UNIVERSITE DES ANTILLES ET DE LA GUYANE
Faculté des Sciences Exactes et Naturelles
École doctorale pluridisciplinaire

Thèse pour le doctorat en chimie des matériaux

Loïc RODIER

Matériaux de construction en zone tropicale humide

Potentialités de sous-produits ou de matériaux naturels locaux en substitution ou en addition à la matrice cimentaire

Sous la direction du MCF, HDR Ketty BILBA

Soutenue le 01 décembre 2014 à Pointe-à-Pitre

Jury :

Marie-Ange ARSENE, Professeur, Université des Antilles et de la Guyane, Président
Yann LEPETITCORPS, Professeur, Université de Bordeaux 1, Rapporteur
Holmer Jr. SAVASTANO, Professeur, Université de Sao Paulo, Rapporteur
Ketty BILBA, MCF-HDR, Université des Antilles et de la Guyane, Directeur de thèse

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Mme Ketty BILBA, pour la confiance qu'elle m'a accordée tout au long de ces quatre années, ses conseils et ses remarques qui m'ont permis de progresser.

Je remercie également Mme Cristel ONESIPPE-POTIRON pour sa disponibilité, sa patience et ses encouragements. J'ai beaucoup appris à ses côtés.

Je remercie Mme Marie-Ange ARSENE, directrice du laboratoire COVACHIM-M2E pour m'avoir accueilli lors de mon stage de Master 2 et durant cette thèse. Je la remercie également de m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse.

Je remercie MM. Yann LEPETITCORPS et Holmer Jr. SAVASTANO qui ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je tiens à remercier particulièrement M. Léon PHILIS pour son soutien, sa bonne humeur et son aide pour la mise en place des différentes expérimentations.

Je remercie M. Frédéric DUPONT pour sa bonne humeur et ses précieux conseils tout au long de cette thèse.

Mes remerciements vont également à toutes les personnes avec qui j'ai partagé ces années de thèse : George, pour toutes ces pauses que l'on s'est accordées sur l'esplanade ; Laetitia, Marie-Julie, Laurent, Thélia, Ronald, Lisa, Valery, Atika pour tous ces moments passés au bureau et au laboratoire ; Nadiège, Raphaël, Thomas, Stéphanie, Maïna, Audrey pour leur soutien.

Je remercie Mme Corinne Jean-Marius pour sa gentillesse et son aide lors de la mise en place des différentes expérimentations.

Je tiens à remercier également ma mère, mon frère, ma belle-sœur ainsi que ma nièce pour avoir toujours cru en moi. Ils ont été ma soupape sûreté durant ces quatre années. Ils m'ont permis de toujours garder le cap afin d'atteindre mes objectifs.

Un grand merci à tous mes amis qui m'ont permis de me changer les idées : Allan, Christopher, Elodie, Stephane, Lezly et Béatrice.

J'en oublie certainement et je m'en excuse.

Encore un grand merci à tous ceux qui m'ont permis de mener cette thèse jusqu'à son terme.

Résumé

L'incorporation de sous-produits agricoles ou de matériaux naturels dans la matrice cimentaire confère des propriétés intéressantes aux composites élaborés. L'objectif de cette thèse est d'élaborer un matériau pouvant répondre aux exigences mécaniques, thermiques et de durabilité des matériaux de construction en zone tropicale humide. Dans un premier temps, l'activité pouzzolanique d'une pouzzolane naturelle, de cendres de tronc de bambou et de cendres de bagasse de canne à sucre ont été évaluées. L'influence de leur incorporation a été ensuite étudiée sur les propriétés mécaniques et la durabilité des mortiers exposés à des ions chlorures et sulfates. Dans un second temps, l'influence de l'ajout de fibres de bagasse sur les propriétés thermiques et mécaniques des composites a été étudiée en fonction de différents paramètres (teneur en fibres, environnement de vieillissement, type de matrice cimentaire).

Les résultats obtenus ont permis de montrer que les matériaux étudiés possèdent une activité pouzzolanique et qu'il est possible de les incorporer au ciment afin de lutter contre la corrosion. De plus, les composites élaborés avec des fibres de bagasse sont plus isolants que ceux élaborés sans fibres. Cependant, du point de vue des propriétés mécaniques dans cette étude, dans les conditions d'élaboration qui ont été adoptées, l'incorporation de fibres de bagasse diminue les contraintes à la flexion des composites.

Mots-clés : matériaux pouzzolaniques, activité pouzzolanique, cendres de tronc de bambou, cendres de bagasse, pouzzolane naturelle, fibres de bagasse, composites, propriétés mécaniques, propriétés thermiques.

Abstract

The incorporation of crop wastes or natural materials in the cement matrix confers interesting properties to composites prepared. The aim of this thesis is to develop a material that can reach the mechanical, thermal and durability requirements for building materials in the humid tropical zone. Firstly, pozzolanic activity of a natural pozzolan, bamboo stem and sugar cane bagasse ashes has been determined. Influence of their incorporation on mechanical properties and durability of mortars exposed to chloride and sulphate ions was studied. Secondly, influence of addition of bagasse fibers on thermal and mechanical properties of composites was studied as a function of various parameters (fibers content, curing, type of cement matrix).

These results has shown that the materials studied have pozzolanic activity and it is possible to incorporate them into the cement to fight against corrosion. Moreover, composites elaborated with bagasse fibers are more insulating than those elaborated without fibers. However, from the viewpoint of mechanical properties, incorporation of bagasse fibers decreases flexural strength of composites in the present work and under the conditions producing procedures that were adopted.

Keywords : pozzolanic compounds, pozzolanic activity, bamboo stem ashes, sugar cane bagasse ashes, natural pozzolan, bagasse fibers, composites, mechanical properties, thermal properties.

Table des matières

Introduction générale **16**

Chapitre 1. Étude bibliographique **20**

I. Hydratation du ciment **20**

1. Généralités 20
1.1. Fabrication du ciment Portland 20
1.2. Composition chimique finale du ciment et désignation 21
1.3. Adjuvants 23
2. Hydratation du liant hydraulique et structure de la matrice cimentaire 24
2.1. Phénomène d'hydratation 24
2.1.1. Hydratation des phases anhydres du clinker 25
2.1.2. Chaleur d'hydratation 26
2.2. Phases hydratées 27
2.2.1. Portlandite 28
2.2.2. C-S-H 28
2.3. Porosité de la matrice cimentaire 32
3. Conclusions intermédiaires 32

II. Corrosion dans les bétons **33**

1. Dégradation des armatures métalliques dans la matrice cimentaire 33
1.1. Généralités 33
1.2. Corrosion par les ions chlorures 37
1.2.1. Chlorures libres 38
1.2.2. Chlorures fixés 39
2. Dégradation de la matrice cimentaire 41
2.1. Transport dans la matrice cimentaire 41
2.1.1. Diffusion gazeuse 41
2.1.2. Diffusion ionique 41
2.1.3. Absorption 42
2.1.4. Convection 42
2.2. Dégradation de la matrice cimentaire par attaques sulfatiques 43
2.2.1. Généralités 43
2.2.2. Ettringites 43
2.3. Voies de lutte contre la corrosion 44
2.3.1. Inhibiteurs chimiques de corrosion des armatures métalliques 44
2.3.2. Matéraux pouzzolaniques 44
2.3.2.1. Généralités 44
2.3.2.2. Origine des matériaux pouzzolaniques 47
2.3.2.3. Rôle des matériaux pouzzolaniques 49
a) Propriétés physico-chimiques et mécaniques 49
b) Durabilité et perméabilité 51
c) Accessibilité des ions sulfates et chlorures 52
3. Conclusions intermédiaires 54

III. Composites fibres végétales/matrice cimentaire **54**

1. Structure et composition des fibres végétales 54
2. Méthodes d'élaboration des composites fibres végétales/ciment 58
3. Influence de l'ajout de fibres sur les propriétés du matériau composite 60
3.1. Généralités 60

3.2. Influence de l'ajout de fibres sur le temps de prise 60
3.3. Influence de l'ajout de fibres végétales sur les propriétés mécaniques 61
3.4. Influence des fibres végétales sur les propriétés thermiques 62
4. Influence du pré-traitement des fibres végétales sur les propriétés des composites fibres végétales/ciment 62
4.1. Limites des fibres végétales 62
4.2. Prétraitement des fibres végétales et propriétés des composites fibres végétales/ciment 64
4.2.1. Prétraitement thermique par pyrolyse 64
5. Conclusions intermédiaires 67
IV. Conclusions et choix des paramètres d'étude 67
V. Références 68

Chapitre 2. Protocole expérimental 90
I. Matériels 90
1. Précurseurs naturels 90
1.1. Pouzzolane naturelle 90
1.2. Canne à sucre et bagasse 90
1.3. Bambou 91
2. Ciments 92
3. Sable normalisé 93
II. Méthodes 93
1. Préparation des pouzzolane broyée, cendres et fibres de bagasse 93
1.1. Obtention de la pouzzolane broyée 93
1.2. Calcination des précurseurs végétaux 94
1.3. Obtention de fibres de bagasse brutes et pyrolysées 94
2. Caractérisation des cendres et de la pouzzolane naturelle 95
2.1. Détermination des compositions chimiques 95
2.2. Diffraction des rayons X 95
2.3. Détermination des granulométrie et surface spécifique 95
2.4. Microscopie électronique à balayage 96
3. Etude de la matrice cimentaire modifiée 96
3.1. Elaboration des pâtes de ciment et des mortiers modifiés 96
3.2. Détermination de l'activité pouzzolanique 97
3.2.1. Essai Chapelle 97
3.2.2. Fixation de la chaux hydratée 98
3.2.3. Décomposition thermique 98
3.2.4. Détermination de l'indice d'activité pouzzolanique 99
3.3. Masse volumique apparente, porosité accessible à l'eau 99
3.4. Absorption capillaire 100
3.5. Chaleur d'hydratation 101
3.6. Durabilité de la matrice cimentaire 101
3.6.1. Mesure du potentiel de corrosion (E_{corr}) 101
3.6.2. Géométrie et vieillissement des éprouvettes pour l'étude de la corrosion 102
3.6.3. Résistance aux ions sulfates 103
4. Étude des fibres de bagasse 103
4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier 103
4.2. Microscopie électronique à balayage 104

4.3. Décomposition thermique 104
4.4. Absorption d'eau par les fibres de bagasse 104
5. Étude des composites fibres végétales/ciment (CFVC) 104
5.1. Elaboration des composites 104
5.2. Durabilité des composites 106
5.3. Masse volumique apparente, porosité accessible à l'eau 106
5.4. Chaleur spécifique massique des composites 107
5.5. Conductivité thermique des composites 108
5.6. Résistance mécanique en flexion des composites 109
III. Références 110

Chapitre 3. Résultats et discussions 113
I. Modification de la matrice cimentaire : influence de matériaux à potentiel pouzzolanique sur la résistance à la compression et la durabilité 113
1. Caractérisation des matériaux de l'étude 113
1.1. Diffraction des rayons X 113
1.2. Microscopie électronique à balayage 116
1.3. Composition chimique 118
1.4. Granulométrie et surface spécifique 121
2. Activité pouzzolanique 124
2.1. Fixation de la chaux 124
2.1.1. Essai Chapelle 124
2.1.2. Méthode de la chaux en solution 125
2.2. Décomposition thermique des pâtes de ciment modifiées 126
2.3. Résistance à la compression et indice d'activité pouzzolanique des mortiers modifiés 127
3. Chaleur d'hydratation des pâtes de ciment modifiées 131
4. Durabilité des matériaux cimentaires 133
4.1. Masse volumique apparente et porosité accessible à l'eau 134
4.2. Absorption capillaire 135
4.3. Résistance à la compression en présence d'ions sulfates 138
4.4. Potentiel de corrosion en présence d'ions chlorures 139
5. Conclusions 141
II. Composites fibres de bagasse/matrice cimentaire : influence de l'ajout de fibres végétales de bagasse de canne à sucre sur les propriétés thermiques et mécaniques 142
1. Influence du traitement thermique sur les propriétés physico-chimiques des fibres végétales de bagasse de canne à sucre 142
1.1. Morphologie des fibres de bagasse 142
1.2. Evolution des groupements chimiques 143
1.3. Décomposition thermique des fibres de bagasse 145
1.4. Absorption d'eau par les fibres de bagasse 146
2. Composites fibres de bagasse/matrice cimentaire en environnement contrôlé 147
2.1. Masses volumiques apparentes et porosités apparentes des composites en environnement contrôlé 148
2.1.1. Masses volumiques apparentes des composites en environnement contrôlé 148
2.1.2. Porosités accessibles à l'eau des composites en environnement contrôlé 150
2.2. Contraintes à la flexion des composites en environnement contrôlé 152
2.3. Propriétés thermiques des composites en environnement contrôlé 155

2.3.1. Conductivités thermiques des composites en environnement contrôlé 155
2.3.2. Chaleurs spécifiques des composites en environnement contrôlé 157
3. Composites fibres de bagasse/ matrice cimentaire placés dans différents environnements 158
3.1. Masses volumiques apparentes et porosités accessibles à l'eau des composites placés dans différents environnements 159
3.1.1. Masses volumiques apparentes des composites placés dans différents environnements 159
3.1.2. Porosités accessibles à l'eau des composites placés dans différents environnements 161
3.2. Contraintes à la flexion des composites placés dans différents environnements 164
3.3. Propriétés thermiques des composites placés dans différents environnements 168
3.3.1. Conductivités thermiques des composites placés dans différents environnements..... 168
3.3.2. Chaleurs spécifiques des composites placés dans différents environnements 172
4. Conclusions 173
III. Analyse statistisque des résultats 174
1. Analyse statistique en environnement contrôlé 174
2. Analyse statistique dans différents environnements 177
IV. Références..... 179
***Conclusion générale et perspectives*..... 187**
***Annexes*..... 189**

Liste des figures

Figure 1-1. Flux de chaleur dégagée par un ciment Portland lors de son hydratation 27

Figure 1-2. Représentation schématique de la matrice cimentaire hydratée selon Pigeon 28

Figure 1-3. Diagramme schématique de la 1,4 nm tobermorite (P = silicates jumelés, B = silicates pontés) 29

Figure 1-4. Modèle de la structure du gel de C-S-H par Powers-Brownyard 30

Figure 1-5. Modèle de la structure du gel de C-S-H par Feldman et Sereda 31

Figure 1-6. Modèle de structure du gel de C-S-H par Wittmann 31

Figure 1-7. Processus électrochimique de corrosion des armatures métalliques dans le béton 34

Figure 1-8. Volume des produits de corrosion du fer 35

Figure 1-9. Diagramme d'Evans 36

Figure 1-10. Diagramme de Pourbaix du fer à 25°C 36

Figure 1-11. Processus de corrosion établi par Tutti 37

Figure 1-12. Fixation des ions chlorures en fonction de la concentration en ions chlorures libres 40

Figure 1-13. (i) Quantité de Portlandite et (ii) analyse thermogravimétrique de pâtes de ciment contenant des cendres de résidus d'huile de palme 46

Figure 1-14. Diffractogrammes de cendres de bagasse calcinée à différentes températures 49

Figure 1-15. Evolution du flux de chaleur d'un ciment contenant 30% en masse de cendres de balles de riz 50

Figure 1-16. Evolution de la contrainte de compression en fonction de la teneur en pouzzolane naturelle 50

Figure 1-17. Influence du rapport eau/ciment sur la perméabilité 52

Figure 1-18. Expansion de mortiers contenant des pouzzolanes 53

Figure 1-19. Coefficient de diffusion des ions chlorures de mortiers contenant des cendres de bagasse 53

Figure 1-20. Unité de répétition de la cellulose 55

Figure 1-21. Exemple d'unité de répétition d'une hémicellulose 56

Figure 1-22. Monomères précurseurs de la lignine 56

Figure 1-23. Constitution de la paroi cellulaire d'une fibre unitaire végétale 57

Figure 1-24. Schéma d'une fibre végétale unitaire 58

Figure 1-25. Procédé Hatschek 59

Figure 1-26. Courbe théorique de flexion 3 points d'un composite 61

Figure 1-27. Cliché d'un composite fibres de coir/ciment obtenu par microscopie électronique à balayage. 63

Figure 1-28. Décomposition thermique de l'hemicellulose, la cellulose et la lignine 65

Figure 1-29. Décomposition thermique de la bagasse de canne à sucre. 66

Figure 1-30. Influence de la teneur et du traitement des fibres végétales sur la conductivité thermique de composites 66

Figure 2-1. Pouzzolane naturelle 90

Figure 2-2. (a) Canne à sucre, (b) Bagasse brute 91

Figure 2-3. (a) Bambou, (b) Bambou brut sec 92

Figure 2-4. Pouzzolane naturelle broyée 94

Figure 2-5. Aspect des cendres après broyage 94

Figure 2-6. (a) Fibres de bagasse brutes, (b) Fibres de bagasse pyrolysées 95

Figure 2-7. Schéma du dispositif d'absorption capillaire 100

Figure 2-8. Schéma du montage pour la mesure du potentiel de corrosion norme ASTM C876 101

Figure 2-9. Géométrie des éprouvettes 102

Figure 2-10. Dispositif pour l'élaboration des composites fibres végétales ciment 105

Figure 2-11. Bloc de mesure du calorimètre Setaram C80 107

Figure 2-12. Exemple de diagramme d'un essai de capacité thermique 108

Figure 2-13. Schéma du dispositif de flexion 3 points 110

Figure 3-1. Diffractogramme des cendres de bagasse de canne à sucre calcinées à 600°C 114

Figure 3-2. Diffractogramme des cendres de bambou calcinées à 600°C 114

Figure 3-3. Diffractogramme des cendres de bagasse de canne à sucre calcinées à 800°C 115

Figure 3-4. Diffractogramme des cendres de bambou calcinées à 800°C 115

Figure 3-5. Diffractogramme de la pouzzolane naturelle 116

Figure 3-6. Clichés de MEB (x1000) (a) des cendres de bagasse de canne à sucre, (b) des cendres de tronc de bambou, (c) de la pouzzolane naturelle et (d) du ciment CEM II 32,5N 117

Figure 3-7. Clichés MEB (x100) (a) d'une fibre de bagasse de canne à sucre et (b) d'une fibre de tronc de bambou 117

Figure 3-8. Distribution de la taille des particules des différents matériaux de l'étude 122

Figure 3-9. Evolution de la quantité de chaux fixée au cours du temps 125

Figure 3-10. Teneur en $Ca(OH)_2$ présente dans les pâtes de ciment modifiées 126

Figure 3-11. Résistance à la compression des mortiers contenant des cendres de bagasse de canne à sucre, des cendres de tronc de bambou et/ou de la pouzzolane naturelle 127

Figure 3-12. Indice d'activité pouzzolanique des mortiers à 7 et 28 jours de vieillissement 130

Figure 3-13. Evolution des flux de chaleur des pâtes de ciments modifiées 132

Figure 3-14. Evolution de la chaleur cumulée au cours du temps des pâtes de ciment modifiées 133

Figure 3-15. Masse d'eau absorbée par absorption capillaire après 28 jours de vieillissement 135

Figure 3-16. Masse d'eau absorbée par absorption capillaire après 90 jours de vieillissement 136

Figure 3-17. Corrélation entre masse d'eau absorbée et porosité des éprouvettes après 28 jours de vieillissement 137

Figure 3-18. Perte de résistance à la compression des mortiers immergés dans une solution de sulfate de sodium (5% en masse) 138

Figure 3-19. Evolution du potentiel de corrosion en fonction de la période d'immersion des mortiers 140

Figure 3-20. Clichés obtenus par MEB (x500) (a) d'une fibre de bagasse brute et (b) d'une fibre de bagasse pyrolysée 143

Figure 3-21. Spectres infrarouge à transformée de Fourier des fibres de bagasse brutes et pyrolysées 144

Figure 3-22. Courbes thermogravimétriques des fibres de bagasse brutes et pyrolysées 145

Figure 3-23. Masse d'eau absorbée par les fibres de bagasse brutes et pyrolysées au cours du temps 147

Figure 3-24. Masses volumiques apparentes des composites élaborés à partir de (a) la matrice modifiée POU15BAG5 et (b) le ciment commercial CLA à 28 et 90 jours 148

Figure 3-25. Porosités accessibles à l'eau des composites élaborés à partir de (a) la matrice modifiée (POU15BAG5) et (b) du ciment commercial (CLA) à 28 et 90 jours 150

Figure 3-26. Contraintes à la flexion des composites élaborés à partir (a) de la matrice modifiée POU15BAG5 et (b) du ciment commercial CLA à 28 et 90 jours 153

Figure 3-27. Conductivités thermiques des composites élaborés à partir de (a) la matrice modifiée POU15BAG5 et (b) du ciment commercial à 28 et 90 jours 155

Figure 3-28. Masses volumiques apparentes des composites élaborés à partir de la matrice modifiée POU15BAG5 avec (a) des fibres brutes et (b) des fibres pyrolysées et POU15BAM5 avec (c) des fibres brutes et (d) des fibres des pyrolysées à 180 et 360 jours 159

Figure 3-29. Porosités accessibles à l'eau des composites élaborés à partir des matrices modifiées POU15BAG5 avec (a) des fibres brutes et (b) des fibres des pyrolysées et POU15BAM5 avec (c) des fibres brutes et (d) des fibres des pyrolysées à 180 et 360 jours 162

Figure 3-30. Contraintes à la flexion des composites élaborés à partir des matrices modifiées POU15BAG5 avec (a) des fibres brutes et (b) des fibres des pyrolysées et POU15BAM5 avec (c) des fibres brutes et (d) des fibres des pyrolysées, à 180 et 360 jours 165

Figure 3-31. Conductivités thermiques des composite élaborés à partir des matrices modifiées POU15BAG5 avec (a) des fibres brutes et (b) des fibres des pyrolysées et POU15BAM5 avec (c) des fibres brutes et (d) des fibres des pyrolysées à 180 et 360 jours 169

Liste des tableaux

Tableau 1-1. Composition chimique des ciments Portland 21

Tableau 1-2. Classification et composition des 27 ciments courants, avec leurs constituants. 22

Tableau 1-3. Classes de résistance à la compression des ciments courants 23

Tableau 1-4. Composition chimique de quelques composés pouzzolaniques en fonction du lieu d'origine 48

Tableau 1-5. Coefficient de perméabilité à l'eau de bétons contenant des cendres d'écorce de balles de riz et des cendres de déchets d'huile de palme..... 52

Tableau 1-6. Origine des fibres végétales naturelles..... 54

Tableau 1-7. Composition botanique de quelques fibres végétales 56

Tableau 1-8. Propriétés physico-chimiques de quelques fibres végétales 57

Tableau 2-1. Quelques caractéristiques physiques et mécaniques des ciments étudiés..... 92

Tableau 2-2. Distribution granulométrique du sable..... 93

Tableau 2-3. Formulation des pâtes de ciment..... 96

Tableau 2-4. Formulation des mortiers 97

Tableau 2-5. Probabilité de corrosion d'après le relevé de potentiel 102

Tableau 2-6. Composition des composites fibres végétales/ciment. 105

Tableau 2-7. Réglages du CT mètre..... 109

Tableau 3-1. Compositions chimiques des cendres calcinées à 600 °C, de la pouzzolane naturelle et des ciments 118

Tableau 3-2. Quelques propriétés physiques des matériaux de l'étude 123

Tableau 3-3. Tableau récapitulatif des caractéristiques des cendres et de la pouzzolane naturelle au regard de l'objectif recherché du matériau pouzzolanique..... 123

Tableau 3-4. Indices Chapelle d'activité pouzzolanique des cendres de bagasse de canne à sucre (CBCS600), de tronc de bambou (CB600) et de la pouzzolane naturelle (NP) ... 124

Tableau 3-5. Résistance à la compression en MPa des mortiers modifiés avec 10% en masse de remplacement..... 128

Tableau 3-6. Résistance à la compression des mortiers modifiés avec 20% en masse de remplacement 130

Tableau 3-7. Positionnement des résultats par rapport à la littérature 131

Tableau 3-8. Masse volumique apparente et porosité accessible à l'eau des mortiers de l'étude à 28 et 90 jours 134

Tableau 3-9. Masse d'eau absorbée, coefficient d'absorption capillaire, temps de saturation et résistance à la pénétration de l'eau des éprouvettes à 28 et 90 jours 137

Tableau 3-10. Chaleurs spécifiques des composites élaborés à partir de la matrice modifiée (POU15BAG5) et du ciment (CLA) à 28 jours..... 158

Tableau 3-11. Chaleurs spécifiques des composites élaborés à partir de la matrice modifiée POU15BAG5 à 180 jours..... 172

Tableau 3-12. Analyse statistique de la covariance des porosités accessibles à l'eau des composites en environnement contrôlé 175

Tableau 3-13. Analyse statistique de la covariance des masses volumiques apparentes des composites placés dans différents environnements..... 178

Introduction générale

En Guadeloupe, le bâtiment et les travaux publics (BTP) sont les secteurs d'activités de l'île qui génèrent le plus d'emplois [IEDOM, 2008]. Cette île étant située en zones cyclonique et sismique élevées, le choix des matériaux de construction joue un rôle essentiel dans l'élaboration des structures. Avec environ 240 000 tonnes vendues localement en 2009 [INSEE, 2011], le ciment est le matériau le plus utilisé dans la construction. Il sert de liant pour l'élaboration du béton qui, associé à des armatures métalliques, allie la résistance à la compression du béton et la résistance à la traction des armatures. Plongée dans la matrice cimentaire, l'armature est protégée par un film d'oxydes recouvrant toute sa surface. Ce film limite l'accès de l'oxygène, de l'humidité et de toute espèce agressive pouvant causer la détérioration de l'armature métallique [Richardson, 2002].

