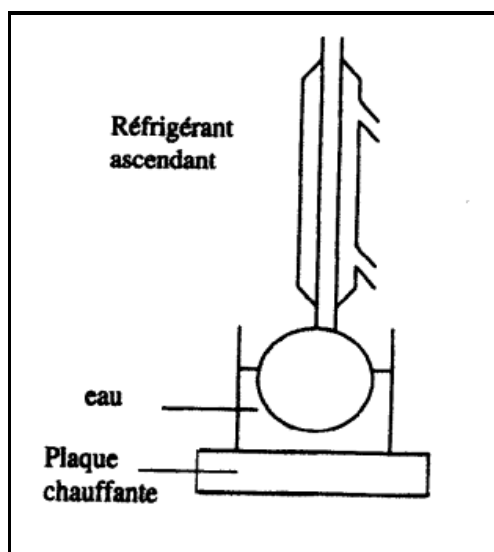
### 1. Détermination de la teneur en extractibles des fibres



Environ 6g de fibres, dont on connaît exactement la siccité ou humidité, sont placés dans une cartouche de cellulose. Cette dernière est ensuite introduite dans un soxhlet de 125mL surmonté d'un réfrigérant droit. Un mélange (1/1) de 300mL d'éthanol absolu et de toluène est ensuite versé dans le soxhlet. Le ballon est chauffé à reflux pendant 7 heures. Le solvant est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. L'extrait récupéré est séché à l'étuve puis pesé afin de déduire la masse extraite d'après l'expression suivante dans laquelle **la siccité correspond à l'humidité**.

$$\% \text{ Extrait} = \frac{\text{Masse extraite} \times 100}{\text{Masse initiale} \times (1 - \text{Siccité})}$$

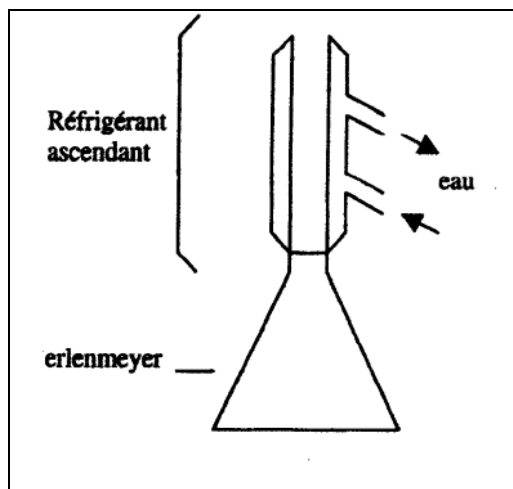
### 2. Détermination de la teneur en cellulose



Environ 1,5g de fibres extraites à l'éthanol/toluène sont introduits dans un erlenmeyer surmonté d'un réfrigérant. Un mélange constitué d'éthanol (80mL) et d'acide nitrique (20mL) est placé dans l'erlemeyer et chauffé au bain-marie pendant une heure. Le mélange est filtré, après décantation, sur un creuset taré de porosité 3 en essayant d'entraîner le moins possible de fibres. De la même façon, deux autres attaques sont effectuées. La cellulose blanche obtenue dans le fritté est lavée à l'alcool dilué puis à l'eau jusqu'à neutralité. Le creuset est séché à l'étuve puis refroidi dans un dessiccateur avant d'être pesé. La masse de cellulose présente dans l'échantillon est ainsi déterminée.

$$\% \text{ Cellulose corrigée} = \frac{\text{Masse de cellulose} \times (1 - \% \text{ Pentosane})}{\text{Masse initiale} \times (1 - \text{Siccité} + \% \text{ Extrait})} \times 100$$

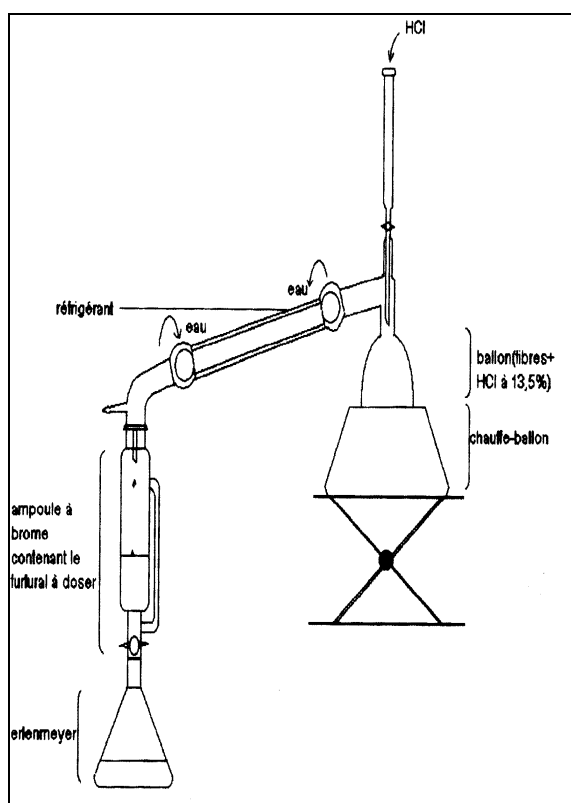
### 3. Détermination de la teneur en lignine