La durabilité, ou conservation des propriétés dans le temps, des constructions en zone tropicale humide dépend en grande partie de l'environnement dans lequel elles évoluent [Richardson, 2002]. La durée de vie et de service d'une construction exposée à un environnement agressif d'origine industrielle ou naturelle peut considérablement diminuer. En effet, la pénétration des ions chlorures (Cl^-), des ions sulfates (SO_4^{2-}) et du dioxyde de carbone (CO_2) dans la matrice cimentaire entraîne une diminution du pH du milieu, ce qui conduit à la destruction du film protecteur de l'armature métallique [Richardson, 2002]. Les principales pathologies des constructions en béton armé sont la corrosion des armatures métalliques, la présence d'ettringites secondaires et l'alcali-réaction [Richardson, 2002]. La corrosion reste la cause essentielle de dégradation des infrastructures exposées en milieux marin et industriel. C'est un phénomène irréversible ; une fois la structure atteinte, il est nécessaire de mettre en œuvre des traitements coûteux afin de réparer les parties endommagées.

L'addition au ciment, lors de sa fabrication, de composés réduisant les risques de dégradation aide à prévenir ces désagréments [Malhotra et Metha, 1996]. L'ajout au ciment de composés, tels que les pouzzolanes naturelles ou de sous-produits agro-industriels comme les cendres de bagasse, apparaît comme une solution efficace pour lutter contre la corrosion des armatures métalliques et contribuer à la durabilité [Malhotra et Mehta, 1996]. En effet, ces composés riches en silice (SiO_2) réagissent avec la portlandite ($Ca(OH)_2$) produite lors de l'hydratation du ciment pour former des silicates de calcium hydratés ($CaO_x(SiO_2)_y(H_2O)_z$ ou C-S-H) responsables des propriétés mécaniques et physico-chimiques de la matrice cimentaire

[Ciach et al., 1971]. Incorporés dans le ciment, ces matériaux augmentent sa résistance mécanique et diminuent sa perméabilité aux agents agressifs [Malhotra et Mehta, 1996].

Afin de lutter contre le réchauffement climatique, les lois Grenelle 1 en 2009 et puis Grenelle 2 en 2010 indiquent les dispositions à prendre et à mettre en oeuvre [LOI n° 2009-967 ; LOI n° 2010-788]. Ces mesures ont pour objectif de diviser par quatre les émissions de gaz à effet de serre (dioxyde de carbone CO_2, ozone O_3, méthane CH_4) d'ici 2050. Pour y parvenir, l'Union européenne s'est fixée les objectifs dès 2020 de réduire d'au moins 20% ses émissions de gaz à effet de serre, d'améliorer de 20% son efficacité énergétique et de s'engager à porter à 20% la part des énergies renouvelables dans sa consommation énergétique. Concernant le bâtiment, secteur très énergivore, la réglementation thermique 2012 vise à limiter la consommation en énergie des bâtiments neufs à une valeur maximale de 50 kWh/m²/an en énergie primaire, c'est-à-dire avant transformation et transport [INSEE, 2007].

Les Antilles françaises ont, elles aussi, une réglementation thermique acoustique et aération (RTAA DOM, 2010) adaptée au contexte environnemental. Cette réglementation prévoit l'autonomie énergétique à l'horizon 2050 et une contribution de 50% d'énergie renouvelable dans la consommation d'énergie primaire d'ici 2020. Elle se base principalement sur l'amélioration des performances énergétiques des bâtiments et la limitation de l'usage de la climatisation. Sachant qu'en Guadeloupe 45% des émissions de gaz à effet de serre proviennent du secteur de la construction, et que 70% de l'énergie électrique est produite par des centrales à combustibles fossiles, il est important de maîtriser ce poste producteur de gaz à effet de serre.

L'utilisation de fibres végétales dans la matrice cimentaire comme isolant et renfort est une voie pour la mise en œuvre de ces mesures. En effet, la porosité de ces fibres leur confère de faibles conductivités thermique et acoustique [Stroshine et Hamann, 1994]. Ces nouveaux matériaux non conventionnels ainsi obtenus seraient utilisés sous forme de panneaux isolants ou de parpaings afin de faciliter leur mise en œuvre. Au vu des réglementations que devront respecter les prochaines constructions, l'utilisation de ces nouveaux matériaux, en partie élaborés avec des agroressources, permettrait de prendre le chemin de constructions plus respectueuses de l'environnement.

Le recours aux ressources naturelles végétales et minérales dans les matériaux de construction s'inscrit dans une démarche de développement durable, car il répond aux enjeux

économiques et environnementaux du XXI^{e} siècle. Ces matériaux non conventionnels devront par ailleurs répondre aux exigences des constructions en zone tropicale humide en terme de propriétés mécaniques, thermiques et de durabilité.

Les objectifs de cette thèse sont :

- premièrement, de valoriser et d'étudier la ressource naturelle locale de deux types, l'une végétale (bambou et bagasse) et l'autre minérale (pouzzolane broyée).

- deuxièmement, d'incorporer cette ressource naturelle dans le ciment et ainsi d'élaborer une matrice cimentaire alternative ayant des propriétés physico-chimiques et mécaniques au moins égales à celles du ciment conventionnellement utilisé dans la construction. Des hypothèses sur les mécanismes d'hydratation de ces matrices alternatives seront faites. Leurs résistances mécaniques à la compression et à la flexion seront mesurées. Leur durabilité face à des agents agressifs tels que les ions chlorures et sulfates ainsi que le dioxyde de carbone sera évaluée.

- troisièmement, d'élaborer à partir de cette matrice cimentaire modifiée, dont la composition aura été optimisée, et de déchets ligno-cellulosiques fibreux provenant de la bagasse de canne à sucre, un composite fibres végétales/ciment (CFVC). Ce dernier serait très prometteur en terme de propriétés thermiques et son usage serait bénéfique vis-à-vis de l'environnement.

Les principales études menées sur les composites fibres végétales/ciment ont été réalisées en utilisant des micro-fibres (pulp de cellulose, pulpe d'eucalyptus, etc) [Savastano et al., 2001-2003-2005]. Cette thèse a pour but d'étudier l'influence de l'ajout de macro-fibres de bagasse sur les propriétés thermiques et mécaniques de composites.

Pour atteindre ces objectifs, ce manuscrit se divise en trois chapitres. Le premier chapitre est une étude bibliographique des matériaux cimentaires. Il présente les caractéristiques physico-chimiques du ciment (de son origine à ses modes de dégradation), des additifs pouzzolaniques et des fibres végétales utilisées comme renfort, leur influence sur la matrice cimentaire.

Le second chapitre sera consacré à la description des protocoles et des méthodes de caractérisation des différents matériaux utilisés et élaborés.

Le troisième chapitre traitera des résultats expérimentaux, il sera décomposé en deux parties. La première partie décrira l'influence de l'ajout des matériaux pouzzolaniques sur le comportement mécanique et la durabilité des matériaux cimentaires élaborés. La seconde partie traitera des caractéristiques physico-chimiques des fibres végétales de bagasse, de leur influence sur les propriétés thermiques et mécaniques des matériaux composites CFVC élaborés.

Chapitre 1. Étude bibliographique

I. Hydratation du ciment

1. Généralités

Inventé par Joseph ASPDIN en 1824, le ciment Portland nommé ainsi, car il ressemblait à une pierre extraite sur l'île de Portland au large des côtes d'Angleterre est un liant hydraulique c'est-à-dire qu'il durcit en présence d'eau. Cette hydratation transforme la pâte plus ou moins fluide de départ en un solide pratiquement insoluble dans l'eau [LAFARGE ; Norme NF EN 197-1, 2001].

Le ciment est composé essentiellement de silicates et d'aluminates de calcium résultants de la combinaison de la chaux (CaO) et de la silice (SiO_2), de l'alumine (Al_2O_3) et de l'oxyde de fer (Fe_2O_3) provenant du calcaire et de l'argile extraits de carrières [LAFARGE ; Norme NF EN 197-1, 2001].

1.1. Fabrication du ciment Portland

Moins énergivore que la voie humide, la voie sèche est la technique la plus employée en France [Abdo, 2008]. Les matières premières sont broyées pour obtenir une poudre fine appelée farine crue ou cru. Cette farine est ensuite chauffée à 1450°C. La réaction chimique produit du dioxyde de carbone (CO_2), et à la sortie du four le clinker obtenu est refroidi. Le ciment Portland est obtenu en mélangeant au clinker une petite quantité de gypse (3 à 5% massique) qui permet de réguler la prise du ciment [Abdo, 2008]. Lors de cette étape, des composés d'origine naturelle ou industrielle appelés additifs peuvent être ajoutés dans des proportions variables et faibles (0,5% massique maximum) [Abdo, 2008]. Ces additifs modifient les propriétés physico-chimiques du ciment telles que la perméabilité à l'eau, la résistance aux chlorures et sulfates [LAFARGE].

Les additifs les plus courants sont [Norme NF EN 197-1, 2001]:

- le laitier granulé de haut fourneau, sous-produit de l'industrie métallurgique ayant des propriétés hydrauliques. Mélange de chaux, d'alumine et de silice, il est obtenu par trempe de certaines scories fondues provenant de la fusion du minerai de fer dans un haut fourneau.

- les fumées de silice, sous-produits de l'industrie du silicium et de ses alliages. Elles sont récupérées par des électro-filtres et sont formées de particules sphériques de diamètre de l'ordre du micromètre.
- les pouzzolanes naturelles peuvent être d'origine volcanique ou sédimentaire. Ce sont des substances siliceuses ou silico-alumineuses.
- les cendres volantes proviennent des filtres de cheminées des centrales thermiques alimentées au charbon. Elles sont composées de silice vitreuse, d'alumine, d'oxyde de fer et de chaux.
- le schiste calciné contient des silicates bicalcique, de l'aluminate monocalcique mais aussi des oxydes tels que la silice (SiO_2). Il est produit dans un four à 800°C.
- le calcaire doit, lorsqu'il est utilisé dans une proportion excédant 5% en masse du constituant principal, présenter une teneur en carbonate de calcium ($CaCO_3$) supérieure ou égale à 75% en masse, une teneur en argile ne dépassant pas 1,20 g pour 100 g de matière et une teneur en matière organique inférieure ou égale à 0,5% en masse [Norme NF P 15 301, 1994].

Les propriétés des cendres volantes, fumées de silice, schiste calciné et laitier de haut fourneau sont comparables à celles des pouzzolanes.

1.2. Composition chimique finale du ciment et désignation

Il existe différents types de ciments mais leur composition générale reste pratiquement identique (Tableau 1-1). Lors de la fabrication du ciment, les oxydes se combinent pour former des silicates et aluminates hydrauliques, il s'agit des phases suivantes :

- le silicate tricalcique : ($3CaO.SiO_2$) ou C_3S en notation cimentaire (Annexe 1),
- le silicate bicalcique : ($2CaO.SiO_2$) ou C_2S en notation cimentaire (Annexe 1),
  selon la température il existe différentes variétés allotropiques dont la forme la plus fréquente dans le ciment est la monoclinique β-C_2S,
- l'aluminate tricalcique : ($3CaO.Al_2O_3$) ou C_3A en notation cimentaire,
- l'alumino-ferrite tétracalcique : ($4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$) ou C_4AF en notation cimentaire

avec C = CaO, S = SiO_2, A = Al_2O_3, F = Fe_2O_3 .

Tableau 1-1. Composition chimique des ciments Portland [Taylor, 1997]

Constituants	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Teneurs massiques (%)	50-70	15-30	5-10	5-15

En plus de ces composés majoritaires, d'autres composés tels que les oxydes de magnésium, sodium, calcium, potassium et soufre sont présents dans le ciment (Annexe 2).

La composition et la dénomination finale des ciments doivent être conformes aux exigences de la norme AFNOR NF EN 197-1. Vingt-sept ciments y sont répertoriés et regroupés sous cinq types principaux (Tableau 1-2) :

- ciment Portland CEM I,
- ciment Portland composé CEM II,
- ciment de haut fourneau CEM III,
- ciment pouzzolanique CEM IV,
- ciment composé CEM V.

Tableau 1-2. Classification et composition des 27 ciments courants, avec leurs constituants [Norme NF EN 197-1, 2001]

Types de ciments	**Notation des 27 ciments**	
CEM I	Ciment Portland	CEM I
CEM II	Ciment Portland au laitier	CEM II/A-S
		CEM II/B-S
	Ciment Portland à la fumée de silice	CEM II/A-D
	Ciment Portland à la pouzzolane	CEM II/A-P
		CEM II/B-P
		CEM II/A-Q
		CEM II/B-Q
	Ciment Portland aux cendres volantes	CEM II/A-V
		CEM II/B-V
		CEM II/A-W
		CEM II/B-W
	Ciment Portland au schiste calciné	CEM II/A-T
		CEM II/B-T
	Ciment Portland au calcaire	CEM II/A-L
		CEM II/B-L
		CEM II/A-LL
		CEM II/B-LL
	Ciment Portland composé	CEM II/A-M
		CEM II/B-M
CEM III	Ciment de haut fourneau	CEM III/A
		CEM III/B
		CEM III/C
CEM IV	Ciment pouzzolanique	CEM IV/A
		CEM IV/B
CEM V	Ciment composé	CEM V/A
		CEM V/B
A = 80-94% de clinker, B = 65-79% de clinker, D = fumée de silice, L et LL = calcaire (teneur calcaire organique L = 0,5%, LL = 0,2%), P = pouzzolane naturelle, Q = pouzzolane calcinée, S = laitier de haut fourneau, T = schiste calciné, V = cendre volante siliceuse, W = cendre volante calcique.		

Au final, le ciment est désigné de la manière suivante en prenant l'exemple du ciment CEM II/A-P 32,5R :

- CEM, provenant de la traduction de ciment en anglais,
- II/A-P, désignant la classe du ciment, la gamme des teneurs massiques en clinker et les constituants présents dans le ciment,
- 32,5R, représentant la classe de résistance à la compression (Tableau 1-3).

Tableau 1-3. Classes de résistance à la compression des ciments courants [Norme NF EN 197-1, 2001]

Résistance à la compression				
Classe de résistance	**Résistance à court terme**		**Résistance courante à 28 jours**	
	à 2 jours	**à 7 jours**		
32,5 N	-	≥16,0 MPa	≥32,5 MPa	≤52,5 MPa
32,5 R	≥10,0 MPa	-		
42,5 N	≥10,0 MPa	-	≥42,5 MPa	≤62,5 MPa
42,5 R	≥20,0 MPa	-		
52,5 N	≥20,0 MPa	-	≥ 52,5 MPa	-
52,5 R	≥30,0 MPa	-		
N = court terme ordinaire, R = court terme élevé				

1.3. Adjuvants

La norme AFNOR NF EN 934-2 [Norme NF EN 934-2, 2009] définit un adjuvant comme étant un produit incorporé lors de la fabrication de bétons, mortiers et pâtes de ciment permettant d'améliorer leurs propriétés à l'état frais ou durci. Il est incorporé en faibles teneurs, n'excédant pas 5% en masse de ciment. Dans cette catégorie :

- les plastifiants et superplastifiants sont fabriqués à base de lignosulfonate, de sels d'acides organiques ou de dérivés de naphtalène. Ils ont pour but d'augmenter les résistances mécaniques par réduction de la quantité d'eau présente dans les bétons, mortiers ou pâtes de ciment. Les superplastifiants sont des produits de synthèse qui provoquent une augmentation de l'ouvrabilité du mélange. La distinction entre les deux est basée sur la quantité utile pour un effet notable.
- les rétenteurs d'eau, régulant l'évaporation de l'eau, permettent de réduire le ressuage et augmentent ainsi, la stabilité et l'homogénéité du mélange.

- les entraîneurs d'air, à base de lignosulfates, de sels d'éthanolamine, permettent d'entraîner les bulles d'air résultant du malaxage ou de l'évaporation de l'eau et de les répartir uniformément dans le mélange. Ils augmentent la résistance au gel.
- les accélérateurs sont de deux types : (1) les accélérateurs de prise comme les alcalis, les carbonates et les sulfates de sodium ou potassium qui diminuent le temps de début et le temps de fin de prise, et (2) les accélérateurs de durcissement à base de chlorures et de carbonates qui facilitent le développement des résistances mécaniques. Néanmoins, il est déconseillé d'utiliser des additifs à base de chlorures, car ils conduisent à la corrosion des armatures dans le béton.
- les retardateurs sont des composés qui augmentent le temps de début de prise et le temps de fin de prise lors de l'hydratation du ciment. Ce sont généralement des métaux lourds, comme le plomb, le zinc, l'étain, ou des hydrates de carbone ou encore des acides gluconates ou tartriques.
- les hydrofuges de masse, à base d'acides gras ou de leurs dérivés, diminuent l'absorption capillaire, améliorant ainsi l'étanchéité des matériaux cimentaires.
- les produits de cure, composés de cires ou de résines, protègent le béton de la dessication par évaporation trop rapide de l'eau.

2. Hydratation du liant hydraulique et structure de la matrice cimentaire

2.1. Phénomène d'hydratation

L'hydratation est l'ensemble des réactions chimiques complexes qui se produisent quand le ciment est mélangé à l'eau [Taylor, 1997]. La matrice cimentaire est le résultat de l'hydratation du ciment, elle est constituée d'une phase solide (hydrates), d'une phase gazeuse (air), et d'une phase aqueuse interstitielle (eau de gâchage) [Taylor, 1997]. Les premières études sur l'hydratation du ciment ont été menées par Le Chatelier en 1887 [Le Chatelier, 1887], il y énonça les principes suivants :

- la première étape est la dissolution des phases anhydres du clinker,
- la deuxième étape correspond à l'obtention d'une solution saturée riche en éléments minéraux,
- lors de la troisième étape, la précipitation des phases hydratées est observée.

2.1.1. Hydratation des phases anhydres du clinker

Les silicates bicalciques (C_2S) et tricalciques (C_3S) réagissent avec l'eau pour former de la portlandite ou chaux hydratée ($Ca(OH)_2$ ou CH), et des silicates de calcium hydratés possédant une composition chimique variable $(CaO)x(SiO_4)y(H_2O)z$, ou C-S-H, selon les réactions simplifiées suivantes [Tennis et al., 2000] :

$$2C_2S + 8{,}6H \rightleftharpoons C_{3,4}S_2H_8 + 0{,}6CH \quad (1.1)$$

$$2C_3S + 10{,}6H \rightleftharpoons C_{3,4}S_2H_8 + 2{,}6CH \quad (1.2)$$

avec $H = H_2O$, $C = CaO$, $S = SiO_2$

Le gel microcristallin formé par la portlandite et les CSH est à l'origine du phénomène dit de « prise » [Abdo, 2008].

Les aluminates tricalciques réagissent avec l'eau pour former des aluminates de calcium hydratés, selon la réaction :

$$C_3A + 6H \rightleftharpoons C_3AH_6 \quad (1.3)$$

avec $H = H_2O$, $C = CaO$, $A = Al_2O_3$

Mais du fait d'un phénomène de prise rapide lors de l'hydratation, les cimentiers rajoutent au ciment du gypse ($CaSO_4.2H_2O$) ce qui retardera ce phénomène de prise rapide. En présence de gypse, les C_3A produisent des trisulfoaluminates de calcium hydratés (AFt) ou ettringites primaires selon la réaction simplifiée suivante :

$$C_3A + 3C\bar{S}H_2 + 26H \rightleftharpoons C_6A\bar{S}_3H_{32}(Aft) \quad (1.4)$$

avec $H = H_2O$, $C = CaO$, $A = Al_2O_3$, $\bar{S} = SO_3$

Ensuite le trisulfoaluminate de calcium hydraté (AFt) se transforme en monosulfoaluminate de calcium hydraté (AFm) ($Ca_4Al_2O_6.SO_4.12H_2O$) :

$$2C_3A + C_6A\bar{S}_3H_{32} + 4H \rightleftharpoons 3C_4A\bar{S}H_{12}\ (\mathrm{AFm}) \quad (1.5)$$

Lorsque toute l'éttringite est consommée, l'hydratation des C_3A se poursuit pour former des aluminates de calcium hydratés ($Ca_4Al_2O_7.13H_2O$) :

$$C_3A + CH + 12H \rightleftharpoons C_4AH_{13} \quad (1.6)$$

L'hydratation des aluminoferrites de calcium forme des aluminoferrites de calcium hydratés, qui ne jouent aucun rôle dans le durcissement du ciment [Abdo, 2008].

$$C_4AF + 2CH + 10H \rightleftharpoons 2C_3(A,F)H_6 \quad (1.7)$$

En terme de cinétique d'hydratation, ce sont les aluminates tricalciques qui s'hydratent les premiers puis viennent les silicates tricalciques, les aluminoferrites et pour finir par les silicates bicalciques [Ramachandran et al., 2002].

2.1.2. Chaleur d'hydratation

Les réactions d'hydratation sont des réactions exothermiques. En effet, lorsque l'eau entre en contact avec le ciment, il se produit un dégagement de chaleur [Taylor, 1997]. Deux méthodes sont couramment utilisées pour déterminer la chaleur d'hydratation. La norme AFNOR NF EN 196-9 [Norme NF EN 196-9, 2010] est une méthode de mesure de la chaleur d'hydratation d'un ciment par calorimétrie semi-adiabatique. La quantité de chaleur dégagée par un échantillon de mortier est déterminée à partir de la mesure de la température de l'échantillon. La deuxième méthode consiste à utiliser un calorimètre isotherme à mélange afin de mesurer le flux de chaleur dégagée par un ciment mis en contact avec de l'eau dans une cellule de mesure.

Généralement, cinq périodes sont observées au cours de l'hydratation (Figure 1-1) :

I. les réactions initiales,

II. la période dormante,

III. la période d'accélération,

IV. la période de ralentissement,

V. la période lente.

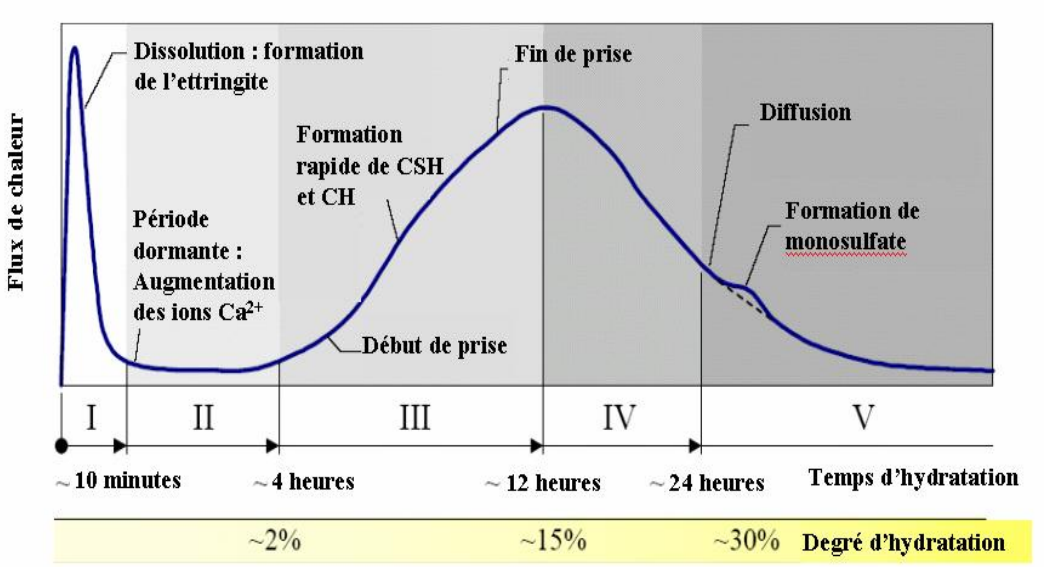

Figure 1-1. Flux de chaleur dégagée par un ciment Portland lors de son hydratation [Gartner et al., 2002]

La première période est attribuée à la chaleur dégagée lors de l'hydratation des C_3S et C_3A conduisant à la formation des C-S-H et des ettringites. En 1980, Bensted [Bensted, 1980] a attribué ce pic de chaleur à la réhydratation du sulfate de calcium hémihydraté ($CaSO_4.0,5H_2O$) pour former du sulfate de calcium dihydraté ($CaSO_4.2H_2O$). Cette phase ne dure que quelques minutes.

La seconde période, dite dormante, se caractérise par un faible dégagement de chaleur. Les ions (Ca^{2+}, HO^-, K^+, SO_4^{2-}) passent en solution, le pH augmente ce qui ralentit la dissolution des composés.

Lors de la troisième période, la prise débute lorsque l'eau est saturée en ions et que la viscosité augmente. Les principaux hydrates sont formés durant cette phase (CH, C-S-H), d'où un dégagement important de chaleur.

Durant la quatrième période, le flux de chaleur diminue. L'épaisseur de la couche d'hydrates autour des grains de ciment augmente.

La cinquième période est la période durant laquelle les réactions se poursuivent lentement, c'est la période où les AFt se transforment en AFm.

2.2. Phases hydratées

La matrice est constituée principalement d'hydrates (C-S-H, CH), de grains de ciment non hydratés, de pores capillaires et de bulles d'air [Pigeon, 1981] (Figure 1-2).

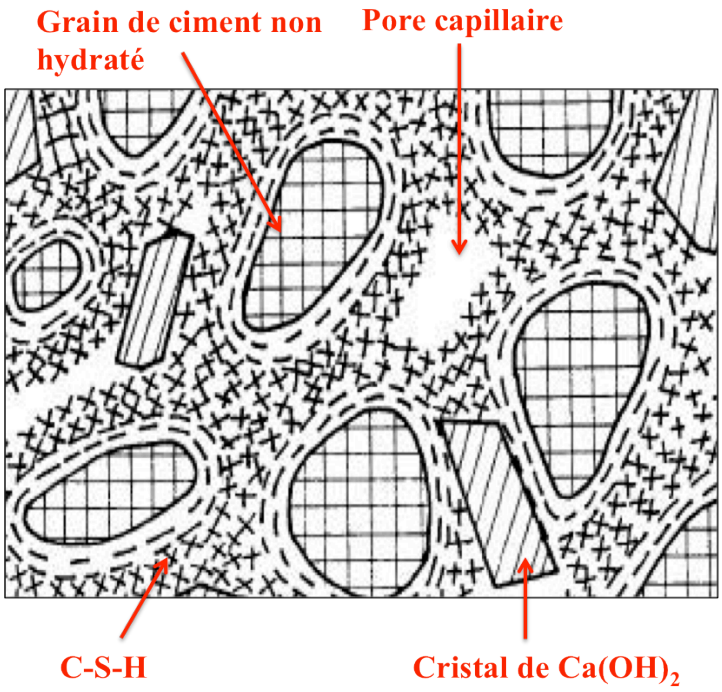

Figure 1-2. Représentation schématique de la matrice cimentaire hydratée selon Pigeon [Pigeon, 1981]

C'est un milieu poreux dans lequel circule de la matière sous forme liquide ou gazeuse. C'est au sein de la matrice cimentaire que se produisent tous les phénomènes physico-chimiques affectant la durabilité du matériau cimentaire.

2.2.1. Portlandite

La portlandite est l'un des produits résultant de l'hydratation des silicates de calcium. Cristallisant sous une forme hexagonale plate et pouvant atteindre jusqu'à 26% du volume total de la matrice cimentaire, la présence d'hydroxyde de calcium confère une basicité élevée (pH compris entre 9 et 13) à la matrice cimentaire. Elle influe peu sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux cimentaires, mais elle peut altérer l'état de surface de fibres végétales qui y seraient introduites, compte tenu de sa basicité.

2.2.2. C-S-H

a) Structure

Les silicates de calcium hydratés sont les deuxièmes produits de l'hydratation des C_3S et β-C_2S (Annexe 1). Ce sont des composés non-stoechiométriques formant des gels, ils influencent fortement les propriétés mécaniques de la matrice en lui conférant sa résistance élevée à la compression [Ciach et al., 1971]. Leurs compositions diffèrent selon la valeur du

rapport Ca/Si variant entre 0,6 et 2 [Taylor, 1950 ; Kantro et al. 1960 ; Grove et al. 1986 ; Taylor et al. 1987]. Il est généralement plus proche de 1,7 [Taylor, 1990 ; Young et al., 1987] dans la matrice cimentaire. Les conditions de durcissement ainsi que la présence d'additifs dans la matrice peuvent faire varier ce taux [Taylor, 1997]. Les C-S-H peuvent atteindre jusqu'à 70% du volume de la matrice cimentaire [Escadeillas, 2010].

Du fait de leur rôle dans le développement des résistances mécaniques de la pâte de ciment, la structure et la composition des C-S-H ont fait l'objet de nombreuses études ces dernières décennies [Jennings, 2000-2004-2008 ; Richardson, 2004 ; Cong et Kirkpatrick, 1996 ; Moropoulou et al., 2004]. Les C-S-H sont pratiquement voire totalement amorphes dans la matrice cimentaire [Richardson, 2007 ; Powers, 1958].

De nombreux modèles ont été publiés dans la littérature pour décrire la nanostructure des C-S-H [Bernal et al. 1952 ; Taylor et Howison, 1956 ; Stade et al., 1980-1987 ; Taylor, 1986-1993 ; Nonat et Lecoq, 1998 ; Nonat, 2004]. La plupart de ces modèles s'accordent à dire que la nanostructure des C-S-H se rapproche de celle de la 1,4 nm tobermorite (Figure 1-3).

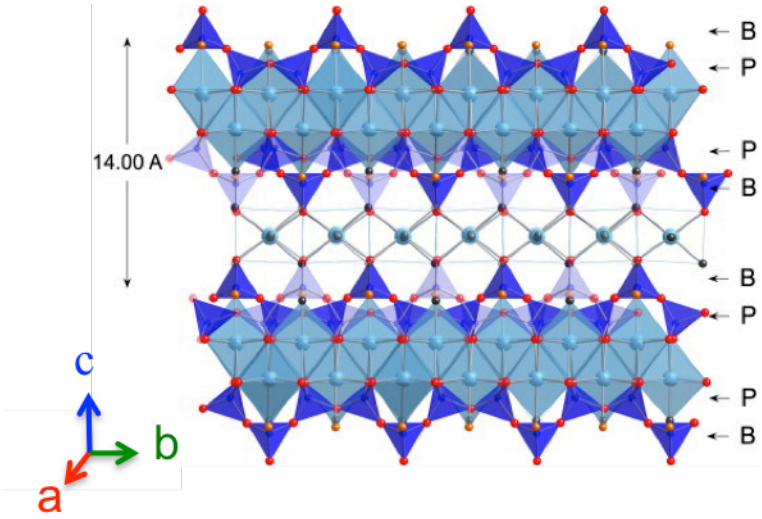

Figure 1-3. Diagramme schématique de la 1,4 nm tobermorite (P = silicates jumelés, B = silicates pontés) [Bonaccorsi et al., 2005]

b) Eau dans les C-S-H

Différents types d'eau sont distingués dans la matrice cimentaire :

- l'eau évaporable, extraite de la matrice cimentaire par séchage. Elle comprend l'eau libre contenue dans les pores capillaires et l'eau adsorbée la moins liée (l'eau de surface des C-S-H)
- l'eau non évaporable, présente dans la matrice cimentaire après dessication. Elle comprend l'eau adsorbée fortement liée, l'eau interfeuillet et l'eau chimiquement liée.

Plusieurs modèles d'organisation ont été proposés pour décrire l'eau dans les C-S-H. Les trois principaux sont ceux proposés par Powers et Brownyard en 1946 [Powers et Brownyard, 1946], Feldman et Sereda en 1968 [Feldman et Sereda, 1968] et Wittmann en 1977 [Wittmann, 1977].

Dans le modèle de Powers-Brownyard (Figure 1-4), la matrice cimentaire est un gel peu cristallisé sous forme de deux à trois feuillets enroulés sur eux-mêmes possédant une surface spécifique de l'ordre de 200 m^2/g. L'eau peut pénétrer et se mouvoir entre les feuillets. Néanmoins, un fort séchage peut causer la perte de l'eau interfeuillet.

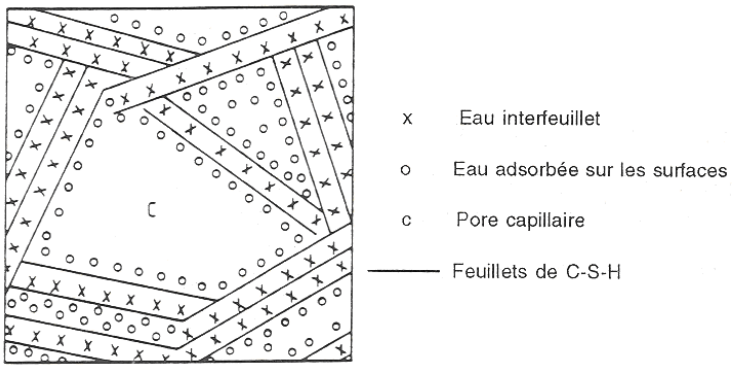

Figure 1-4. Modèle de la structure du gel de C-S-H par Powers-Brownyard [Powers et Brownyard, 1946]

Feldman et Sereda (Figure 1-5) ont proposé une organisation sous forme de gels composés de feuillets de C-S-H assemblés de façon désordonnée qui en se rapprochant forment des pores. Contrairement au modèle de Powers-Brownyard, ces auteurs considèrent que la perte d'eau par séchage est réversible. Ce modèle indique que dans les C-S-H l'eau adsorbée serait liée aux hydroxyles des hydrates par des liaisons hydrogène sur les faces internes et externes des feuillets.

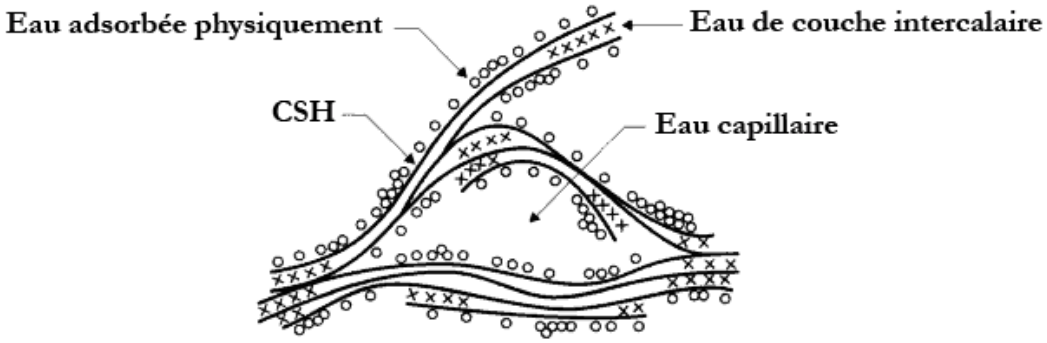

Figure 1-5. Modèle de la structure du gel de C-S-H par Feldman et Sereda [Feldman et Sereda, 1968]

Le modèle de Wittmann (Figure 1-6), communément appelé le modèle de Munich décrit les C-S-H comme un arrangement tridimensionnel de particules colloïdales. Dans ce modèle, les particules sont séparées par une mince couche d'eau. Il suggère qu'en fonction de l'humidité relative, la pression de disjonction de l'eau dans les pores capillaires peut provoquer un rétrécissement ou un gonflement des feuillets.

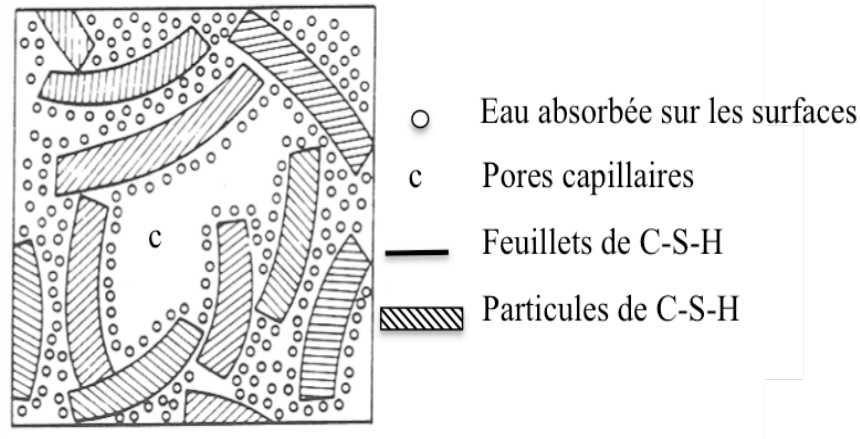

Figure 1-6. Modèle de structure du gel de C-S-H par Wittmann [Wittmann, 1977]

L'eau est un élément essentiel à l'hydratation et au développement de la résistance à la compression [Hover, 2011]. Afin de réaliser l'hydratation complète d'un ciment, le rapport eau/ciment théorique calculé à partir des réactions d'hydratation est de 0,23. Cependant un rapport eau-ciment égal à 0,42 représente de façon plus réaliste la quantité d'eau minimale

pour réaliser l'hydratation du ciment [Powers, 1960]. Le rapport eau/ciment dépend fortement de la composition du ciment, des additifs ainsi que processus d'élaboration.

2.3. Porosité de la matrice cimentaire

La porosité est la mesure de la proportion de vides présents dans un matériau. Elle influence sensiblement les propriétés mécaniques et thermiques de la matrice cimentaire [Aligizaki, 2006].

On distingue deux types des pores :

- les vides d'airs (> 1 mm), causés par les défauts de compaction.
- les bulles d'airs entraînés (10 μm < diamètre < 5 μm).
- les pores capillaires (0,01 μm < diamètre < 5 μm), sont ceux qui influent sur la perméabilité de la matrice. Ils sont décrits comme étant les espaces occupés par l'eau de gâchage. La structure des pores capillaires dépend du rapport eau/ciment et de la qualité du vieillissement. Un rapport eau/ciment élevé entraîne la formation de larges espaces capillaires, le même effet est constaté pour un vieillissement dont les paramètres d'humidité et de température ne sont pas controlés [Richardson, 2002].
- les pores des C-S-H (0,001 μm < diamètre < 0,008 μm), contiennent l'eau en partie adsorbée à la surface des feuillets de C-S-H. Ils n'influent pas sur la perméabilité de la matrice.

3. Conclusions intermédiaires

Dans cette partie, nous avons vu que le ciment est le produit obtenu lors du broyage du clinker et du gypse à haute température. Lors de ce broyage, d'autres composés peuvent être ajoutés permettant ainsi de modifier les propriétés physico-chimiques du ciment. A la fin de ces étapes, le ciment pulvérulent sera alors constitué principalement de silicate bicalcique et tricalcique (C_2S et C_3S), d'aluminate tricalcique (C_3A) et d'alumino-ferrite tétracalcique (C_4AF). Les produits de la réaction de ces composés avec l'eau constituent la matrice cimentaire. Cette dernière est formée de silicates de calcium hydratés (C-S-H), de cristaux de portlandite ($Ca(OH)_2$), de pores capillaires et de grains de ciment non hydratés. Les propriétés physico-chimiques et mécaniques de la matrice cimentaire dépendent fortement de la quantité d'eau mise en jeu lors de l'hydratation. Afin

d'obtenir une hydratation complète du ciment, il est nécessaire d'utiliser un rapport eau/ciment minimal de 0,23.

II. Corrosion dans les bétons

La corrosion est décrite comme une interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications des propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs [Norme ISO 8044, 1999]. Ce phénomène est propre aux armatures métalliques présentes dans le béton, il peut être assimilé à la dégradation du métal dans la matrice cimentaire. Cette dernière peut, elle aussi, subir une dégradation si elle est exposée à des environnements agressifs.

1. Dégradation des armatures métalliques dans la matrice cimentaire

1.1. Généralités

La corrosion est la cause majeure de la dégradation des ouvrages dans la construction [Pech-Canul et Castro, 2002]. Observée le plus souvent dans les constructions placées en environnements industriel ou marin, la corrosion est visible partout où le matériau est exposé à des agents agressifs tels que le dioxyde de carbone et les ions chlorures [Khatri et Sirivivatnanon, 2003 ; Song et al., 2008 ; Vera et al., 2009]. Il existe plusieurs types de corrosion [Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel-comité des techniciens, 1973] :

- la corrosion chimique : le métal est détérioré par réaction chimique,
- la corrosion électrochimique : en milieu aqueux, le métal est dégradé par échange de particules chargées électriquement,
- la corrosion bactérienne : des bactéries créent les conditions favorables à la destruction du métal par réaction électrochimique.

Dans le béton, la corrosion est un phénomène électrochimique (Figure 1-7) impliquant un transfert d'électron du métal de l'armature métallique vers la solution de la matrice cimentaire. Lorsqu'elle a lieu, une zone cathodique, une zone anodique et un électrolyte (l'eau présente dans les pores capillaires) coexistent.

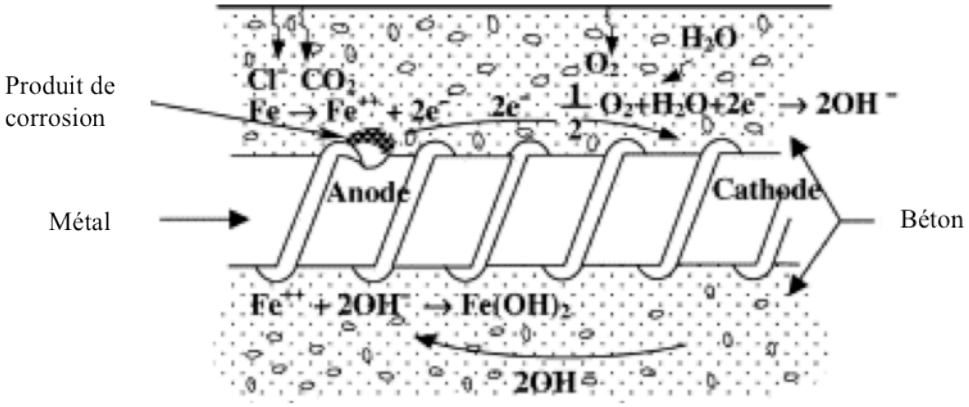

Figure 1-7. Processus électrochimique de corrosion des armatures métalliques dans le béton [Ahmad, 2003]

La corrosion dans un matériau peut se présenter sous deux principales formes, l'une généralisée ou uniforme et l'autre localisée. Lors de la corrosion généralisée, le matériau subit une attaque uniforme sur toute sa surface tandis que pour la corrosion localisée la corrosion se produit sur des zones localisées du métal du fait d'hétérogénéités dans le métal ou dans l'électrolyte. Pour une corrosion localisée, différents types de corrosion sont possibles :

- par piqûres,
- intergranulaire,
- par crevasse,
- par frottement,
- sous contrainte.

Pour les armatures métalliques en fer, le phénomène de corrosion peut-être décrit par les équations suivantes :

- A l'anode, oxydation du fer présent dans l'armature métallique :

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^- \tag{1.8}$$

- A la cathode, réduction par un agent présent dans les pores capillaires, soit l'oxygène, soit l'eau :

$$2H_2O + 2e^- \longrightarrow 2HO^- + H_2 \tag{1.9}$$

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \longrightarrow 2HO^- \tag{1.10}$$

Les ions fer II produits à l'anode réagissent avec les ions hydroxydes pour former de l'hydroxyde de fer :

$$Fe^{2+} + 2HO^{-} = Fe(OH)_2 \quad (1.11)$$

Puis l'hydroxyde de fer ferreux s'oxyde produisant de l'hydroxyde ferrique :

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3 \quad (1.12)$$

Des réactions secondaires conduisent à la formation des produits de corrosion :

$$4Fe(OH)_2 + O_2 = 4FeOOH + 2H_2O \quad (1.13)$$

$$2FeOOH = Fe_2O_3 + H_2O \quad (1.14)$$

$$4Fe(OH)_3 = 2Fe_2O_3.H_2O + 4H_2O \quad (1.15)$$

Ces composés étant plus volumineux que le fer (Figure 1-8), leur formation peut causer des fissures dans le matériau cimentaire [Jaffer et Hansson, 2009].

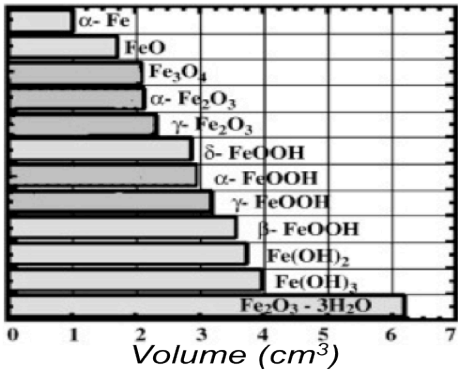

Figure 1-8. Volume des produits de corrosion du fer [Marcotte, 2001]

La corrosion est la résultante des deux réactions électrochimiques à la surface du métal. En traçant les courbes du potentiel électrique en fonction de l'intensité du courant, il est possible de déterminer le potentiel (E_{corr}) et le courant de corrosion (i_{corr}) du métal. Ces deux paramètres correspondent aux coordonnées du point d'intersection des courbes anodique et cathodique (Figure 1-9).

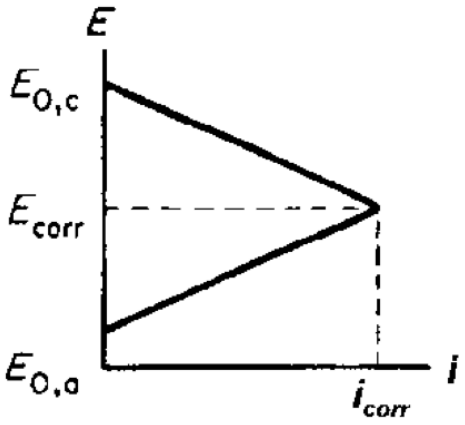

Figure 1-9. Diagramme d'Evans

En raison de la valeur élevée du pH, un film protecteur se forme autour de l'armature métallique. Il est constitué principalement d'oxydes de fer (Fe_2O_3, Fe_3O_4). La formation de ce film dépend du pH de la matrice mais aussi du potentiel rédox du métal constituant l'armature métallique [Page et al., 1982]. La combinaison de ces deux paramètres permet d'établir un diagramme appelé diagramme de Pourbaix (Figure 1-10). Ce diagramme permet de prévoir en fonction du pH et du potentiel redox du métal, les zones de corrosion, de passivation et d'immunité d'un métal.

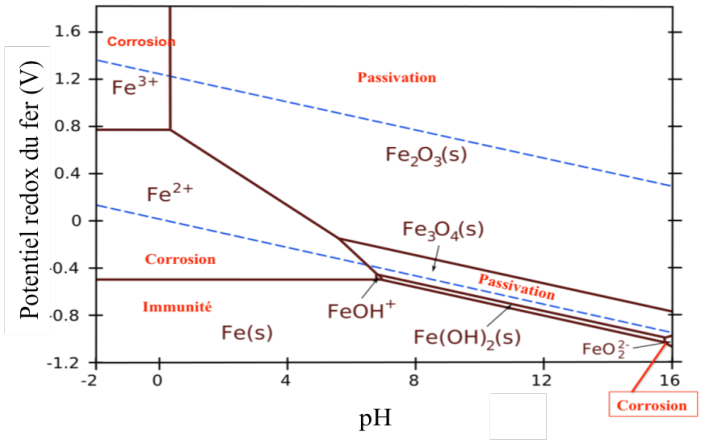

Figure 1-10. Diagramme de Pourbaix du fer à 25°C [Pourbaix, 1966]

La couche d'oxydes formée à la surface du métal le protège et lui confère une immunité vis-à-vis de la corrosion [Duffo et al., 2004]. Néanmoins, ce film protecteur peut être détérioré sous l'action d'agents agressifs tels que les ions chlorures et le dioxyde de carbone [Metha, 1977].

La notion de durée de vie d'un ouvrage ou durée pendant laquelle l'ouvrage conserve ses propriétés sans maintenance ni réparation est introduite [Tutti, 1982]. Tutti (1982) a établi un modèle (Figure 1-11) qui distingue deux périodes au cours de la durée de vie de l'ouvrage :

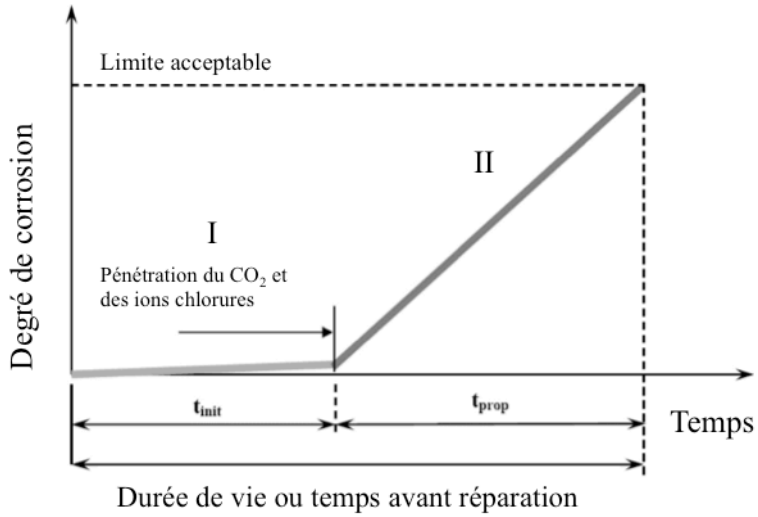

Figure 1-11. Processus de corrosion établi par Tutti [Alizadeh et al., 2006]

- la première (I) appelée période d'incubation est la phase pendant laquelle les agents agressifs comme le dioxyde de carbone et les ions chlorures provoquent la dépassivation de l'armature métallique par endommagement du film protecteur,
- la deuxième (II) période dite de propagation est la phase d'accélération de la corrosion en présence d'oxygène, d'humidité et à une température adéquate. L'ouvrage nécessitera alors une réparation car il pourrait s'effondrer.