Environ 1g de fibres extraites à l'éthanol/toluène est placé dans 30mL d'acide sulfurique à 67% pendant 16 heures. Le mélange est ensuite versé dans un erlenmeyer de deux litres surmonté d'un réfrigérant droit. 900mL d'eau distillée sont ajoutés dans l'erlenmeyer qui est ensuite chauffé à reflux pendant 5 heures sur une plaque chauffante. Après décantation, la lignine est filtrée sur un creuset taré de porosité 4 puis lavée à l'eau distillée jusqu'à la neutralité. Le creuset est séché à l'étuve puis refroidi dans le dessiccateur afin de déduire la masse de lignine présente dans l'échantillon.

$$\% \text{ Lignine} = \frac{\text{Masse de lignine} \times 100}{\text{Masse initiale} \times (1 - \text{Siccité} + \% \text{ Extrait})}$$

### 4. Détermination de la teneur en hémicelluloses (pentosanes)



Environ 1g de fibres extraites à l'éthanol/toluène est introduit dans un ballon. Afin que les fibres n'adhèrent pas à la paroi, quelques billes de verre inertes chimiquement sont également glissées dans le ballon. 100mL d'acide chlorhydrique à 13,5% sont ajoutés dans le ballon. Chaque fois que 30mL de distillat sont recueillis, 30mL de HCl sont additionnés au contenu du ballon. L'opération est arrêtée lorsque 300mL de distillat sont récupérés.

Dans un 2<sup>ème</sup> temps, 2x25mL de distillat sont introduits dans deux erlenmeyers. 25mL de HCl à 13,5% sont placés dans un 3<sup>ème</sup> erlenmeyer. Puis dans chacun des trois erlenmeyers, 25mL de KBr-KBrO<sub>3</sub> (0,1N) acidifié avec 5mL de HCl concentré sont ajoutés. Après agitation, les solutions sont laissées au repos pendant 5 minutes à 25°C puis refroidies dans de la glace pilée. 5mL de KI à 40% sont additionnés aux trois erlenmeyers puis les solutions sont agitées pendant 10 minutes. Le diode libéré est dosé par du thiosulfate de sodium Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,1N). L'équivalence est repérée par le changement de coloration de la solution (marron → incolore).

Soient v1 et v2 les volumes de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> versés pour titrer les deux essais contenant les hémicelluloses (pentosanes) décomposées sous l'action de HCl en furfural (erlemeyers 1 et 2) et V celui nécessaire pour doser le témoin (erlemeyer 3). Le nombre de moles de thiosulfate est

calculé de la façon suivante :

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,1 \times \left( V - \frac{v1 + v2}{2} \right)$$

Le nombre de moles de furfural s'exprime de la façon suivante :

$$n(\text{fur}) = \frac{n(\text{Br}_2)}{2} = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{4}$$

Dans les 300mL de distillat, la masse en grammes de furfural est donc :

$$m(\text{fur}) = \frac{96 \times 0,1}{4} \times \left( V - \frac{v1 + v2}{2} \right) \times \frac{300}{25 \times 1000}$$

avec v1, v2 et V exprimés en mL

Le rendement de la réaction d'hydrolyse des pentosanes en furfural étant de l'ordre de 80%, la masse de pentosanes est donc :

$$m(\text{pentosanes}) = \frac{132}{96} \times \frac{m(\text{fur})}{0,80}$$

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E. SJÖSTROM  
"Wood Chemistry-Fundamentals and Applications", Edition : Academic Press Inc,  
(1981), ISBN 0-12-647480-X
- [2] J. ANGENAULT  
"La chimie-Dictionnaire encyclopédique", Edition Dunod, (1991)
- [3] G. A. SMOOK  
J. Chem. Tech. Biotechnol., 45, (1989), 15
- [4] A. OUENSANGA and C. PICARD  
Thermochimica Acta, 125, (1988), 89