1.2. Corrosion par les ions chlorures

La corrosion des armatures métalliques dans le béton est souvent causée par une exposition aux ions chlorures. Les ions chlorures peuvent être classés en deux catégories, les chlorures internes (présents dans le ciment) et les chlorures externes (pénétrant dans la matrice). Depuis la mise en place de la réglementation visant à contrôler la quantité de chlore dans le ciment [Norme NF EN 196-1, 2006], l'usage de chlore dans le ciment est découragé.

Les ions chlorures peuvent avoir différentes sources :

- la contamination des matières premières (eau de gâchage, ciment ou additifs),

- la diffusion de l'extérieur vers l'intérieur du béton d'espèces agressives présentes dans notre environnement (liquides comme l'eau de pluie, air salin, atmosphère industrielle HCl),

- tout autre produit contenant des chlorures ou des sels.

Les ions chlorures pénètrent dans le béton par diffusion ou par phénomènes combinés d'absorption et d'évaporation d'eau. Une fois dans la matrice, ils peuvent exister sous diverses formes :

- ion libre Cl^-, c'est-à-dire dissout dans la phase liquide des pores,

- lié chimiquement aux composés d'hydratation du ciment : avec la formation de mono-chloroaluminate de calcium hydratés ($3CaO.Al_2O_3.CaCl_2.10H_2O$) appelés sels de Friedel ou des chloroferrites de calcium hydratés ($3CaO.Fe_2O_3.CaCl_2.10H_2O$). En pratique, ce sont les chlorures externes qui sont fixés par les produits d'hydratation dans la matrice cimentaire,

- lié physiquement par les forces faibles de type van der Waals à la surface des C-S-H.

1.2.1. Chlorures libres

C'est la forme libre Cl^- qui est à l'origine de la dépassivation des armatures métalliques, responsable ensuite de la corrosion du métal [Brown, 1989 ; Alonso et al., 2000]. Cependant, Glass et Buenfeld (1997) et Glass et al. (1999) pensent que les chlorures fixés aux composés d'hydratation peuvent aussi être responsables de l'initiation de la corrosion à cause de la libération d'ions chlorures dans la phase liquide des pores [Glass et Buenfeld, 1997 ; Glass et al., 1999].

Le processus commence par l'oxydation du fer en ion fer II [Neville, 1995] :

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^- \tag{1.16}$$

Puis ces ions fer II se combinent aux ions chlorures pour former du chlorure de fer II ($FeCl_2$) :

$$Fe^{2+} + Cl^- = FeCl_2 \tag{1.17}$$

L'hydrolyse du composé permet à la réaction de s'auto-alimenter et d'acidifier le milieu :

$$FeCl_2 + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2HCl \tag{1.18}$$

La corrosion due aux chlorures ne démarre pas tout de suite, la concentration en ions chlorures (Cl^-) libres devant atteindre une valeur critique. Le rapport $[Cl^-]_{critique}/[HO^-]$ permet de déterminer la concentration critique en ions chlorures. Hausmann (1967) a établi que pour un ratio supérieur ou égal à 0,6 la dépassivation des armatures métalliques s'initiait [Haussmann, 1967]. La concentration totale, au lieu de la concentration libre d'ions chlorures, est utilisée pour évaluer les risques de corrosion des armatures métalliques.

La norme AFNOR NF EN 206-1 stipule que les ciments contenant des armatures métalliques doivent contenir au maximum 0,40% d'ions chlorures rapportés au poids du ciment pour limiter la corrosion [Norme NF EN 206-1, 2001].

1.2.2. Chlorures fixés

Les chlorures fixés par la matrice cimentaire sont importants pour l'étude de la durée de vie d'un ouvrage pour trois raisons [Yuana et al., 2009] :

- ils diminuent la concentration en ions chlorures à proximité de l'armature métallique réduisant ainsi sa probabilité de corrosion,
- ils réduisent la diffusion, retardant ainsi la pénétration des ions chlorures,
- ils forment des sels de Friedel qui réduisent la porosité et ralentissent le transport des ions dans la matrice.

La fixation des ions chlorures dépend de différents facteurs :

- de la teneur en C_3A et C_4AF du ciment. En effet, divers auteurs ont montré que plus la teneur en C_3A était élevée plus les ions chlorures étaient fixés [Delagrave et al., 1997 ; Rasheeduzzafar, 1992 ; Ehtesham Hussain et al., 1994 ; Suryavanshi et al., 1995]. Ce résultat est dû à la réaction entre les ions chlorures et les C_3A ou C_4AF. Glass et al. (2000) ont élaboré un modèle adapté de l'isotherme de Langmuir prédisant la quantité d'ions chlorures fixés en fonction de la concentration en chlorures libres et de la teneur en C_3A (Figure 1-12) [Glass et Buenfeld, 2000].

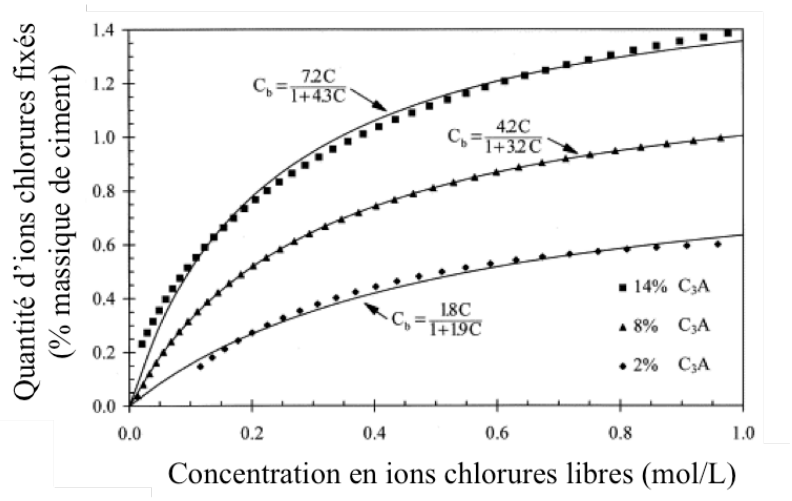

Figure 1-12. Fixation des ions chlorures en fonction de la concentration en ions chlorures libres [Glass et Buenfeld, 2000]

- de la teneur en C_3S et C_2S. Les ions chlorures se fixent physiquement sur les C-S-H résultant de l'hydratation des C_3S et C_2S. Cette fixation dépend de la teneur en C-S-H [Tang et Nilson, 1993] et du rapport Ca/Si [Beaudoin et al, 1990].
- de la teneur en SO_3 et ions sulfates. Aux concentrations basses en ions chlorures, les ions sulfates réagissent avec les C_3A et C_4AF pour former de l'ettringite et de l'AFt. Lorsque la concentration augmente l'AFt se transforme en sel de Kuzel ($3CaO.Al_2O_3.½CaSO_4.½CaCl_2.11H_2O$), puis en sel de Friedel à concentration élevée [Zibara, 2001].
- de la concentration en ions hydroxyles. En général plus la concentration en ions hydroxyles est élevée, moins les ions chlorures sont fixés [Sandberg et Larsson, 1993].
- du cation associé à l'ion chlorure. La nature du cation influerait sur la solubilité des chloroaluminates de calcium hydratés et sur l'accessibilité des ions chlorures aux sites d'adsorption [Delagrave et al., 1997].
- de la température. Certains auteurs ont montré que le taux de chlorures fixés diminue lorsque la température augmente [Larsson, 1995 ; Roberts, 1962]. Cependant, Zibara (2001) a montré que cet effet dépend de la concentration en ions chlorures. A faibles concentrations (0,1 et 1 mol/L) l'augmentation de la température réduit la fixation des ions chlorures, tandis qu'à des concentrations élevées (3 mol/L) une élévation de la température favorise la fixation des ions chlorures [Zibara, 2001].
- de la carbonatation de la matrice cimentaire. Elle décompose les C-S-H et réduit la porosité totale entraînant la diminution de la fixation des ions chlorures sur les C-S-H.

Lors de la carbonatation les sels de Friedel libèrent des ions chlorures dans la phase liquide des pores augmentant ainsi les risques de corrosion [Suryavanshi et Narayanswamy, 1996].

2. Dégradation de la matrice cimentaire

La matrice cimentaire peut être endommagée sous l'action de diverses espèces chimiques (sulfates, dioxyde de carbone, chlorures), entraînant des pertes de matière au niveau de la matrice et conduisant à l'exposition des armatures à l'environnement. Ces espèces agressives peuvent pénétrer dans la matrice cimentaire par des processus de diffusion gazeuse et ionique, d'absorption ou de convection.

2.1. Transport dans la matrice cimentaire [Basheer et al., 2001 ; Richardson, 2002]

2.1.1. Diffusion gazeuse

La diffusion est un processus au cours duquel la matière est transportée d'une partie du système à une autre par différence de concentration. Le mécanisme de ce transport est basé sur un mouvement aléatoire des molécules sur de courtes distances. Ces molécules subissent des collisions avec les molécules du matériau traversé tout au long de la diffusion. La première loi de Fick [Fick, 1855] décrit ce phénomène :

$$J = -D\,\frac{dc}{dx} \tag{1.19}$$

avec J = flux de matière (g/m^2s), D = coefficient de diffusion (m^2/s), $\frac{dc}{dx}$ = gradient de concentration (g/m^4), x = distance (m).

2.1.2. Diffusion ionique

Pour des états non-stationnaires, où la concentration (c) en un point x varie avec le temps (t), la seconde loi de Fick est utilisée [Fick, 1855]. La variation dans le temps du gradient de concentration entraîne une diminution du flux de matière :

$$\frac{dc}{dt} = D\frac{d^2c}{dx^2} \tag{1.20}$$

avec c = concentration de l'espèce ($mole/m^3$), t = temps d'exposition (s), D = coefficient de diffusion (m^2/s), x = distance (m).

D est fonction de la température et de la concentration du milieu. Lorsque D est constant, en appliquant les conditions aux limites, une solution de l'équation (1.20) est donnée par l'équation :

$$\frac{C_x}{C_0} = 1 - \mathrm{erf}\frac{x}{2(Dt)^{0,5}} \tag{1.21}$$

avec C_x = concentration de l'espèce à la distance x (mole/m^3), C_0 = concentration de l'espèce à la surface, *erf* = fonction erreur, x = distance (m), D = coefficient de diffusion (m^2/s), t = temps d'exposition (s).

2.1.3. Absorption

L'absorption est le transport d'un liquide tel que l'eau dans un solide poreux par capillarité. L'absorption est reliée à la structure poreuse du matériau mais pas à sa perméabilité qui rend compte de l'aptitude d'un matériau à laisser circuler des fluides au sein de son espace poreux [Comité français de mécanique des roches, 2004]. La montée capillaire est définie par l'équation de Washburn (1921) [Wasburn, 1921], cependant pour les matériaux cimentaires, la relation suivante d'écrivant la sorptivité est utilisée :

$$\frac{V}{A} = St^{0,5} \tag{1.22}$$

avec V = volume du matériau (mm^3), A = aire de l'échantillon en contact avec le liquide (mm^2), S = sorptivité (mm/min^{0,5}), t = temps (min).

2.1.4. Convection

Ce processus de transport est associé à la perméabilité. La loi de Darcy [Darcy, 1856] permet de relier la perte de charge (Δh) associée au flux de matière (Q) traversant un matériau :

$$\frac{Q}{A} = -K\frac{\Delta h}{L} \tag{1.23}$$

avec Q = flux de matière (m^3/s), A = surface traversée par le flux (m^2), K = coefficient de perméabilité (m/s), Δh = perte de charge de l'échantillon (m), L = épaisseur de l'échantillon (m).

2.2. Dégradation de la matrice cimentaire par attaques sulfatiques

2.2.1. Généralités [Skalny et al., 2002]

Les ions sulfates peuvent aussi être à l'origine de dommages dans les bétons. Ils peuvent provenir de sources internes (ciment, agrégats, eau ou additifs) et externes (eaux souterraines, eau de mer, sols, déchets industriels solides et liquides, engrais ou atmosphère marine ou industrielle). Les principales sources de sulfates sont les sulfates de calcium, magnésium, sodium, potassium présents dans les sols ou dissous dans les eaux souterraines.

Les sulfates de calcium et de magnésium réagissent avec la portlandite pour former respectivement de l'hydroxyde de sodium NaOH et de la brucite $Mg(OH)_2$ (Eq. 1.24, Eq. 1.25). L'autre produit formé lors de la réaction est le gypse (Eq. 1.24, 1.25). Une fois obtenu, il réagira avec les aluminates de calcium pour produire de l'ettringite (Eq. 1.26) pouvant être expansive :

$$Ca(OH)_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O = CaSO_4.2H_2O + 2NaOH \quad (1.24)$$

$$Ca(OH)_2 + MgSO_4 + 2H_2O = CaSO_4.2H_2O + Mg(OH)_2 \quad (1.25)$$

$$C_3A + 3C\bar{S}H_2 + 26H = C_6A\bar{S}_3H_{32} \quad (1.26)$$

Les ions magnésiens (Mg^{2+}) peuvent substituer les ions calcium (Ca^{2+}) présents dans les C-S-H entraînant la formation de silicates de magnésium hydratés (M-S-H) :

$$C-S-H + Mg^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O = CaSO_4.2H_2O + M-S-H \quad (1.27)$$

La dégradation des C-S-H en présence de sulfates de magnésium est plus rapide et plus sévère que les autres composés sulfatés. Ce phénomène est dû à la faible solubilité de l'hydroxyde de magnésium et du faible pH de la solution en équilibre avec cette phase. A température ambiante, la solubilité de l'hydroxyde de magnésium est de 0,01 g/L et le pH de la solution en équilibre est de 10,5. Ces paramètres sont trop faibles pour permettre de maintenir la stabilité des C-S-H.

2.2.2. Ettringites

Selon le processus de formation, trois principaux types d'ettringites sont distingués :

- l'ettringite primaire, formée lors de l'hydratation des aluminates de calcium en présence de gypse.

- l'ettringite secondaire, formée grâce à un apport d'ions sulfates provenant soit du milieu extérieur, soit d'un excès d'ions sulfates présents dans le ciment. Ce sont ces ettringites secondaires qui sont la cause des phénomènes d'expansion, responsables de la désintégration du béton et de l'exposition des armatures métalliques au milieu extérieur.

- l'ettringite différée, formée suite à une élévation de la température du matériau, au-dessus de 70 °C, durant son vieillissement.

2.3. Voies de lutte contre la corrosion

2.3.1. Inhibiteurs chimiques de corrosion des armatures métalliques

Une voie de lutte contre la corrosion est l'utilisation d'inhibiteurs chimiques. Ce sont des composés organiques (nitrite de sodium, benzoate de sodium, monofluorophosphate de sodium, etc.) qui sont classés en trois catégories selon leurs mécanismes de fonctionnement [Hansson et al., 1998] :

- inhibiteur cathodique,
- inhibiteur anodique,
- inhibiteur obstruant les pores.

2.3.2. Matéraux pouzzolaniques

2.3.2.1. Généralités

Une autre voie de lutte contre la corrosion est l'utilisation de matériaux pouzzolaniques [Fajardo et al., 2009 ; Núñez-Jaquez et al., 2012 ; Ganesan et al., 2007]. Ce sont des composés silico-alumineux qui, finement broyés réagissent en présence d'humidité avec l'hydroxyde de calcium produit lors de l'hydratation du ciment [Taylor, 1997], selon les réactions suivantes :

$$\mathrm{xCH + yS + zH = C_x - S_y - H_{x+z}} \quad (1.28)$$

$$\mathrm{xCH + yA + zH = C_x - A_y - H_{x+z}} \quad (1.29)$$

$$\mathrm{xCH + yS + wA + zH = C_x - A_w - S_y - H_{x+z}} \quad (1.30)$$

avec $CH = Ca(OH)_2$; $S = SiO_2$; $H = H_2O$; $A = Al_2O_3$.

Les produits formés lors de ces réactions sont généralement de même nature chimique que ceux produits lors de l'hydratation du ciment, d'où l'intérêt de ces matériaux.

Ces composés pouzzolaniques peuvent provenir de végétaux, minéraux ou sous-produits industriels. Malhotra et Metha (1996) ont classé en trois catégories les bénéfices dérivant de l'utilisation de ces composés pouzzolaniques [Malhotra et Metha, 1996]:

- bénéfices mécaniques et physico-chimiques : l'incorporation de composés pouzzolaniques lors de la fabrication du béton augmente l'ouvrabilité du béton et réduit la demande en eau, excepté lorsqu'il s'agit de composés pouzzolaniques de surface spécifique élevée. Ils améliorent les résistances mécaniques, l'imperméabilité, la résistance aux agents agressifs ainsi que la résistance aux craquages thermiques.
- bénéfices économiques : le ciment Portland est le plus cher des matériaux constituant le béton. Le remplacement de 20 à 60% en masse du ciment par des matériaux pouzzolaniques, dont l'utilisation requiert peu ou pas d'énergie, engendre une diminution des coûts de fabrication.
- bénéfices écologiques : la fabrication d'une tonne de ciment produit une tonne de dioxyde de carbone, responsable du réchauffement climatique. L'utilisation de composés pouzzolaniques, diminuant la teneur en ciment dans le béton, réduirait la quantité de gaz à effet de serre rejetée dans la nature et contribuerait au développement durable.

Du fait de l'intérêt grandissant pour ces composés pouzzolaniques, de nombreuses études ont été menées afin d'expliquer les phénomènes liés à leur ajout dans le ciment [Mouli et Khelafi, 2008 ; Kroehong et al., 2011 ; Mirza et al., 2009 ; Villar-cocina et al., 2008 ; Chandrasekhar et al., 2006 ; Morales et al., 2009 ; Ganesan et al., 2007 ; Frias et al., 2011 ; Sanchez de Rojas et al., 1996]. Ces travaux ont permis d'évaluer l'activité pouzzolanique de ces composés, c'est-à-dire leur capacité à produire, en présence d'hydroxyde de calcium et d'humidité, des composés ayant des propriétés cimentaires ou encore leur capacité en présence d'eau de fixer la chaux [Abdo, 2008].

Plusieurs méthodes permettent de quantifier cette activité. Elles sont classées en méthodes directes et indirectes [Donatello, 2010].

Les méthodes directes permettent de déterminer la quantité d'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ présent dans la matrice cimentaire par thermogravimétrie ou dosages colorimétriques des ions calcium [Norme NF EN 196-5, 2013]. La réaction pouzzolanique consommant de la portlandite, cette quantité varie avec la teneur en remplacement et le temps (Figure 1-13).

Les méthodes indirectes consistent à suivre l'évolution, en fonction du temps, d'un paramètre physique tel la résistance à la compression ou la conductivité ionique.

Le « Pozzolanic Activity Index » ou indice d'activité pouzzolanique (IAP) est calculé à partir des résistances à la compression à différents âges par l'équation suivante :

$$\text{Indice d'activité pouzzolanique (IAP)} = \left(\frac{A}{B}\right) \times 100 \qquad (1.31)$$

avec A = résistance à la compression du mortier pouzzolanique et B = résistance à la compression du mortier de contrôle.

La valeur de l'IAP doit être supérieure à 75%, à 7 et 28 jours, conformément à la norme ASTM C 618 [Norme ASTM C 618, 2008].

L'évaluation de l'activité pouzzolanique est essentielle pour considérer et utiliser un composé en tant que matériau pouzzolanique.

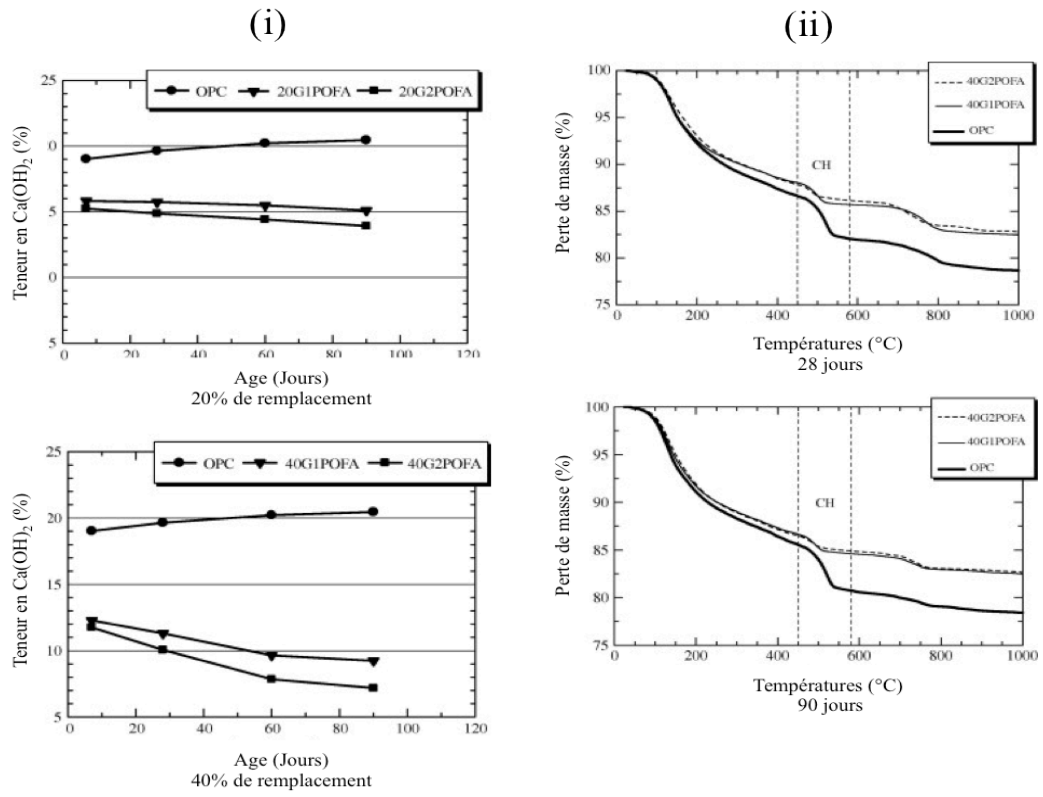

Figure 1-13. (i) Quantité de Portlandite et (ii) analyse thermogravimétrique de pâtes de ciment contenant des cendres de résidus d'huile de palme [Kroehong et al., 2011]

2.3.2.2. Origine des matériaux pouzzolaniques

Les matériaux pouzzolaniques reportés dans la littérature peuvent être d'origine naturelle ou industrielle [Agarwal, 2006 ; Shannag, 2000 ; Uzal et al., 2010 ; Malhotra et Metha, 1996 ; Cordeiro et al., 2009]. Le terme générique pouzzolane désigne une roche issue de l'activité volcanique. Durant l'éruption volcanique, des quantités importantes de lave composée principalement d'aluminosilicates sont éjectées dans l'atmosphère. Cette lave est refroidie rapidement en formant une phase plus ou moins cristallisée. La pouzzolane artificielle est un matériau obtenu par traitement thermique. Le métakaolin ($Al_2O_3.2SiO_2$) en est un exemple, il est le résultat de la calcination du kaolin ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$) entre 600 et 900°C [Malhotra et Metha, 1996].

De même, des sous-produits de l'agriculture ou de l'industrie agroalimentaire sont susceptibles d'être utilisés en tant que remplacements pouzzolaniques. Généralement ces produits sont valorisés comme combustibles verts pour produire entre 500 et 1000°C de l'énergie par calcination. Les cendres résultantes sont additionnées au ciment ou utilisées comme fertilisants ou agrégats fins dans des matériaux cimentaires [Ganesan et al., 2007 ; Sales et Lima, 2010 ; Khan et al., 2012].

La composition chimique des pouzzolanes et des cendres varie selon leur nature et leur lieu d'origine (Tableau 1-4). Elles sont principalement composées de silice (SiO_2), d'alumine (Al_2O_3), d'oxyde ferrique (Fe_2O_3) et de chaux (CaO) pour les pouzzolanes, de silice et d'alumine pour les métakaolins. D'autres composés sont présents en plus faible proportion, c'est le cas de la magnésie (MgO), du trioxyde de soufre (SO_3), de l'oxyde de sodium (Na_2O) et de l'oxyde de potassium (Na_2O) [Malhorra et Mehta, 1996].

	Nature	Lieu d'origine	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Paramètres de calcination	Perte au feu	Références
	Pouzzolane naturelle	Algérie	46.4	17.5	9.69	9.9	-	5.34	Mouli et al., 2008
	Pouzzolane naturelle	Turquie	65.3	2.82	12.48	0.41	-	9.8	Colak, 2003
	Pouzzolane naturelle	Jordanie	40.8	12.8	10.5	11.8	-	9.3	Shannag, 2000
	Métakaolin	-	53.2	43.9	0.38	0.02	-	0.5	Poon et al., 2001
Cendres de	Balles de riz	Uruguay	87.2	0.15	0.16	0.55	Température non controlé	6.55	Rodriguez de Sensale, 2010
	Balles de riz	Inde	93.2	0.4	0.1	1.1	650°C	3.7	Chindaprasirt et Rukzon, 2008
	Balles de riz	-	87.2	0.15	0.16	0.55	-	8.55	Zhang et al., 1996
	Feuilles de canne à sucre	-	70.2	1.93	2.09	12.2	800-1000°C	1.81	Morales et al., 2009
	Bagasse	Inde	64.15	9.05	5.52	8.14	Pré-calciné - 650°C 1 heure	4.9	Ganesan et al., 2007
	Bagasse	Brésil	78.34	8.55	3.61	2.15	700-900°C	0.42	Cordeiro et al.., 2008
	Déchets d'huile de palme	Thaïlande	57.7	4.56	3.3	6.55	700-1000°C	10.5	Tangchirapat et al., 2007
	Paille de blé	Jordanie	50.7	0.48	0	10.6	650°C 20 heures	10	Al-akhras et al., 2002
	Epi de maïs	Afrique	66.38	7.48	4.44	11.57	650°C 8 heures	-	Binci et al., 2009
	Feuilles de bambou	-	75.9	4.13	1.22	7.47	600° 2 heures	-	Dwivedi et al., 2006
	Feuilles de bambou	Brésil	80.4	1.22	0.71	5.06	600°C 2 heures	8.04	Villar-Cocina et al., 2011

Tableau 1-4. Composition chimique de quelques composés pouzzolaniques en fonction du lieu d'origine

De nombreux auteurs ont déterminé les températures optimales de calcination de différents précurseurs végétaux. Elles sont majoritairement comprises entre 600 et 700°C, des cendres d'origine industrielle peuvent aussi être utilisées, leurs températures de calcination oscillent entre 700 et 1000°C (Tableau 1-4).

La température de calcination des précurseurs influence la future activité pouzzolanique des composés [Sabir et al., 2001]. De même, les paramètres tels que la rampe de température, la durée de calcination et les conditions de refroidissement affectent la transformation du kaolin en métakaolin [Ilic et al., 2010] et l'obtention de cendres réactives [Shen et al., 2011 ; Chandrasekhar et al., 2006 ; Cordeiro et al., 2009].

Les cendres, élaborées à des températures supérieures à 800°C ou obtenues suite à une calcination dont la température n'est pas contrôlée, présentent généralement une faible activité pouzzolanique en raison de la présence d'imbrûlés et de silice cristallisée (Figure 1-14) [Cordeiro et al., 2009 ; Aguila et Sosa, 2008].

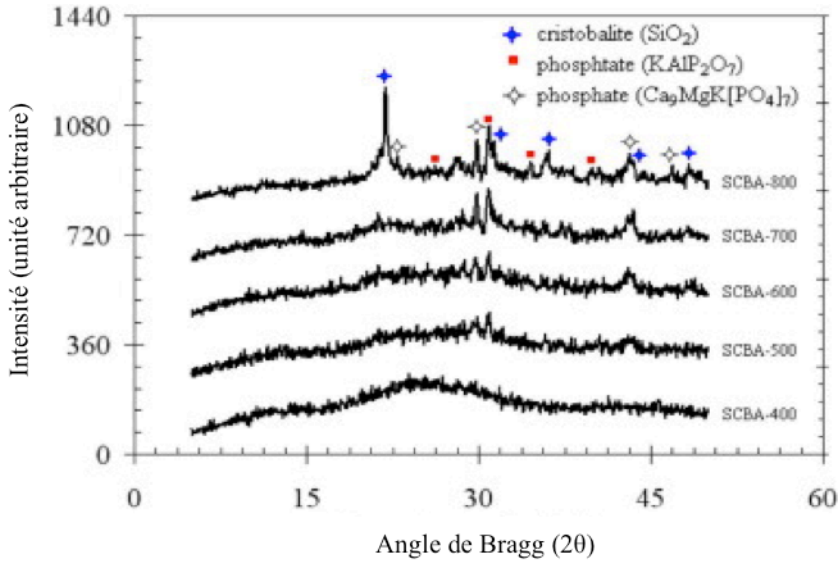

Figure 1-14. Diffractogrammes de cendres de bagasse calcinée à différentes températures [Cordeiro et al., 2009]

La réaction pouzzolanique est une réaction qui se déroule à la surface des particules. C'est un phénomène de surface qui est influencé par la surface spécifique des matériaux mis en jeux. Cependant, une surface spécifique élevée n'est pas garante d'une activité pouzzolanique élevée. Si la taille des particules est supérieure à 45 microns, la réaction pouzzolanique est limitée à la surface macroscopique de la particule [Paya et al., 2010]. Cordeiro et al. (2004) ont montré que l'augmentation de la durée de broyage augmentait l'activité pouzzolanique des cendres de bagasse de canne à sucre [Cordeiro et al., 2004].

2.3.2.3. Rôle des matériaux pouzzolaniques

a) Propriétés physico-chimiques et mécaniques

Généralement, la chaleur d'hydratation dégagée par un ciment contenant des composés pouzzolaniques est inférieure à celle d'un ciment Portland lors de l'hydratation des C_3S [Mostafa et al, 2005]. Ce taux d'hydratation dépend de trois paramètres : l'hydratation des C_3S, C_3A et de la réaction pouzzolanique [Hewlet, 1998].

Feng et al., 2004 ont observé une augmentation de la chaleur d'hydratation d'un ciment mélangé à 30% en masse de cendres de balles de riz (Figure 1-15) [Feng et al., 2004]. Cette augmentation s'explique par l'accélération de l'hydratation des C_3S, attribuée à la forte surface spécifique des grains de cendres.

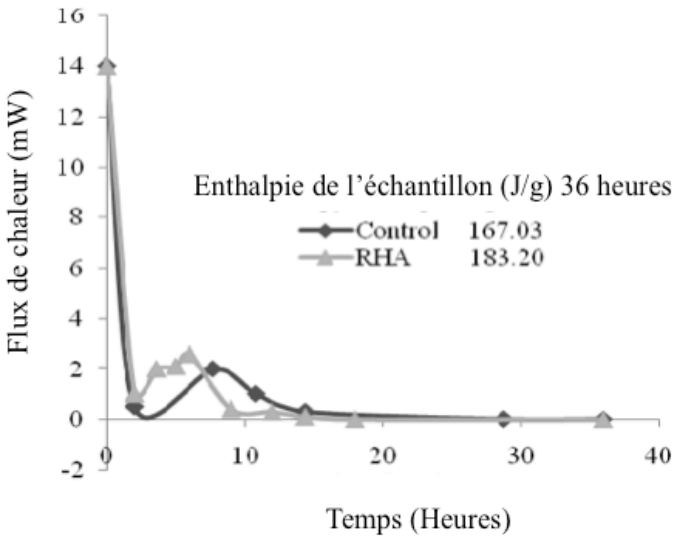

Figure 1-15. Evolution du flux de chaleur d'un ciment contenant 30% en masse de cendres de balles de riz [Feng et al., 2004]

L'introduction de matériaux pouzzolaniques dans le ciment peut améliorer la résistance à la compression des matériaux cimentaires [Malhotra et Metha, 1996]. Cependant, cette évolution de la résistance à la compression est liée à la teneur en composés pouzzolaniques dans le ciment, celle-ci allant jusqu'à 20% massique de remplacement pour des pouzzolanes naturelles [Mouli et Khelafi, 2008] (Figure 1-16).

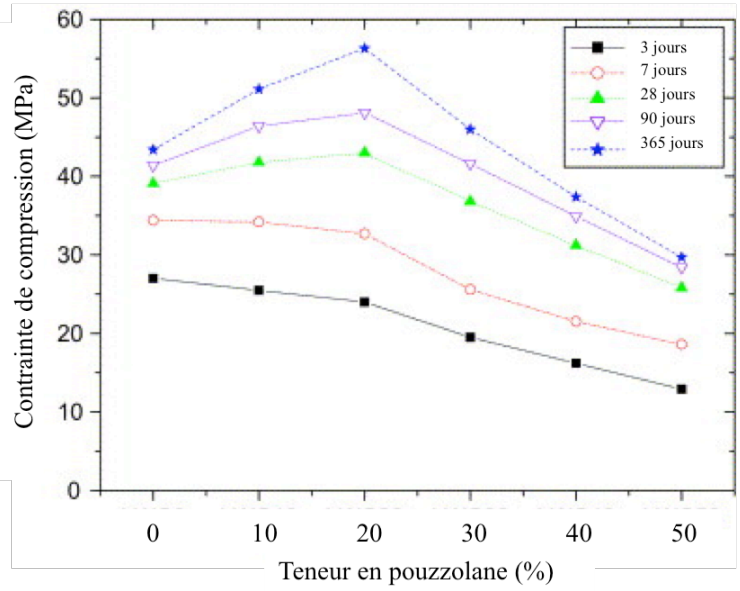

Figure 1-16. Evolution de la contrainte de compression en fonction de la teneur en pouzzolane naturelle [Mouli et Khelafi, 2008]

A partir de 35 % en masse de remplacement, la résistance à la compression d'un mortier contenant des pouzzolanes est inférieure à celle d'un mortier n'en contenant pas [Turanli et al., 2005]. Pekmezci et Akyuz (2004) ainsi que Shannag et Yeginobali (1995) ont mené des études afin de déterminer la teneur optimale de remplacement en pouzzolane naturelle afin d'obtenir une résistance à la compression maximale ; ces auteurs obtiennent respectivement 28 et 25% en masse de remplacement [Pekmezci et Akyuz, 2004 ; Sahnnag et Yeginobali, 1995]. Pour des matériaux cimentaires contenant des métakaolins, cette teneur est de 20% [Wild et al., 1996 ; Sadr Momtazi et al., 2007].

Pour des composés pouzzolaniques provenant d'agro-ressources, le pourcentage de remplacement optimal est compris entre 10 et 20% en masse [Ganesan et al., 2007 ; Oliveira et al., 2010]. Ce dernier dépend de la taille des particules [Jaturapitakkul et al. 2007], de la surface spécifique [Cavdar et Yetgin, 2009] et de la perte au feu [Chusilp et al., 2009]. Cependant pour des teneurs comprises entre 5 et 15% en masse, il a été constaté une amélioration de la résistance à la compression comparée à un matériau constitué de ciment Portland [Targan et al., 2003 ; Shannag, 2000].

b) Durabilité et perméabilité [Malhotra et Metha, 1996 ; Richardson, 2002]

La durabilité est la capacité des constructions à conserver leurs propriétés au cours du temps. Des facteurs extérieurs comme la température, l'exposition à des agents agressifs ou climatiques peuvent être responsables de la détérioration d'une infrastructure. Des facteurs internes liés au choix des matériaux ou à leur compatibilité peuvent s'ils sont inappropriés être aussi responsables de cette détérioration. La perméabilité est un paramètre influençant la durabilité. Un matériau cimentaire perméable est vulnérable aux attaques extérieures.

De nombreuses infrastructures sont construites en milieu marin, d'autres sont exposées à des climats tropicaux. L'utilisation des composés pouzzolaniques peut améliorer la durabilité de ces constructions. La connaissance précise de leurs effets est essentielle pour une utilisation optimale de ces matériaux pouzzolaniques.

La perméabilité est fortement liée à la durabilité. Elle fait intervenir le transport des liquides et des gaz dans le matériau cimentaire. Une perméabilité faible favorise la résistance aux agents chimiques. Le rapport eau/ciment (E/C) est un paramètre à maîtriser pour obtenir une faible perméabilité. Au-delà d'un ratio de 0,6, la perméabilité augmente de façon exponentielle (Figure 1-17).

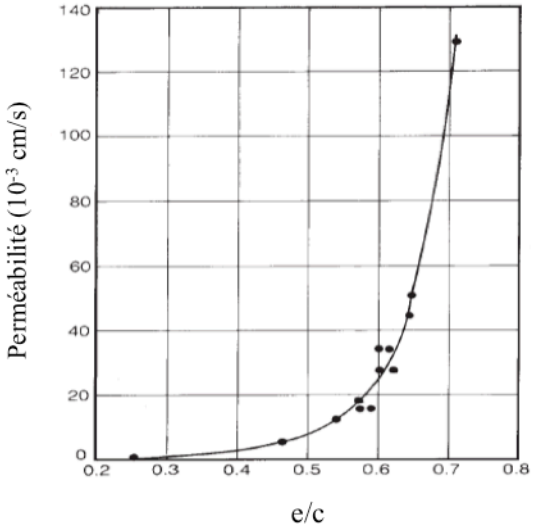

Figure 1-17. Influence du rapport eau/ciment sur la perméabilité [Bennison, 1987]

En utilisant des matériaux pouzzolaniques, il est possible de réduire la perméabilité à l'eau [Metha, 1987 ; Lopez et Castro, 2010 ; Adesanya et Raheem, 2010]. Chindaprasirt et al. (2007) ont montré que la perméabilité à l'eau de bétons contenant des cendres de déchets d'huile de palme (GPOA) et des cendres d'écorce de balle de riz (GRBA) dépendait du taux de remplacement du ciment et du vieillissement. En général, la perméabilité à l'eau du béton diminue avec le vieillissement (Tableau 1-5) [Chindaprasirt et al., 2007].

Tableau 1-5. Coefficient de perméabilité à l'eau de bétons contenant des cendres d'écorce de balles de riz et des cendres de déchets d'huile de palme

Perméabilité à l'eau × 10^{-12} (m/s)		
	28 jours	**90 jours**
OPC	2.89	2.05
GPOA20	0.59	0.25
GPOA40	0.41	0.26
GPOA55	3.3	2.38
GRBA20	0.9	0.42
GRBA40	1.74	1.33
GRBA55	5.48	4.02

c) Accessibilité des ions sulfates et chlorures

L'usage de matériaux pouzzolaniques conduit à l'amélioration de la résistance à la pénétration des ions sulfates et chlorures [Chindaprasirt et al., 2008 ; Papadakis, 2000 ; Jaturapitakkul et

al., 2007]. En effet, la réaction pouzzolanique qui consomme l'hydroxyde de calcium pour former des C-S-H, remplit les pores capillaires et réduit ainsi la perméabilité de la matrice cimentaire. La résistance aux ions sulfates et chlorures varie selon le type de ciment, la teneur et le type de composés pouzzolaniques, le rapport eau/ciment, les conditions de vieillissement et de calcination de ces composés [Jaturapitakkul et al., 2007 ; Binci et al., 2009 ; Biricik et al., 2000 ; Khatib et Wild, 1998 ; Rodriguez-Camacho et Uribe-Afif, 2002 ; Chindaprasirt et al., 2007-2008 ; Rodriguez de Sensale et al., 2010]. Turanli et al. (2005) ont montré que des mortiers ayant une teneur élevée en pouzzolanes (55% en masse) sont moins exposés aux attaques sulfatiques (Figure 1-18) [Turanli et al. 2005]. Ganessan et al. (2007) ont montré que le coefficient de diffusion des ions chlorures diminue avec le pourcentage de remplacement en cendres de bagasse jusqu'à une teneur de 25 % massique (Figure 1-19) [Ganesan et al., 2007].

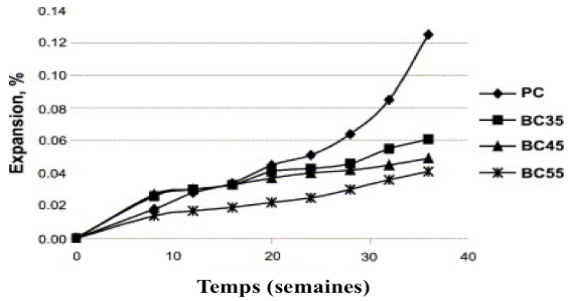

Figure 1-18. Expansion de mortiers contenant des pouzzolanes [Turanli et al. 2005]

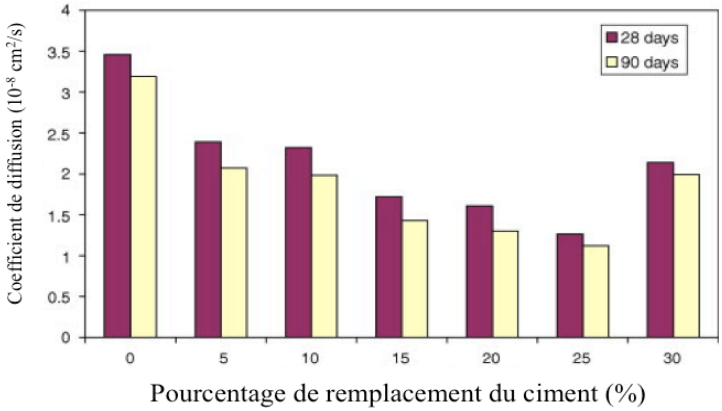

Figure 1-19. Coefficient de diffusion des ions chlorures de mortiers contenant des cendres de bagasse [Ganesan et al., 2007]

3. Conclusions intermédiaires

La corrosion est un phénomène électrochimique impliquant un transfert d'électrons de l'armature métallique vers la solution de la matrice cimentaire. Elle peut être causée par une exposition du béton à des agents agressifs tels que les ions chlorures ou le dioxyde de carbone, qui détériorent le film protecteur du métal. Les ions sulfates, eux aussi, dégradent la matrice cimentaire ; ils réagissent avec les produits d'hydratation du ciment pour former des composés qui fragilisent la matrice cimentaire. Afin de lutter contre la corrosion, les matériaux pouzzolaniques sont efficaces car ils permettent d'améliorer les propriétés physico-chimiques de la matrice cimentaire, limitant ainsi la pénétration des agents agressifs en son sein. La perméabilité est un paramètre dont il faut tenir compte pour juger de la durabilité des infrastructures car lorsqu'elle est faible, elle favorise la résistance chimique de la matrice cimentaire vis-à-vis des agents agressifs. Un rapport eau/ciment inférieur à 0,6 permet de réduire la perméabilité des matériaux cimentaires. Aussi, ce rapport devra être compris entre 0,42 et 0,60 en tenant compte des conclusions intermédiaires de la partie I (paragraphe 3).

III. Composites fibres végétales/matrice cimentaire

Une autre forme de valorisation de la ressource naturelle végétale est l'utilisation des sous-produits de l'agriculture ou de l'industrie agroalimentaire existant sous forme de fibres. Ces fibres incorporées dans la matrice cimentaire modifient ses propriétés mécaniques [Surendra et Chengsheng, 1991; Savastano et al. 2005], physico-chimiques [Bilba et al., 2003 ; Claramunt et al., 2011 ; Almeida et al. 2013] et thermiques [Onesippe et al., 2010 ; Khedari et al., 2001 ; Asasutjarit et al., 2007].

1. Structure et composition des fibres végétales

Les fibres végétales sont des matériaux naturels. Elles peuvent être collectées sur différentes parties de la plante (Tableau 1-6).

Tableau 1-6. Origine des fibres végétales naturelles [Baley, 2013]

Origines	Exemples
Feuilles, troncs	Sisal, bagasse, bambou
Fruits	Coton, noix de coco
Tiges	Chanvre

Les fibres sont généralement classées en deux catégories, les macro-fibres et les micro-fibres. Les macro-fibres ont une longueur comprise entre 10 et 60 mm et un diamètre compris entre 0,1 et 1 mm. Tandis que les micro-fibres ont une longueur inférieure à 10 mm et un diamètre compris entre 10 et 30 μm [Brandt, 2009].

Les fibres sont principalement constituées :

- de cellulose (Figure 1-20), un polymère constitué de n unités de D-glucose ($C_6H_{11}O_5$) liées entre elles par des liaisons β (1-4) [Nevell et Zeronian, 1985]. Les groupements hydroxyles présents dans la molécule permettent de former des liaisons hydrogène inter et intra-moléculaires. Dans la plante, la cellulose peut être cristallisée, elle est alors présente sous forme de fibres de faible diamètre (15 à 30 μm) appelées microfibrilles [John et Thomas, 2008]. Elle fournit à la plante la majeure partie de sa résistance mécanique [Newman et al., 1994].

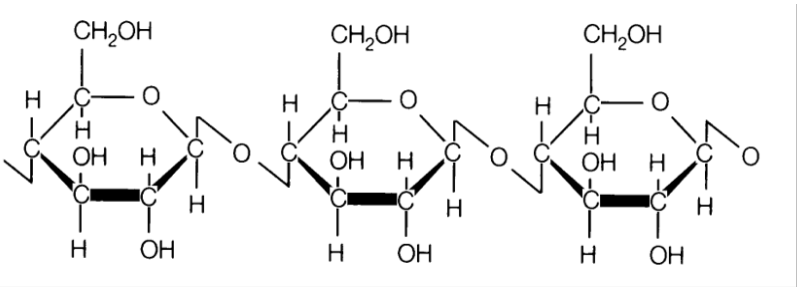

Figure 1-20. Unité de répétition de la cellulose

- d'hémicelluloses constituées de différents sucres tels que le glucose, le xylose, le mannose, le galactose, l'arabinose et l'acide uronique [Bildlack et al., 1992 ; Pérez et al., 2002]. Contrairement à la cellulose, ce composé ne se retrouve pas sous forme de microfibrilles mais il se fixe à la cellulose et la lignine par des liaisons hydrogène [Pasangulapati et al., 2012]. Les hémicelluloses (Figure 1-21) sont facilement hydrolysables par des acides [Pasangulapati et al., 2012]. Les unités de répétition des hemicelluloses sont généralement en nombre inférieur à celles de la cellulose ($50 < n < 300$).

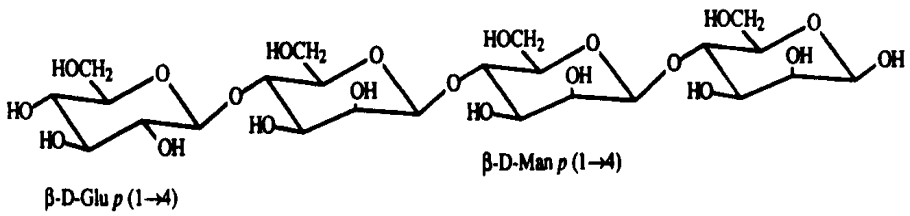

Figure 1-21. Exemple d'unité de répétition d'une hémicellulose [Jeffries, 1994]

- de lignine, polymère polyphénolique formé à partir de monomères d'alcools coumarylique, synapilique et conifér ylique (Figure 1-22). La lignine est amorphe et hydrophobe, elle n'est pas hydrolysable par des acides. Elle confère sa rigidité à la plante [John et Thomas, 2008].

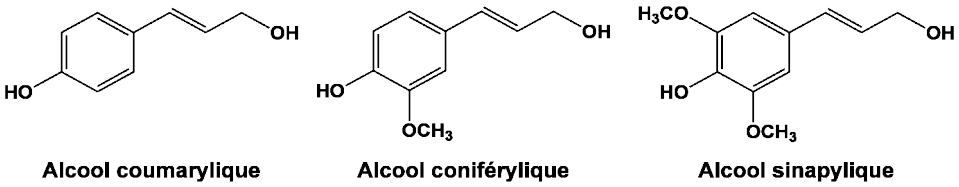

Figure 1-22. Monomères précurseurs de la lignine [Jeffries, 1994]

- de pectines et de cires, groupe complexe d'hétéro-polysaccharides constitués principalement d'unités d'acide galacturonique liées par des liaisons glycosidiques α-(1→4) [Walter et Taylor, 1991]. Les pectines sont présentes dans la paroi cellulaire primaire et la lamelle moyenne des plantes, elles sont souvent associées à d'autres composants de la paroi cellulaire tels que la cellulose, l'hémicellulose et la lignine [Stephen et al., 2006]. Les cires sont constituées de différents types d'alcools qui sont insolubles dans l'eau et les acides.

La cellulose, les hémicelluloses et la lignine sont les trois constituants principaux de la matière végétale. Elles représentent respectivement 40-60, 20-40 et 10-25% en masse de la matière végétale [McKendry, 2002 ; Pérez et al., 2002]. La composition des fibres végétales varie selon leur origine botanique, entraînant ainsi la variation de leurs propriétés physico-chimiques [Pacheco-Torgal et Jalali, 2011] (Tableaux 1-7 et 1-8).

Tableau 1-7. Composition botanique de quelques fibres végétales [Pacheco-Torgal et Jalali, 2011]

Fibres	Lignine (% massique*)	Cellulose (% massique*)	Hemicellulose (% massique*)	Matières extractibles	Cendres (% massique*)

				(% massique*)	
Bagasse	21,8	41,7	28	4	3,5
Feuilles de bananier	24,84	25,65	17,04	9,84	7,02
Tronc de bananier	15,07	31,48	14,98	4,46	8,65
Coir	46,48	21,46	12,36	8,77	1,05
Eucalyptus	25,4	41,57	32,56	8,2	0,22
Sisal	11	73,11	13,33	1,33	0,33
Bamboo	25,07	38,9	26,1	3,8	1,8

* % massique par rapport à la masse de matière sèche

Tableau 1-8. Propriétés physico-chimiques de quelques fibres végétales [Pacheco-Torgal et Jalali, 2011]

Propriétés	Masse volumique (kg/m^3)	Absorption d'eau (%)	Résistance à la traction (MPa)	Module d'Young (GPa)
Sisal	1370	110	347–378	15,2
Coco	1177	93,8	95–118	2,8
Bambou	1158	145	73–505	10–40
Bananier	1031	407	384	20–51
Bagasse	1112-1115	70-75	180-290	15-19

La paroi cellulaire de la fibre unitaire végétale est faite de trois couches (Figure 1-23) : la paroi primaire, la paroi secondaire et la lamelle moyenne ou lamelle mitoyenne [Rastogi, 2010].

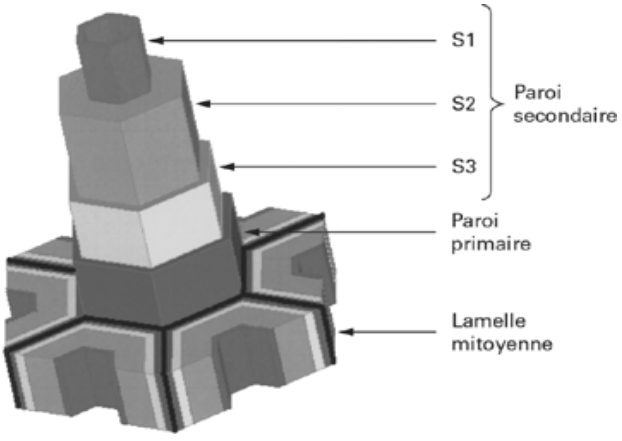

Figure 1-23. Constitution de la paroi cellulaire d'une fibre unitaire végétale [Baley, 2013]

Les parois primaires et secondaires peuvent être comparées à un composite, la matrice étant composée d'hémicelluloses avec peu ou pas de lignine et de pectines, renforcée par des

micro-fibrilles de cellulose. Ces dernières forment avec l'axe de la fibre un angle appelé angle micro-fibrillaire (**Figure 1-24**) [Baley, 2013].

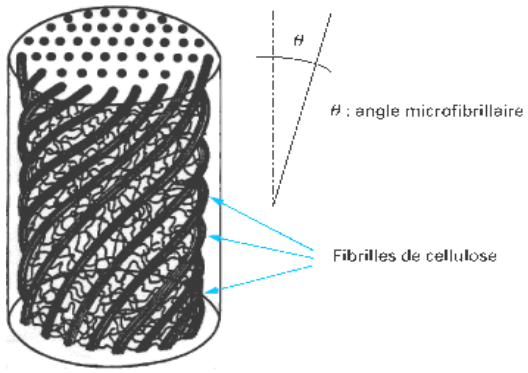

Figure 1-24. Schéma d'une fibre végétale unitaire [Baley, 2013]

La paroi primaire est composée de micro-fibrilles de cellulose (9-25%), d'une matrice d'hemicelluloses (25-50%) et de pectines (10-35%) [Esau, 1977 ; Goodwin et Mercer, 1983 ; Salisbury et Ross, 1992]. Les micro-fibrilles de cellulose s'intègrent dans la matrice de polysaccharides pour former une structure tridimensionnelle extensible [Gunning et Steer, 1996].

La paroi secondaire est composée de micro-fibrilles de cellulose (40-80%), d'hemicelluloses (10-40%) et de lignine (5-25%) [Salisbury et Ross, 1992; Bidlack, 1990]. Elle est divisée en trois sous-couches, S1, S2 et S3 (Figure 1-23). Dans ces sous-couches, les micro-fibrilles de cellulose sont arrangées sous forme de spirale tout le long de l'axe de la cellule. [Beck, 2010].

La lamelle moyenne est constituée principalement de pectine [Niklas, 1992]. Elle joue le rôle de colle, liant les cellules entre elles [Mehrotra et Aggarwal, 2003].

2. Méthodes d'élaboration des composites fibres végétales/ciment

Il existe des méthodes industrielle et de laboratoire pour élaborer des composites fibres végétales/ciment [Balaguru et Shah, 1992 ; Souroushian et Marikunte, 1990 ; Shao et al., 1995].

Le procédé Hatschek est le procédé industriel de fabrication le plus répandu dans le monde, il a été créé à l'origine pour la fabrication de composites amiante/ciment [Bentur et Mindess, 1990] (Figure 1-25). L'amiante étant dangereuse pour la santé, ce procédé a été appliqué à d'autres autres fibres ayant des propriétés physico-mécaniques similaires à celles de l'amiante

[Pye, 1997]. Le principe est basé sur la filtration sous vide d'une suspension diluée de fibres et de ciment sur un tamis de cylindre en rotation. Le composite obtenu est transféré et accumulé dans des presses cylindriques, jusqu'à l'obtention de l'épaisseur désirée. Le composite est ensuite moulé et coupé sous forme de plaques planes ou ondulées [Ikai et al., 2010].

Figure 1-25. Procédé Hatschek [Ikai et al., 2010]

Il existe d'autres procédés de fabrication tels que l'extrusion et l'injection [Yixin et Surendra, 1997 ; Hayakawa et al., 1991 ; Peled et Shah, 2003 ; Chang et al., 2000 ; Bledzki et Faruk, 2004]. Cependant, le procédé Hatschek demeure le plus utilisé en raison de l'excellente homogénéité et la qualité des plaques fibres/ciment produites [Jamshidi et Ramezanianpour, 2011].

En laboratoire, les composites fibres/ciment sont élaborés suivant la méthode « slurry dewatering » inspirée du procédé Hatschek [Savastano et al., 2000]. Une suspension fibres/ciment est filtrée sous vide (60 - 70 kPa) pour éliminer l'excès d'eau, la plaque obtenue est ensuite pressée sous une contrainte de 3,2 ou 6,4 MPa [Tunoli et al., 2009 ; Pereira et al., 2013]. La méthode « slurry dewatering » est la mieux adaptée et la plus utilisée pour l'élaboration de composites fibres végétales/ciment en laboratoire [Savastano et al., 2000 et 2001 ; Bezerra et al., 2006 ; Rabi et al., 2009 ; Tunoli et al., 2009 ; Pereira et al., 2013 ; Marmol et al., 2013 ; Almeida et al., 2013]. Cette méthode permet d'élaborer des composites avec des performances mécaniques meilleures que celles de pâtes de composites élaborés classiquement avec un rapport eau/ciment fixe [Coutts, 1988].

3. Influence de l'ajout de fibres sur les propriétés du matériau composite

3.1. Généralités

Les fibres végétales sont utilisées de longue date dans la construction [Do et Lien, 1995 ; Morrissey et Coutts, 1985 ; Pakatiprapha et Pama, 1983], un regain d'intérêt pour leur utilisation est noté depuis quelques années. Les motivations sont variables en fonction des pays ou régions dans lesquels elles sont utilisées : le développement durable pour les pays industrialisés et développés [Agopayan et al., 2005 ; Arsène et al., 2003], et les considérations économiques pour les pays en voie de développement [Savastano et al., 2001 et 2003 ; Toledo Filho et al., 2003]. Les avantages des fibres végétales sont :

- leur disponibilité. Elles sont une ressource renouvelable dans de nombreux pays [Faruk et al., 2012 ; Baley, 2013 ; De Bureaux, 2011],
- leur faible coût de production. Etant une ressource disponible localement, l'obtention de fibres naturelles nécessite peu d'efforts et de compétences techniques [Johnston, 2001],
- leur coté écologique et rustique. Elles sont dégradables, compostables et/ou recyclabes [Baley, 2013],
- leur faible densité. Elles permettent l'élaboration de composites fibres végétales/ciment légers ayant des propriétés mécaniques spécifiques comparables à celles des composites élaborés à partir de fibres de verre [Chandramohan et Marmuthu, 2011].

3.2. Influence de l'ajout de fibres sur le temps de prise

Certains constituants solubles de la fibre végétale dans l'eau peuvent avoir une influence sur le temps de prise des composites fibres végétales/ciment [Aggarwal et Singh, 1990]. Savastano et al. (2000) ont montré que les composés acides relargués par la fibre végétale retardent le temps de prise [Savastano et al., 2000]. Bilba et al. ont (2003) montré que l'hemicellulose et la lignine influencent l'hydratation du ciment, de même que les sucres [Bilba et al., 2003].

Différents mécanismes peuvent expliquer l'effet retardateur des fibres végétales sur la prise du ciment [Khan et Baradan, 2002] :

- l'adsorption des composés relargués par la fibre sur la surface des particules de ciment qui entraîne la formation d'un film protecteur ralentissant l'hydratation du ciment,

- l'adsorption des composés relargués par la fibre sur les nucléides de l'hydroxyde de calcium qui empêche son grossissement,
- la formation de complexes avec les ions calcium présents en solution qui augmente leur solubilité et empêche la formation des nucléides de l'hydroxyde de calcium.

3.3. Influence de l'ajout de fibres végétales sur les propriétés mécaniques

L'ajout de fibres végétales dans le ciment confère au composite élaboré une plus grande résistance à la fissuration [Moslemi, 2008] et renforce les matériaux cassants tels que la pâte de ciment, le mortier ou le béton [Agopyan et al., 2005]. Le comportement du composite subissant une contrainte à la flexion est décrit sur la Figure 1-26. De façon générale, elle se décompose en trois zones. Une première zone appelée zone élastique où la contrainte de flexion est proportionnelle à la déformation du composite. Dans cette zone, le comportement du matériau est réversible, si le matériau n'est plus sollicité il retrouvera sa forme initiale. Une deuxième zone appelée zone plastique où la déformation du composite est irréversible, si le matériau n'est plus sollicité il restera déformé. La dernière zone, qui est la zone de fracture ou de rupture, correspond au moment où la contrainte exercée dépasse la résistance du matériau. Pour un matériau cimentaire sans ajout de fibre végétale, il n'existe pas de zone plastique ; après la zone élastique la rupture fragile, sans déformation plastique, se produit. L'ajout de fibres végétales conduit à rendre la rupture du composite ductile.

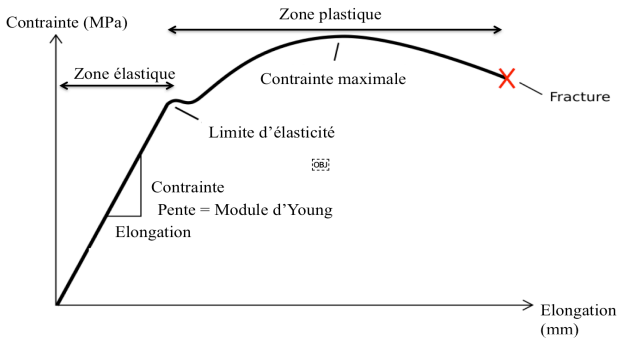

Figure 1-26. Courbe théorique de flexion 3 points d'un composite

Savastano et al. (2009) ont étudié les propriétés mécaniques de composites fibres végétales/ciment élaborés à partir de fibres de sisal, de banane et d'eucalyptus de 1,65, 1,95, 0,66 mm de longueur moyenne respectivement [Savastano et al., 2009]. Les résultats ont montré que la longueur de la fibre influence le processus de transfert de charge de la matrice à la fibre. Tonoli et al. (2010) ont montré que l'origine des fibres joue aussi un rôle sur les propriétés mécaniques [Tonoli et al., 2010].

3.4. Influence des fibres végétales sur les propriétés thermiques

Il existe peu d'études sur l'influence de l'ajout de fibres végétales sur les propriétés thermiques des composites fibres végétales/ciment. Khedari et al. (2001) ont étudié l'influence de l'ajout de fibres provenant de déchets de noix de coco et de durian sur la conductivité thermique de composites fibres/mortier. Ces auteurs ont montré que la conductivité thermique des composites diminue avec l'augmentation de la teneur en fibres. De plus, ils ont montré que la longueur et l'origine des fibres ont une influence sur la conductivité thermique des composites. Ainsi pour une même teneur, les fibres courtes (< 2 mm) augmentent la porosité du composite, ce qui entraîne une diminution de sa conductivité thermique [Khedari et al. 2001].

4. Influence du pré-traitement des fibres végétales sur les propriétés des composites fibres végétales/ciment

4.1. Limites des fibres végétales

Une fois les fibres végétales introduites dans la matrice cimentaire, le composite formé peut présenter une durabilité inférieure à celle de la matrice cimentaire sans ajout [Arsène et al, 2003 ; Bilba et Arsène, 2008]. Les principales limites à l'utilisation des fibres végétales sont :

- une absorption d'eau élevée des fibres végétales, due a leur caractère hydrophile (Tableau 1-8). La pénétration de l'eau à travers la fibre augmente le ratio eau/ciment à proximité de l'interface fibre/matrice [Savastano et Agopyan, 1999] ce qui conduit à la création d'une zone poreuse (Figure 1-27) d'une épaisseur comprise entre 10 et 100 microns [Arsène et al., 2003], appelée zone de transition interfaciale. Lors de l'hydratation du ciment, la zone de transition interfaciale se remplit d'eau, de gros cristaux de portlandite se déposent à la surface des fibres végétales créant de grosses cavités [Bentur et Mindess, 1990]. L'épaisseur de cette zone dépend du ratio eau/ciment, elle diminue avec le vieillissement du composite [Savastano et Agopyan, 1999].
- une adhésion fibre/matrice variable et fonction de la nature des liaisons chimiques présentes dans les constituants de la fibre végétale et de la nature de sa surface. Les composés ayant des liaisons polaires covalentes en surface favoriseront une meilleure adhésion entre les fibres et la matrice cimentaire, contrairement aux composés non polaires [Cerny et Rovnanikova, 2002]. De même, la fixation de la fibre à la matrice

sera meilleure avec une fibre ayant une surface rugueuse qu'une fibre ayant une surface lisse [Mohanty et al., 2001 ; Cerny et Rovnanikova, 2002],

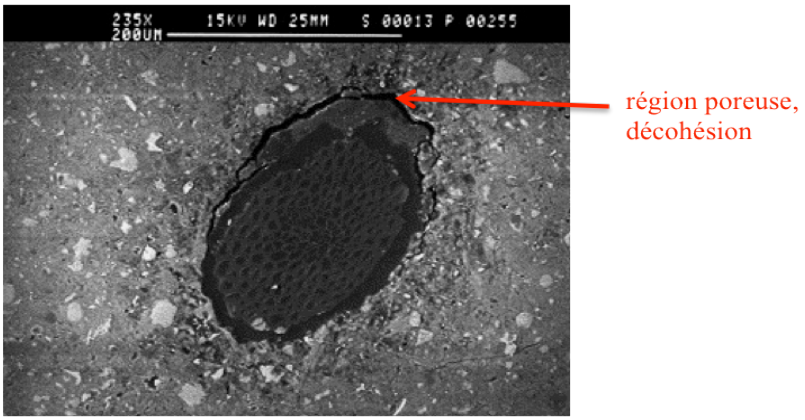

Figure 1-27. Cliché d'un composite fibres de coir/ciment obtenu par microscopie électronique à balayage [Agopayan et al., 2005].

- une minéralisation de la fibre, due à la migration de l'hydroxyde de calcium dans le lumen. Cette minéralisation de la lamelle moyenne et de la paroi cellulaire, provoque la perte de ténacité du composite à long terme [Almeida et al., 2010; Toledo Filho et al., 2009],
- une grande vulnérabilité aux attaques chimiques. En effet, les fibres végétales ont une faible résistance face à un environnement alcalin [Saran, 2010]. Les micro-fibrilles de cellulose et les hémicelluloses sont oxydées et fragmentées par les alcalins mais les hémicelluloses sont plus sévèrement touchées du fait de leur faible degré de polymérisation. De plus, la lignine se dissout dans les alcalins. Des trois constituants principaux de la fibre végétale, la cellulose est le composé le plus résistant face aux alcalis [Johnston, 2001].

Pour améliorer la durabilité des fibres végétales dans la matrice cimentaire, deux voies sont actuellement à l'étude. La première est la modification de la matrice elle-même en utilisant des matériaux pouzzolaniques [Agopyan et al., 2005 ; Gutiérrez et al., 2005 ; Savastano et al., 2005] qui réduisent la quantité de portlandite fortement basique produite lors de l'hydratation du ciment et la deuxième est le prétraitement des fibres avant leur introduction dans la matrice cimentaire [Bilba et Arsène, 2008 ; Tolêdo Filho et al., 2003 ; Savastano et al., 2001]. La modification de la matrice cimentaire a été décrite dans la partie II du chapitre 1 alors que celle des fibres végétales sera traitée dans les paragraphes suivants.

4.2. Prétraitement des fibres végétales et propriétés des composites fibres végétales/ciment

Le prétraitement permet d'améliorer l'adhésion entre les fibres végétales et la matrice cimentaire, ainsi que la durabilité des composites [Arsène et al., 2007 ; Li et al. 2007]. Ces traitements visent à modifier la surface des fibres en éliminant certains constituants de la plante, responsables de sa dégradation en présence du ciment. Ils peuvent être regroupés par familles :

- prétraitement chimique, [Li et al., 2007 ; Rong et al., 2001 ; Mwaikambo et Ansell, 1999 ; John et Anandjiwala, 2008 ; Bilba et Arsène, 2008]
- prétraitement physique [Mukhopadhyay et Fangueiro, 2009 ; Shinha et Panigrahi, 2009],
- prétraitement thermique [Bilba et Ouensanga, 1996 ; Bilba et al, 2003 ; Onésippe et al., 2010 ; Arsène et al., 2007].

Le laboratoire COVACHIM-M2E ayant développé une expertise dans le domaine du traitement thermique des fibres végétales [Arsène et al., 2007 ; Bilba et Ouensanga, 1996 ; Bilba et al, 2003 ; Onésippe et al., 2010 ; Passé-Coutrin et al., 2005 ; Jeanne-Rose et al., 2007 ; Bilba et al., 2007] , nous nous intéresserons uniquement à ce traitement.

4.2.1. Prétraitement thermique par pyrolyse

La pyrolyse consiste à décomposer thermiquement les constituants de la fibre végétale en atmosphère inerte [Arsène et al., 2007 ; Bilba et al., 2007].

Bilba et Ouensanga (1996) ont montré que la pyrolyse fait apparaître des modifications structurelles de la fibre de bagasse à partir de 200°C, qui s'intensifient entre 300 et 400 °C. Ces modifications sont caractérisées par une diminution de l'intensité des bandes correspondant aux liaisons O-H, C-O, C=C et par la formation des bandes correspondant aux alkyles. De plus, ils ont constaté que la bagasse de canne à sucre pyrolysée absorbait moins d'eau que celle non traitée. Ce phénomène serait lié à la formation, lors de la pyrolyse, de molécules ayant un faible nombre de liaisons O-H. En effet, la capacité d'absorption d'eau dépend du nombre de liaisons hydrogène [Bilba et Ouensanga, 1996].

Yang et al. (2007) ont montré que la décomposition par pyrolyse de l'hémicellulose et de la cellulose commerciales se déroule respectivement entre 220-315 °C et 315-400 °C. Cependant, la lignine est plus difficile à décomposer, sa décomposition a lieu sur une large

plage de températures comprises entre 160 et 900 °C (Figure 1-28) [Yang et al., 2007]. D'autres auteurs suggèrent que la décomposition de l'hémicellulose, la cellulose et la lignine se déroulent respectivement entre 160-360 °C, 240-360 °C et 180-900 °C [Varhegyi et al., 1989] [Antal et Varhegyi, 1985] [Luangkiattikhun et al., 2008].

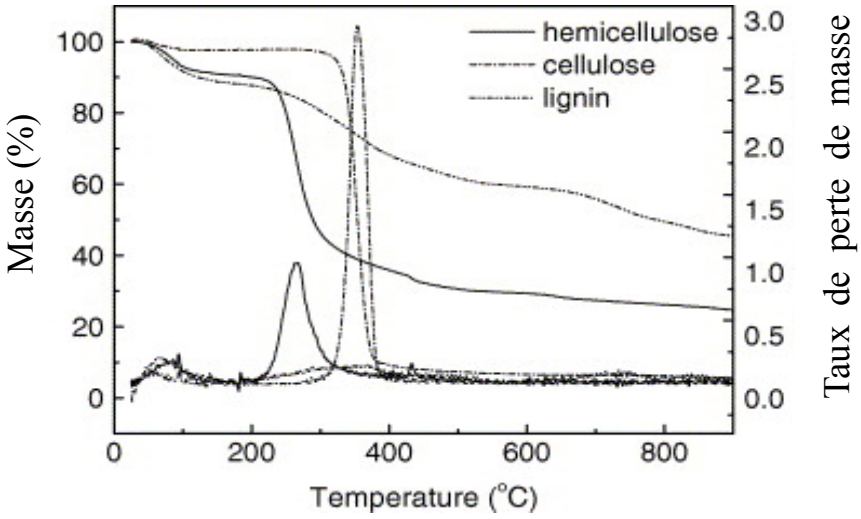

Figure 1-28. Décomposition thermique de l'hemicellulose, la cellulose et la lignine [Yang et al., 2007]

La courbe de décomposition thermique de la bagasse de canne à sucre (Figure 1-29) montre généralement trois pics. Un premier pic est observé à des températures inférieures à 100 °C, ce pic est attribué au départ de l'eau libre présente dans la fibre végétale. Le second pic entre 200 et 320 °C correspond à la décomposition de l'hémicellulose et à celle d'une partie de la lignine. Le troisième pic entre 320 et 400 °C correspond à la décomposition de la cellulose et de la lignine restante [Aboyade et al., 2011]. Bilba et Ouensanga (1996) ont étudié la dégradation thermique de la bagasse de canne à sucre, ils ont démontré que la lignine est plus stable thermiquement que l'hémicellulose. De plus, il ont montré que la pyrolyse sous flux d'azote (N_2, 2 L/h) pendant 2 heures à 200 °C est le meilleur compromis entre perte de masse et dégradation des sucres [Bilba et Ouensanga, 1996].

Bilba et al. (2003) ont montré l'effet retardateur de la lignine sur le temps de prise d'un composite contenant 2% massique de fibres de bagasse pyrolysée à 200 °C sous flux d'azote. Pour des teneurs allant jusqu'à 1,4%, la prise du matériau composite est similaire à celui de référence ou du composite cellulose/ciment, la prise étant caractérisée par la température maximale d'hydratation et la durée correspondant à cette température maximale [Bilba et al, 2003].

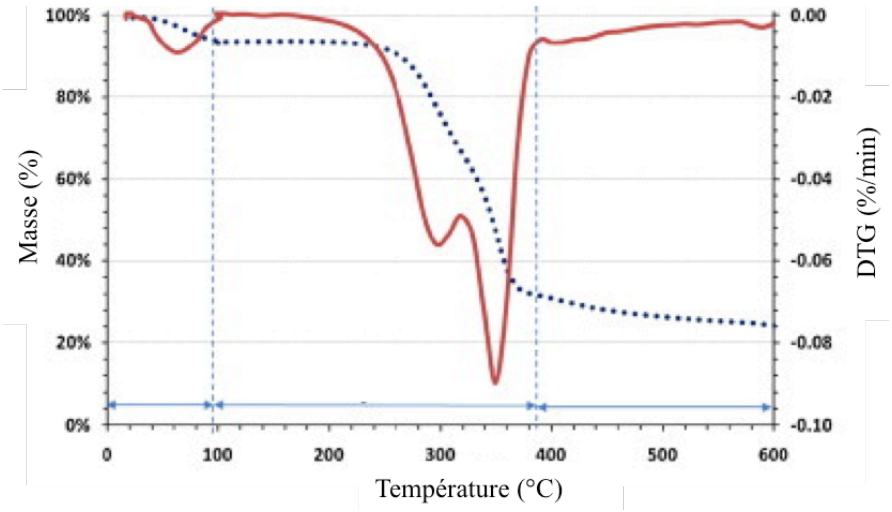

Figure 1-29. Décomposition thermique de la bagasse de canne à sucre.

Concernant les propriétés thermiques, Onésippe et al. (2010) ont montré que l'ajout de fibres de bagasse pyrolysées (CBAGP) diminuait la chaleur spécifique et la conductivité thermique des composites après 365 jours de vieillissement (Figure 1-30). De plus, ils ont constaté que pour une teneur de 3% massique en fibres, les composites contenant des fibres de bagasse pyrolysées présentaient des conductivités thermiques similaires à celles des composites contenant des fibres de bagasse traitées chimiquement (CBAGB). Ils ont conclu leur étude en affirmant qu'un composite contenant 1,5% en masse de fibres traitées thermiquement aurait pu être utilisé pour prévenir les transferts de chaleur et constituer les murs isolants d'une construction [Onésippe et al., 2010].

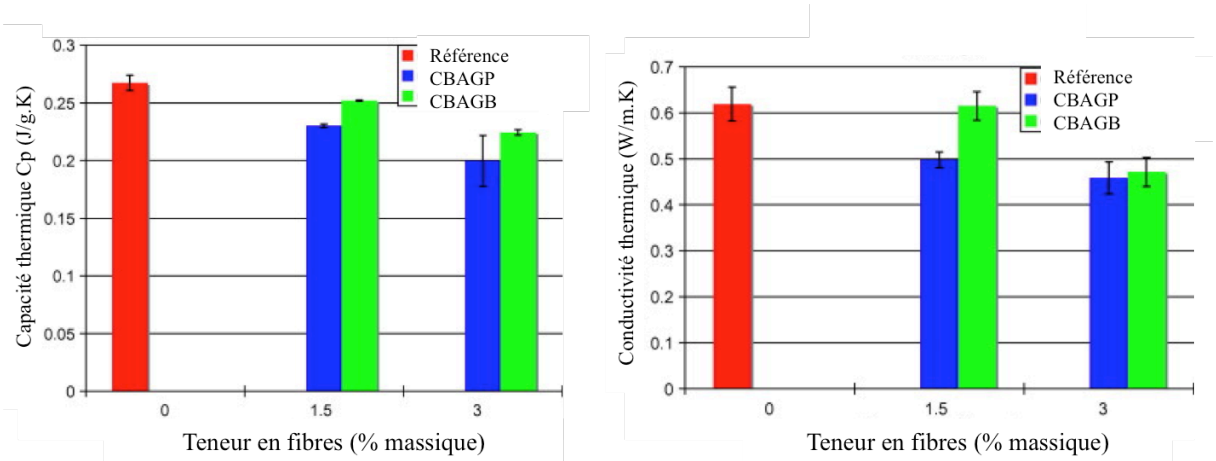

Figure 1-30. Influence de la teneur et du traitement des fibres végétales sur la conductivité thermique de composites

Il existe peu d'études présentant l'influence de l'ajout de fibres pyrolysées sur les propriétés mécaniques des composites fibres végétales/ciment. Arsène et al. (2007) ont étudié cette incidence sur la résistance à la flexion de composites fibres de bagasse pyrolysées/ciment, le pourcentage de remplacement variait entre 0 et 5% en masse de fibres pyrolysées. Ils ont montré que la résistance à la flexion maximale est observée pour une teneur en fibres pyrolysées égale à 2% massique [Arsène et al., 2007].

5. Conclusions intermédiaires

Dans cette partie III, la structure et la composition de la fibre végétale ont été abordées. Elle est composée principalement de cellulose, d'hémicelluloses, de lignine et de pectines réparties dans la paroi cellulaire de la fibre végétale. Cette dernière est constituée de trois couches : la paroi primaire, la paroi secondaire et la lamelle moyenne. Il existe plusieurs méthodes pour élaborer des composites fibres végétales/ciment ; en laboratoire, c'est la méthode « slurry dewaterring » qui est la plus utilisée car elle permet d'obtenir un composite ayant des propriétés mécaniques et thermiques intéressantes. Cependant, une fois introduites dans la matrice cimentaire, les fibres végétales peuvent être détériorées limitant ainsi les performances du composite. Pour améliorer la durabilité des fibres dans la matrice cimentaire, celles-ci peuvent être traitées avant d'être incorporées au ciment. La pyrolyse est un des prétraitements envisageables car elle a montré son efficacité sur les propriétés mécaniques et thermiques des composites fibres végétales/ciment dans la littérature scientifique.

IV. Conclusions et choix des paramètres d'étude

Les travaux menés sur les composés pouzzolaniques ont montré qu'ils améliorent les propriétés physico-chimiques, mécaniques et la durabilité des matériaux cimentaires. D'origine naturelle ou industrielle, ces matériaux pouzzolaniques peuvent provenir de sous-produits de l'agriculture. Calcinés à des températures contrôlées, ces précurseurs végétaux peuvent être valorisés dans le ciment en tant que remplacements pouzzolaniques. La silice présente dans ces composés réagit avec l'hydroxyde de calcium produit lors de l'hydratation du ciment, c'est la réaction pouzzolanique. Les produits formés lors de cette réaction sont généralement de même nature chimique que ceux produits lors de l'hydratation du ciment, ils favoriseront donc les propriétés physico-chimiques, mécaniques et la durabilité des matériaux cimentaires.

Une autre voie de valorisitation de ces précurseurs végétaux est leur utilisation en tant que renfort fibreux associé au ciment. Les travaux menés sur les composites fibres végétales/ciment ont montré que l'incorporation de fibres végétales dans le ciment améliore les propriétés mécaniques et thermiques du composite. Cependant, à cause de la forte alcalinité de la matrice cimentaire, la durabilité des fibres végétales, c'est à dire le maintien au cours du temps de ses propriétés, est altérée. Afin de l'améliorer, deux approches sont envisagées : la modification chimique de la matrice cimentaire par introduction de matériaux pouzzolaniques et le prétraitement des fibres végétales. Ces traitements visent à améliorer l'adhésion fibre/matrice et à diminuer l'hydrophilie de la fibre.

L'étude bibliographique menée a permis d'arrêter les paramètres de travail de cette étude :

- la calcination des précurseurs végétaux sera réalisée à 600 et 800°C,
- le rapport eau/ciment pour l'élaboration des matériaux cimentaires sera égal 0,5 ; c'est un compromis entre le rapport eau/ciment pour l'hydratation complète du ciment et la valeur maxmale de 0,6 pour obtenir une faible perméabilité,
- les pourcentages de remplacement du ciment seront 10 et 20% en masse,
- les fibres de bagasse seront traitées thermiquement par pyrolyse à 200 °C pendant 2 heures sous flux d'azote (2L/h),
- 0 à 6% en masse de fibres de bagasse seront ajoutées au ciment pour obtenir des composites,
- les composites seront élaborés suivant la méthode « slurry dewatering ».

V. Références

Abdo J., Techniques de l'ingénieur, Les matériaux de construction traditionnels - Ciments - C920 - Editions T.I. [Paris, France], REF: TIB224DUO, 2008

Aboyade A.O., Hugo T.J., Carrier M., Meyer E.L., Stahl R., Knoetze J.H., Gorgens J.F., Non-isothermal kinetic analysis of the devolatilization of corn cobs and sugar cane bagasse in an inert atmosphere. Thermochimica Acta, 517 (1-2) (2011), pp. 81-89

Adesanya D.A., Raheem A.A., A study of the permeability and acid attack of corn cob ash blended cements. Construction and Building Materials, 24 (2010), pp. 403-409

Agarwal S.K., Pozzolanic activity of various siliceous materials. Cement and Concrete Research, 36 (9) (2006), pp, 1735-1739

Aggarwal L.K., Singh J., Effect of plant fibre extractives on properties of cement. Cement and Concrete Composites, 12 (1990), pp. 103-108

Agopyan V., Savastano Jr. H., John V.M., Cincotto M.A., Developments on vegetable fibre-cement based materials in São Paulo, Brazil: an overview. Cement and Concrete Composites, 27 (2005), pp. 527-536

Aguila I., Sosa M., Evaluacion fisico quimico de cenizas de cascarilla de arroz, bagazo de caia y hoja de maiz y su influencia en mezclas de mortero, como materiales puzolenicos. Caracas, Venezuela: Central University of Venezuela, Faculty of Architecture and Urbanism, Institute of Experimental Development of Construction, 2008

Ahmad S., Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction—a review. Cement and Concrete Composites, 25 (4–5) (2003), pp. 459-471

Al-Akhras N., Abu-Alfoul B., Effect of wheat straw ash on mechanical properties of autoclaved mortar. Cement and Concrete Research, 32 (2002), pp. 859-863

Al-Akhras N.M., Durability of metakaolin concrete to sulfate attack. Cement and Concrete Research, 36 (2006), pp. 1727-1734

Aligizaki K.P., Pore structure of cement-based materials. Testing, interpretation and requirements. Taylor and Francis, London and New York, 2006

Alizadeh R., Ghods P., Chini M., Hoseini M., Shekarchi M., Durability based design of RC structures in Persian Gulf region using DuraPGulf model. Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting – Alexander (eds.), Taylor & Francis Group, London, 2006

Almeida A., Toledo Filho R., Melo Filho J., Cement composites reinforced by short curaua fibers. Matéria (Rio de Janeiro), vol.15 no.2, Rio de Janeiro 2010

Almeida A.E.F.S., Tonoli G.H.D., Santos S.F., Savastano Jr. H., Improved durability of vegetable fiber reinforced cement composite subject to accelerated carbonation at early age. Cement and Concrete Composites, 42 (2013), pp. 49-58

Alonso C., Andrade C., Castellote M., Castro P., Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar. Cement and Concrete Research, 30 (7) (2000), pp. 1047-1055

Antal M.J., Varhegyi G., Cellulose pyrolysis kinetics: the current state of knowledge. Industrial and Engineering Chemistry Research, 34 (1995), pp. 703-717

Arsène M.-A., Bilba K., Okwo A.S., Soboyejo A.B. and Soboyejo W.O., Tensile strength of vegetable fibres: effect of chemical and thermal treatments. Materials and Manufacture Processes Special Issue, 22 (2) (2007), pp. 214-227

Arsène M.-A., Savastano Jr. H., Allameh S.M., Ghavami K., Soboyejo W., Cementitious composites reinforced with vegetable fibers. In: Proceedings of the first interamerican conference on non-conventional materials and technologies in the eco-construction and Infrastructure. Joao-Pessoa Brazil, IAC-NOCMAT 2003

Asasutjarit C., Hirunlabh J., Khedari J., Charoenvai S., Zeghmati B., Shin U.C., Development of coir-based light weight cement board. Construction and Building Materials, 21 (2) (2007), pp. 277-288

Balaguru P.N., Shah S.P., Fiber Reinforced Cement Composites, McGraw Hill, New York, 1992

Baley C., Techniques de l'ingénieur, Matériaux composites : présentation et renforts - Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites - AM5130 - Editions T.I. [Paris, France], REF: TIB142DUO, 2013

Basheer L., Kropp J., Cleland D.J., Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review. Construction and Building Materials, 15 (2–3) (2001), pp. 93-103

Beaudoin J.J., Ramachandran V.S., Feldman R.F., Interaction of chloride and C–S–H. Cement and Concrete Research, 20 (6) (1990), pp. 875-883

Beck C.B., An Introduction to Plant Structure and Development: Plant Anatomy for the Twenty-first Century. Cambridge University Press, Cambridge, 2010

Bennison, P., Repair and Protection of Reinforced Concrete Bridges, in Concrete Bridge Engineering: Performance and Advances, Elsevier Science Publishers Ltd, 1987

Bensted J., Some hydration investigations involving portland cement - Effect of calcium carbonate substitution of gypsum. World cement technology 11 (1980), pp. 395-406

Bentur A., Mindess S., Fiber reinforced cementitious composites. Elsevier, London (NY) 1990

Bernal J.D., Jeffery J.W., Taylor H.F.W., Crystallographic research on the hydration of portland cement. A first report on investigations in progress. Magazine of concrete research, 11 (1952), pp. 49-54

Bezerra E.M., Joaquim A.P., Savastano Jr.H., John V.M., Agopyan V., The effect of different mineral additions and synthetic fiber contents on properties of cement based composites. Cement and Concrete Composites, 28 (6) (2006), pp. 555-563

Bidlack J., Malone M., Benson R., Molecular structure and component integration of secondary cell walls in plants. Proceedings of the Oklahoma Academy of Science, 72 (1992), pp. 51-56

Bidlack J.E., Cell-Wall Components and Lignin Biosynthesis in Forages. Ph.D. Dissertation, Iowa State University, Ames, IA, 1990

Bilba K., Arsene M.A., Ouensanga A., Study of banana and coconut fibers: botanical composition, thermal degradation and textural observations. Bioresource Technology, 98 (1) (2007), pp. 58-68

Bilba K., Arsène M.A., Ouensanga A., Sugarcane bagasse fibre reinforced cement composites. Part I. Influence of the botanical components of bagasse on the setting of bagasse/cement composite. Cement and Concrete Composites, 25 (2003), pp. 91-96

Bilba K., Ouensanga A., Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation of sugarcane bagasse. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 38 (1996), pp. 61-73

Bilba, K., Arsène M.A., Silane treatment of bagasse fiber for reinforcement of cementitious composites. Composites Part A, 39 (9) (2008), pp. 1488-1495

Binici H., Zengin H., Zengin G., Kaplan H., Yucegok F., Resistance to sodium sulfate attack of plain and blended cement containing corncob ash and ground granulated blast furnace slag. Scientific Research and Essays, 4 (2) (2009), pp. 98-106

Biricik H., Akoz F., Turker F., Berktay I., Resistance to magnesium sulfate and sodium sulfate attack of mortars containing wheat straw ash. Cement and Concrete Research, 30 (8) (2000), pp. 1189-1197

Bledzki A.K., Faruk O., Wood fiber reinforced polypropylene composites: Compression and injection molding process. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 43 (3) (2004), pp. 871-888

Bonaccorsi E., Merlino S., Kampf A.R., The crystal structure of tobermorite 1.4 A (plombierite), a C-S-H phase. Journal of american ceramic society, 88 (2005), pp. 505-512

Brandt A.M., Cement based composites : materials, mechanical properties, and performance, Milton Park, Abingdon, Oxon : Taylor and Frncis, 2009

Brown R.D., Mechanism of corrosion of steel in concrete in relation to design, inspection and repair of offshore and coastal structures. ACI SP, 65 (1989), pp. 169-204

Cavdar A., Yetgin S., The Effect of Particle Fineness on Properties of Portland Pozzolan Cement Mortars. Turkish Journal of Science and Technology, 4 (1) (2009), pp. 17-23

Cerny R., Rovnanikova P., Transport processes in concrete, Spon Press, London, 2002

Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, Manuel de traitement des eaux d'injection. Éditions TECHNIP, 250 pages, Paris, 1973

Chandramohan D., Marimuthu K., A Review on Natural Fibers. In Proceedings of the International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences, 8 (2) (2011), pp. 194-206

Chandrasekhar S., Pramada S.N., Majeed J., Effect of calcination temperature and heating rate on the optical properties and reactivity of rice husk ash. Journal of Materials Science (2006), pp. 853-859

Chang S.H., Hwang J.R., Doong J.L., Optimization of the injection molding process of short glass fiber reinforced polycarbonate composites using grey relational analysis. Journal of Materials Processing Technology, 97 (1) (2000), pp. 186-193

Chindaprasirt P., Jaturapitakkul C., Sinsiri T., Effect of fly ash fineness on microstructure of blended cement paste. Construction and Building Materials, 21 (7) (2007), pp. 1534–1541

Chindaprasirt P., Rukzon S., Sirivivatnanon V., Resistance to chloride penetration of blended Portland cement mortar containing palm oil fuel ash, rice husk ash and fly ash. Construction and Building Materials, 22 (5) (2008), pp. 932–938

Chusilp N., Jaturapitakkul C., Kiattikomol K., Effects of LOI ground bagasse ash on the compressive strength and sulfate resistance of mortars. Construction and Building Materials, 23 (2009), pp. 3523-3531

Ciach T.D., Gilott J.E., Swenson E.G., Sereda P.J., Microstructure of calcium silicate hydrates. Cement and concrete research, 1 (1971), pp. 13-25

Claramunt J., Ardanuy M., Garcia-Hortal J.A., Toledo R.D., The hornification of vegetable fibers to improve the durability of cement mortar composites. Cement and Concrete Composites, 33 (5) (2011), pp. 586-595

Comité français de mécanique des roches coordonné par Duffau P., Manuel de mécanique des roches, Volume 2. Ecole des mines de Paris, Les Presses, 2004

Cong X., Kirkpatrick R., ^{29}Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate. Advanced cement based materials, 3 (1996), pp. 144-156

Cordeiro G.C., Toledo Filho R.D., Effect of calcination temperature on the pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash. Construction and Building Materials, Volume 23 (10) (2009), pp. 3301-3303

Cordeiro G.C., Toledo Filho R.D., Fairbairn E.M.R., Luis M.M.T., Oliveira C.H., Influence of mechanical grind on the pozzolanic activity of residual sugarcane bagasse ash. In: International RILEM Conference on Use of Recycled Mater in Building and Structure, pp. 731-740. Barcelona, Spain, 2004

Cordeiro G.C., Toledo Filho R.D., Tavares L. M., Fairbairn E.M.R., Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. Cement and Concrete Composites, 30 (5) (2008), pp. 410-418

Coutts R.S.P., Woodfibre reinforced cement composites in: R.N. Swamy (Ed.), Natural fibre reinforced cement and concrete, Concrete technology and design, 5, Blackie, Glasgow (1988), pp. 1–62

Darcy H., Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon, Dalmont, Paris, 1856

De Bureaux H., Evaluation de la disponibilité et de l'accessibilité de fibres végétales à usages matériaux en France, 2011

Delagrave A., Marchand J., Olliver J.-P., Julien S., Hazrati K., Chloride binding capacity of various hydrated cement systems. Advanced Cement-Based Materials, (6) (1997), pp. 28-35

Do L.H., Lien N.T., Natural fiber concrete products. Journal of Ferrocement, 25 (25) (1995), pp. 17-24

Donatello S., Tyrer M., Cheeseman C.R., Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. Cement and Concrete Composites, 32 (2) (2010), pp. 121-127

Duffo G.S., Morris W., Raspini I., Saragovi C., A study of steel rebars embedded in concrete during 65 years. Corrosion Science, 46 (9) (2004), pp. 2143-2157

Dwivedi V.N., Singh N.P., Dasa S.S., Singh N.B., A new pozzolanic material for cement industry: bamboo leaf ash. International Journal Physical Sciences, 1 (3) (2006), pp. 106-111

Ehtesham Hussain S., Rasheeduzzafar D.F.H., Al-Gathani A.S., Influence of sulphates on chloride binding in cements. Cement and Concrete Research, 24 (1) (1994), pp. 8-24

Esau K., Cell Wall. In Plant Anatomy, John Wiley & Sons, New York, NY, pp. 43-60, 1977

Escadeillas G., Le béton. Constituants, propriétés, pathologies dans « Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civile et les ouvrages industriels » par Audisio S., Béranger G., Presses polytechniques et universitaires romandes, 2010

Fajardo G., Valdez P., Pacheco J., Corrosion of steel rebar embedded in natural pozzolan based mortars exposed to chlorides, Construction and Building Materials, 23 (2) (2009), pp. 768-774

Faruk O., Bledzki A.K., Fink H.-P., Sain M., Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. Progress in Polymer Science, 37 (2012), pp. 1552- 1596

Feldman R.F., Sereda P.J., A model for hydrated portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties. Matérials and structures, 1 (1968), pp. 509-520

Feng Q., Yamamichi H., Shoya M., Sugita S., Study on the pozzolanic properties of rice husk ash by hydrochloric acid pretreatment. Cement and Concrete Research, 34 (3) (2004), pp. 521-526

Fick A., Ueber Diffusion. Annalen der Physik, 170 (1) (1855), pp. 59-86

Frías M., Villar E., Savastano H., Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture. Cement and Concrete Composites, 33 (2011), pp. 490-496

Fukuhara M., Goto S., Asaga K., Daimon M., Kondo R., Mechanisms and kinetics of C_4AF hydration with gypsum. Cement and Concrete Research, 11 (1981), pp. 407-414

Ganesan K., Rajagopal K., Thangavel K., Evaluation of bagasse ash as corrosion resisting admixture for carbon steel in concrete, Anti-Corrosion Methods and Materials, 54 (4) (2007), pp. 230-236

Ganesan K., Rajagopal K., Thangavel K., Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material. Cement and Concrete Composites, 29 (2007), pp. 515-524

Gartner E.M., Young J.F., Damidot D.A., Jawed I., Hydration of Portland Cement in Structure and Performance of Cements (Ed. Bensted & Barnes) Spoon Press, London, 2002

Glass G.K., Buenfeld N.R., The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. Corrosion Science, 39 (1997), p. 1001

Glass G.K., Reddy B., Buenfeld N.R., Proceedings of the 14th International Corrosion Congress, Cape Town, September, Paper No. 47.1, 1999

Goodwin T.W., Mercer E.I., The Plant Cell Wall. In Introduction to Plant Biochemistry, Pergamon Press, New York, NY , pp. 55-91, 1983

Groves G.W., Sueur P.J.L., Sinclair W.J., Transmission electron microscopy and microanalytical studies of ion-beam-thinned sections of tricalcium silicate paste. Journal of the american ceramic society, 69 (1986), pp. 353-356

Grutzeck M.W., Roy D.M., Electron Microprobe Studies of the Hydration of $3CaO.SiO_2$. Nature, 223 (1969), pp. 492-494

Gunning B.E.S., Steer M.W., Plant cell biology: Structure and Function. Jones and Bartlett Learning ; 1st edition, London, 1996

Gutiérrez R., Diaz L., Delvasto S., Effect of pozzolans on the performance of fiber-reinforced mortars. Cement and Concrete Composite, 27 (2005), pp. 593-598

Hansson C.M., Mammoliti L., Hope B.B., Corrosion inhibitors in concrete-part I: the principles. Cement and Concrete Research, 28 (12) (1998), pp. 1775-1785

Haussmann D.A., Steel corrosion in concrete How does it occur ?. Materials Protection, 11 (1967), pp. 19-23

Hayakawa K., Chiba T., Nakamura S.-I., Cement composition for extrusion. United States Patent No. 5047086, 1991

Hewlett P.C., Chemistry of Cement and Concrete, Wiley, New York, pp. 471–601, 1998

Hover K.C., The influence of water on the performance of concrete. Construction and building materials, 25 (2011), pp. 3003-3013

http://www.lafargenorthamerica.com/wps/portal/na/en/2_2_3-History_of_cement, consulté le 8 juillet 2012

IEDOM, Rappor annuel Guadeloupe, 2008

Ikai S., Reichert J.R., Rodrigues A.V., Zampieri V.A., Asbestos-free technology with new high toughness polypropylene (PP) fibers in air-cured Hatschek process. Construction and Building Materials, 24 (2) (2010), pp. 171-180

Ilic B.R., Mitrovic A.A., Milic L.R., Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin. Hemijska Industrija, 64 (4) (2010), pp. 351–356

INSEE, Enquête annuelle d'entreprises, Guadeloupe, 2011

INSEE, Rapports Olivier SILDER, Aout 2007

Jaffer S.J., Hansson C.M., Chloride-induced corrosion products of steel in cracked-concrete subjected to different loading conditions. Cement and Concrete Research, 39 (2) (2009), pp. 116-125

Jamshidi M., Ramezanianpour A.A., Laboratory and industrial investigations on hybrid of acrylic and glass short fibers as an alternative for substituting asbestos in Hatschek process. Construction and Building Materials, 25 (1) (2011), pp. 298-302

Jaturapitakkul C., Kiattikomol K., Tangchirapat W., Saeting T., Evaluation of the sulfate resistance of concrete containing palm oil fuel ash. Construction and Building Materials, 21 (7) (2007), pp. 1399-1405

Jeanne-Rose V., Passé-Coutrin N., Ouensanga A., Developing an empirical formula for the assessment of the char yield of pyrolyzed lignocellulosic materials. Energy Sources, Part A, 29 (12) (2007), pp. 1121-1127

Jeffries T.W., Biodegradation of lignin and hemicelluloses. In: Ratledge, C. (ed.) Biochemistry of microbial degradation, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 233-277, 1994

Jennings H.M., A model for the microstucture of calcium silicate in cement paste. Cement and Concrete Research, 30 (2000), pp. 101-116

Jennings H.M., Colloid model of C-S-H and implications to the problem of creep and shrinkage. Materials and structures / Concrete science and engineering, 37 (2004), pp. 59-70

Jennings H.M., Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II. Cement and concrete research, 38 (2008), pp. 275-289

John M.J., Anandjiwala R.D., Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber ‐ reinforced composites. Polymer composites, 29 (2) (2008), pp. 187-207

John M.J., Thomas S., Biofibres and biocomposites. Carbohydrate Polymers, 71 (2008), pp. 343-364

Johnston C.D., Fiber reinforced cements and concretes. Advances in concrete technology volume 3, Gordon and Breach Science publishes, 2001

Kantro D.L., Brunauer S., Weise C.H., Development of surface in the hydration calcium silicates. Advances in chemistry series, 33 (1961), pp. 199-219

Khan B., Baradan B., The effect of sugar on setting-time of various types of cements. Quarterly Science vision, 8 (1) (2002)

Khan R., Jabbar A., Ahmad I., Khan W., Khan A.N., Mirza J., Reduction in environmental problems using rice-Husk ash in concrete. Construction and Building Materials, 30 (2012), pp. 360-365

Khatib J.M., Wild S., Sulphate Resistance of Metakaolin Mortar. Cement and Concrete Research Journal, 28 (1) (1998), pp. 83-92

Khatri R.P., Sirivivatnanon V., Characteristic service life for concrete exposed to marine environments. Cement and Concrete Research, 34 (2003), pp. 745-752

Khedari J., Suttisonk B., Pratinthong N., Hirunlabh J., New lightweight composite construction materials with low thermal conductivity. Cement and Concrete Composites, 23 (1) (2001), pp. 65-70

Kroehong W., Sinsiri T., Jaturapitakkul C., Chindaprasirt P., Effect of palm oil fuel ash fineness on the microstructure of blended cement paste. Construction and Building Materials, 25 (11) (2011), pp. 4095-4104

Larsson J., The enrichment of chlorides in expressed concrete pore solution submerged in saline solution. In: Proceedings of the Nordic seminar on field studies of chloride initiated reinforcement corrosion in concrete, Lund University of Technology, Report TVBM-3064; 1995

Le Chatelier H., De l'action de la chaleur sur les argiles, Bulletin de la Société Française de Minéralogie, 10 (1887), pp. 204-207

Li X., Tabil L.G., Panigraphi S., Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. Journal of Polymers and the Environment, 15 (2007), pp. 25-33

LOI n° 2009-967, Programmation relative à la mise en œuvre du Grenelle de l'environnement du 3 août 2009

LOI n° 2010-788, Engagement national pour l'environnement du 12 juillet 2010

Lopez M., Castro J.T., Effect of natural pozzolan on porosity and pore connectivity of concrete with time. Revista Ingeniería de Construcción, 25 (3) (2010), pp. 419-431

Luangkiattikhun P., Tangsathitkulchai C., Tangsathitkulchai M., Non-isothermal thermogravimetric analysis of oil-palm solid wastes, Bioresource Technology, 99 (2008), pp. 986-997

Malhotra V.M., Mehta P.K., Pozzolanic and cementitious materials. Advances in concrete technology, Vol. 1, Taylor and Francis, London, 1996

Marcotte T.D., Characterization of Chloride-Induced Corrosion Products that form in Steel-Reinforced Cementitious. Thèse University of Waterloo. Waterloo, Ontario, Canada, 2001

Marmol G., Santos S.F., Savastano Jr.H., Borrachero M.V., Monzo J., Paya J., Mechanical and physical performance of low alkalinity cementitious composites reinforced with recycled cellulosic fibres pulp from cement kraft bags. Industrial Crops and Products, 49 (2013), pp. 422-427

Mckendry P., Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass. Bioresource Technol., 83 (2002), pp. 37–46

Mehrotra R.S., Aggarwal A., Plant Pathology 2nd edition. Tata Mc Graw Hill publishing company limited, New Delhi, 2003

Mehta P.K., Effect of Cement Composition on Corrosion Reinforcing Steel in Concrete Chloride Corrosion of Steel in Concrete. ASTM, STP-629, 12-19, Philadelphia, 1977

Mehta P.K., Studies on the mechanisms by which condensed silica fume improves the properties of concrete: Durability aspects. Proc., Int. Workshop on Condensed Silica Fume in Concrete, CANMET Ottawa, Canada, 1-17, 1987

Mirza J., Riaz M., Naseer A., Rehman F., Khan A.N., Ali Q., Pakistani bentonite in mortars and concrete as low cost construction material. Applied Clay Science, 45 (4) (2009), pp. 220-226

Mohanty A.K., Misra M., Drzal L.T., Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: an overview. Composite Interfaces, 8 (5) (2001), pp. 313-343

Morales E.V., Villar-Cociña E., Frias M., Santos S.F., Savastano H., Effects of calcining conditions on the microstructure of sugar cane waste ashes (SCWA): Influence in the pozzolanic activation. Cement and Concrete Composites, 31 (2009), pp. 22-28

Moropoulou A., Cakmak A., Labropoulos K.C., Van Grieken R., Torfs K., Accelerated microstructural evolution of a calcium-silicate-hydrate (C-S-H) phase in pozzolanic pastes usins fine siliceous sources: Comparison with historic pozzolanic mortars. Cement and Concrete Research, 34 (2004), pp. 1-6

Morrissey F.E., Coutts R.S.P., Bond between cellulose fibres and cement. International Journal of Cement and Composites and Lightweight Concrete, 7 (2) (1985), pp. 73-80

Moslemi A.L., Technology and Market Consideration for Fiber Cement Composite, 11th International Inorganic Bonded Fiber Composite Conference, Madrid, 4-7 November 2008.

Mostafa N.Y., Brown P.W., Heat of hydration of high reactive pozzolans in blended cements: Isothermal conduction calorimetry. Thermochimica Acta., 435 (2) (2005), pp. 162-167

Mouli M., Khelafi H., Performance characteristics of lightweight aggregate concrete containing natural pozzolan. Building and Environment, 43 (1) (2008), pp. 31-36

Mukhopadhyay S., Fangueiro R., Physical modification of natural fibers and thermoplastic films for composites-a review. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 22 (2) (2009), pp. 135-162

Mwaikambo L.Y., Ansell M.P., The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok fibres for composite reinforcement. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 272 (1) (1999), pp. 108-116

Nevell T.P., Zeronian S.H., Cellulose chemistry and its applications, Ellis Horwood, Chichester York, 1985

Neville A., An Investigation of the Corrosion Behavior of EngineeringMaterials in Marine Environments. PhD Thesis, University of Glasgow, Glasgow, Scotland, 1995

Newman R.H., Ha M.A., Melton L.D., Solid-state C NMR investigation of molecular ordering in the cellulose of apple cell walls. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 42 (1994), pp. 1402-1406

Niklas K.J., Plant Biomechanics: An Engineering Approach to Plant Form and Function. University of Chicago Press, Chicago, 1992

Nonat A., Lecoq X., The structure, the stoichiometry and properties of C-S-H prepared by C_3S hydration under controlled conditions, in: Grimmer P., Grimmer A.-R., Zanni H., Sozzani P. (Eds.). Nuclear magnetic resonance spectroscopy of cement-based materials, Springer, Berlin, 1999, pp. 197-207

Nonat A., The structure and stoichiometry of C-S-H. Cement and concrete research, 34 (2004), pp. 1521-1528

Norme ASTM C 618, Standard specification for coal fly ash and raw or calcinednatural pozzolan for use in concrete, Philadelphia, 2008

Norme NF EN 196-1 : Méthodes d'essais des ciments - Partie 1 : détermination des résistances mécaniques, Normalisation Française des Ciments, 2006

Norme NF EN 196-5 : Méthodes d'essais des ciments - Partie 5 : essai de pouzzolanicité des ciments pouzzolaniques, Normalisation Française des Ciments, 2013

Norme NF EN 196-9 : Méthodes d'essai des ciments - Partie 9 : chaleur d'hydratation - Méthode semi-adiabatique, Normalisation Française des Ciments, 2010

Norme NF EN 197-1 : Méthodes d'essais des ciments - Partie 1 : détermination des résistances mécaniques, Normalisation Française des Ciments, 2001

Norme NF EN 206-1 : Béton - Partie 1 : spécification, performances, production et conformité, Normalisation Française des Ciments, 2004

Norme NF EN 934-2 : Adjuvants pour bétons, mortier et coulis - Partie 2 : adjuvants pour béton - Définitions, exigences, conformité, marquage et étiquetage, Normalisation Française des Ciments, 2009

Norme NF EN ISO 8044 : Corrosion des métaux et alliages - Termes principaux et définitions, Normalisation Française des Ciments, 1999

Norme NF P15-301 : Liants hydrauliques - Ciments courants - Composition, spécifications et critères de conformité, 1994

Núñez-Jaquez R.E., Buelna-Rodríguez J.E., Barrios-Durstewitz C.P., Gaona-Tiburcio C., Almeraya-Calderón F., Corrosion of Modified Concrete with Sugar Cane Bagasse Ash, International Journal of Corrosion, vol. 2012, Article ID 451864, 5 pages, 2012

Oliveira M., Ferreira I., Souza C., Osorio J., Sugarcane Bagasse Ash as a Partial portland cement replacement material. Dyna, 77 (163) (2010), pp. 47-54

Onésippe C., Passe-Coutrin N., Toro F., Delvasto S., Bilba K., Arsène MA., Sugar cane bagasse fibres reinforced cement composites: thermal considerations. Composites Part A: Applied Sciences and Manufacturing, 44 (1) (2010), pp. 549-556

Pacheco Torgal F., Jalali S., Eco-efficient Construction and Building Materials. ed. 1, London: Springer, London, 247 pages, 2011

Page C.P., Treadaway K.W.J., Nature, 297 (1982), pp. 109-115

Pakatiprapha B., Pama R.P., Lee S.L., Analysis of a bamboo fibre–cement paste composite. Journal of Ferrocement, 13 (2) (1983), pp. 141-159

Papadakis V.G., Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress. Cement and Concrete Research, 30 (2) (2000), pp. 291-299

Pasangulapati V., Ramachandriya K.D., Kumar A., Wilkins M.R., Jones C.L., Huhnke R.L., Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass. Bioresource Technology, 114 (2012), pp. 663-669

Passé-Coutrin N., Jeanne-Rose V., Ouensanga A., Textural analysis for better correlation of the char yield of pyrolysed lignocellulosic materials. Fuel, 84 (16) (2005), pp. 2131-2134

Paya J., Monzo J., Borrachero, M.V., Outstanding aspects on the use of rice husk and similar agrowastes in the preparation of binders, I Pro-Africa Conference: Non-conventional Building Materials Based on Agroindustrial Wastes, Pirassununga - SP, Brazil, 18 - 19 October 2010

Pech-Canul M.A., Castro P., Corrosion measurements of steel reinforcement in concrete exposed to a tropical marine atmosphere. Cement and Concrete Research, 32 (3) (2002), pp. 491-498

Pekmezci B.Y., Akyüz S., Optimum usage of a natural pozzolan for the maximum compressive strength of concrete. Cement and Concrete Research, 34 (2004), pp. 2175-2179

Peled A., Shah S.P., Processing effects in cementitious composites: extrusion and casting. Journal of materials in civil engineering, 15 (2) (2003), pp. 192-199

Pereira C.L., Savastano Jr. H., Payá J., Santos S.F., Borrachero M.V., Monzo J., Soriano L., Use of highly reactive rice husk ash in the production of cement matrix reinforced with green coconut fiber, Industrial crops and products, 49 (2013), pp. 88-96

Pérez J., Munoz-Dorado J., De la Rubia T., Martinez J., Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. International Microbiology, 5 (2) (2002), pp. 53-63

Pigeon J.E., Composition et hydratation du ciment Portland. Séminaire progrès dans le domaine du béton, Québec, septembre 1981, pp. 36-72

Pourbaix M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, Oxford, 1966

Powers T.C., Brownyard T.L., Studies of the physical properties of hardened portland cement paste. Part 2. Studies of water fixation. American Concrete Institute Proceedings, 43 (1946), pp. 250-336

Powers T.C., Properties of cement paste and concrete. Proceedings of the Fourth International Symposium on the Chemistry of Cement, Washington, 1960

Powers T.C., Structure and physical properties of hardened portland cement paste. Journal of the american ceramic society, 41 (1958), pp. 1-6

Pye A.M., A review of asbestos substitute materials in industrial applications. J Hazard Mater, 3 (1997), pp. 125-147

Rabi J.A., Santos S.F., Tonoli G.H.T., Savastano Jr.H., Agricultural wastes as building materials: properties, performance and applications. Donald NC and Jason LH, organizers. Building materials: properties, performance and applications. Hauppauge: Nova Science, (2009), pp. 299-342

Ramachandran V.S., Paroli R.M., Beaudoin J. J., Delgado A. H., Handbook of thermal analysis of construction materials. Noyes publiations / William Andrew publishing, New york, 2002

Rasheeduzzafar D.F.H., Influence of cement composition on concrete durabilityACI Mater J, 89 (6) (1992), pp. 574-585

Rastogi S.C., Cell and molecular biology 3rd Edition, New Age International (P) Ltd, New Delhi, 2010

Richardson I.G., The calcium silicate hydrates. Cement and Concrete Research, 38 (2008), pp. 137-158

Richardson I.G., Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. Cement and concrete research, 34 (2004), pp. 1733-1777

Richardson M.G., Fundamentals of Durable Reinforced Concrete, Spon Press, New York, 2002

Roberts M.H., Effect of calcium chloride on the durability of pre-tensioned wire in prestressed concrete. Magazine of Concrete Research, 14 (42) (1962), pp. 143-154

Rodríguez de Sensale G., Effect of rice husk ash on durability of cementitious materials. Cement and Concrete Composites, 32 (9) (2010), pp. 718–725

Rodriguez-Camacho R.E., Uribe-Afif R., Importance of using natural pozzolans on concrete durability. Cement and Concrete Research, 32 (2002), pp. 1851-1858

Rong M.Z., Zhang M.Q., Liu Y., Yang G.C., Zeng H.M., The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. Composites Science and Technology, 61 (10) (2001), pp. 1437-1447

Sabir B.B., Wild S., Bai J., Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. Cement and Concrete Composites, 23 (2001), pp. 441-454

Sadr Momtazi, Ranjbar M.M., Balalaei F., Nemati R., The effect of Iran's metakaolin in enhancing the concrete compressive strength. . In: Rudolph N. Kraus, Tarun.R. Naik, Peter Claisse, Sadeghi-Pouya, ed. Proc. Int. Conf: Sustainable construction materials and technologies, Coventry, Special papers proceedings., Pub. UW Milwaukee CBU, pp. 116-122, 2007

Sales A., Lima S.A., Use of Brazilian sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement. Waste management, 30 (2010), pp. 1114-1122

Salisbury F.B., Ross C.W., Plant Physiology and Plant Cells. In *Plant Physiology,* Wadsworth, Inc., Belmont, CA, pp. 3-26, 1992

Sánchez de Rojas M.I., Frías M., The pozzolanic activity of different materials, its influence on the hydration heat in mortars. Cement and Concrete Research, 26 (1996), pp. 203-213

Sandberg P, Larsson J., In: Symposium proceedings of Nordic miniseminar on chloride penetration into concrete structures. Chalmers University of Technology, Division of Building Materials, Publication P-93:1; 1993

Saran S., Reinforced Soil and its Engineering Applications. I.K. International Publishing House Pvt., Limited, 2010

Savastano Jr.H., Agopyan V., Transition zone studies of vegetable fibre–cement paste composites. Cement and Concrete Composites, 21 (1) (1999), pp. 49-57

Savastano Jr.H., Santos S.F., Radonjic M., Soboyejo W.O., Fracture and fatigue of natural fiber-reinforced cementitious composites. Cement and Concrete Composites, 31 (4) (2009), pp. 232-243

Savastano Jr.H., Warden P.G., Coutts R.S.P., Brazilian waste fibres as reinforcement for cement-based composites. Cement and Concrete Composites, 22 (2000), pp. 379-384

Savastano Jr.H., Warden P.G., Coutts R.S.P., Ground iron blast furnace slag as a matrix for cellulose-cement materials. Cement and Concrete Composites, 23 (2001), pp. 389-397

Savastano Jr.H., Warden P.G., Coutts R.S.P., Mechanically pulped sisal as reinforcement in cementitious matrices. Cement and Concrete Composites, 25 (2003), pp. 311-319

Savastano Jr.H., Warden P.G., Coutts R.S.P., Microstructure and mechanical properties of waste fibre-cement composites. Cement and Concrete Composites, 27 (2005), pp. 583-592

Savastano Jr.H., Warden P.G., Coutts R.S.P., Performance of low cost vegetable fibre-cement composites under weathering. CIB World Building Congress, April 2001, Wellington, New Zealand

Shannag M.J., High strength concrete containing natural pozzolan and silica fume. Cement and Concrete Composites, 6 (2000), pp. 399-406

Shannag M.J., Yeginobali A., Properties of Pastes, Mortars and Concretes Containing Natural Pozzolan. Cement and Concrete Research, 25 (3) (1995), pp. 647-657

Shao Y., Marikunte S., Shah S.P., Extruded Fiber Reinforced Composites, Concrete International, 17 (4) (1995), pp. 48-52

Shen J., Liu X., Zhu S., Zhang H., Tan J., Effects of calcination parameters on the silica phase of original and leached rice husk ash. Materials Letters, 65 (2011), pp. 1179-1183

Sinha E., Panigrahi S.. Effect of plasma treatment on structure, wettability of jute fiber and flexural strength of its composite. Journal of composite materials, 43 (17) (2009), pp. 1791-1802

Skalny, J.P, Odler I., Marchand J., Sulfate attack on concrete, Spon Press, New York, 2002

Song H., Lee C., Yong Ann K., Factors influencing chloride transport in concrete structures exposed to marine environments. Cement and Concrete Composites, 30 (2008), p. 113

Soroushian P., Marikunte, S., Reinforcement of Cement-Based Materials with Cellulose Fibers, Thin-Section Fiber Reinforced Concrete and Ferrocement, SP-124, American Concrete Institute, Detroit (1990), pp. 99-124

Stade H., Müller D., On the coordination of Al in ill-crystallized C-S-H phases formed by hydration of tricalcium silicate and by precipitation reactions at ambient temperature. Cement and Concrete Research, 17 (1987), pp. 553-561

Stade H., On the structure of ill-crystallized calcium hydrogen silicates. II. A phase consisting poly-and disilicate, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 470 (1980), pp. 69-83

Stephen A.M., Phillips G.O., Williams P.A., Food polysaccharides and their applications, Taylor & Francis group, Florida, 2006

Stroshine R., Hamann D.D., Physical Properties of Agricultural Materials and Food Products. Purdue University, West Lafayette, Indian, Course manual, 1994

Surendra P. S., Chengsheng O., Mechanical Behavior of Fiber-Reinforced Cement-Based Composites. Journal of the American Ceramic Society, 74 (11) (1991), pp. 2727-2953

Suryavanshi A.K., Narayanswamy R., Stability of Friedel's salt in carbonation in carbonated concrete structural elements. Cement and Concrete Research, 26 (5) (1996), pp. 717-727

Suryavanshi A.K., Scantlebury J.D., Lyon S.B., The binding of chloride ions by sulphate resistant cement. Cement and Concrete Research, 25 (3) (1995), pp. 581-592

Tang L., Nilsson L.-O., Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars. Cement and Concrete Research, 23 (2) (1993), pp. 247-253

Targan S., Olgun A., Erdogan Y., Sevinc V., Influence of natural pozzolan, colemanite ore waste, bottom ash and fly ash on the properties of Portlant cement. Cement and Concrete Research, 33 (2003), pp. 1175-1182

Taylor H.F.W., Cement chemistry 2de edition. Thomas Telford. London, 1997

Taylor H.F.W., Cement chemistry. Academic press. London, 1990

Taylor H.F.W., Howison J.W., Relationship between calcium silicates and clay minerals. Clay mineral bulletin, 3(1956), pp. 98-111

Taylor H.F.W., Hydrated calcium silicates. Part I. Compound formation at ordinary temperatures. Journal of the chemicall society, (1950), pp. 3682-3690

Taylor, H.F.W., Nanostructure of C-S-H: current status. Advanced cement based materials, 1 (1993), pp. 38-46

Tennis P.D., Jennings H.M., A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstucture of portland cement pastes. Cement and Concrete Research, 30 (2000), pp. 855-863

Tolêdo Filho R.D., Fairbain E.M.R., Melo Filho J.A., Silva F.A., Durability of compression molded sisal fiber reinforced mortar laminates. Construction and Building Materials, 23 (6) (2009), pp. 2409-2420

Tolêdo Filho R.D., Ghavami K., England G.L., Scrivener K., Development of vegetable fibre-mortar composites of improved durability. Cement and Concrete Composites, 25 (2003), pp. 185-196

Tonoli G.H.D., Rodrigues Filho U.P., Savastano Jr. H., Bras J., Belgacem M.N., Rocco Lahr F.A., Cellulose modified fibers in cement based composites. Composites Part. A: Applied Science Manufacturing, 40 (2009), pp. 2046-2053

Tonoli G.H.D., Savastano Jr. H., Fuente E., Negro C., Blanco A., Rocco Lahr F.A., Eucalyptus pulp fibres as alternative reinforcement to engineered cement-based composites. Industrial Crops Products, 31 (2) (2010), pp. 225-232

Turanli L., Uzal B., Bektas F., Effect of large amounts of natural pozzolan addition on properties of blended cements. Cement and Concrete Research 35 (6) (2005), pp. 1106-1111

Tutti K., Corrosion of steel in concrete. CBI research report 4:82. Stockholm: Swedish Cement and Concrete Research Institut, 1982

Uzal B., Turanli L., Yücel H., Göncüoğlu MC., Çulfaz A., Pozzolanic activity of clinoptilolite: A comparative study with silica fume, fly ash and a non-zeolitic natural pozzolan. Cement and Concrete Research, 40 (3) (2010), pp. 398-404

Varhegyi G., Antal M.J., Szekely T., Szabo P., Kinetics of the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugarcane bagasse, Energy and Fuels, 3 (1989), pp. 329-335

Vera R., Villarroel M., Carvajal A.M., Vera E., Ortiz C., Corrosion products of reinforcement in concrete in marine and industrial environments. Materials Chemistry and Physics, 114 (1) (2009), pp. 467-474

Villar-Cociña E., Frías M., Valencia-Morales E., Sugar cane wastes as pozzolanic materials: application of mathematical model. ACI Materials Journal, 105 (3) (2008), pp. 258-264

Walter R.H., Taylor S., The Chemistry and Technology of Pectin (Food Science and Technology), Academic Press, 1 edition, London, 1991

Washburn E.W., The Dynamics of Capillary Flow. Phys. Rev., 17 (1921), pp. 273-283

Weast R.C., Handbook of chemistry and physics 63rd Edition. CRC Press, Boca Paton, Floride, 1982

Wild S., Khatib J.M., Jones A., Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticized Metakaolin concrete. Cement and Concrete Research, 26 (10) (1996), pp. 1537-1544

Wittmann F.H., Grundlagen eines modells zur beschreibung charakteristischer eigenschaften des betons. Technical report 290, DAfStb, Berlin, 1977

Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng C., Characteristics of Hemicellulose. Cellulose and Lignin Pyrolysis. Fuel, 86 (12-13) (2007), pp. 1781-1788

Yixin S., Surendra P.S., Mechanical Properties of PVA Fiber Reinforced Cement Composites Fabricated by Extrusion Processing. ACI materials Journal, 94 (6) (1997)

Young J.F., and Hansen W., Volume Relationships for C-S-H Formation Based on Hydration Stoichiometries. Materials Research Society Symposium Proceedings, 85 (1987), p. 313

Yuana Q., Shib C., De Schutter G., Audenaert K., Deng D., Chloride binding of cement-based materials subjected to external chloride environment - A review, Construction and Building Materials, 23 (1) (2009), pp. 1-13

Zibara H., Binding of external chloride by cement pastes. PhD thesis, Department of Building Materials, University of Toronto, Canada, 2001

Chapitre 2. Protocole expérimental

I. Matériels

1. Précurseurs naturels

1.1. Pouzzolane naturelle

La pouzzolane naturelle peut être d'origine volcanique ou provenir de roches sédimentaires. [Ramachandran et al., 2002], Elle est utilisée dans la construction mais aussi pour l'assainissement de l'eau [Mouli et Khelafi, 2008 ; Ndi et al., 2008]. La pouzzolane naturelle étudiée provient de Rivière-Sens à Gourbeyre dans le Sud de la Basse-Terre (Guadeloupe) proche du volcan de la Soufrière (Figure 2-1). Elle a été fournie par les Sablières de Guadeloupe, entreprise qui exploite des pouzzolanes, granulats, sables et déblais.

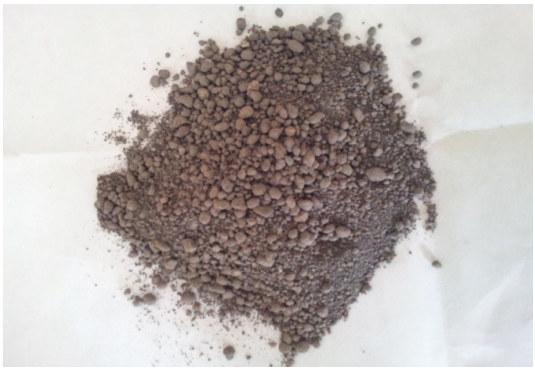

Figure 2-1. Pouzzolane naturelle

1.2. Canne à sucre et bagasse

La canne à sucre est une herbe géante de la famille des Poaceae. La dizaine d'espèces dénombrées, est classée en deux catégories : les cannes à sucre sauvages et celles cultivées. Dans la catégorie sauvage, les espèces *Saccharum spontaneum* et *Saccharum robustum* sont rencontrés. Tandis que dans la catégorie cultivée, il y a les espèces *Saccharum officinarum*, *Saccharum edule*, *Saccharum barberi* et *Saccharum simense* [Cheesman, 2004 ; Bakker, 1999].

La canne à sucre pousse en zones tropicale et subtropicale (Figure 2-2(a)) ; en fonction des conditions environnementales, elle atteint sa maturité entre 10 et 22 mois. Elle croît en massifs de tiges de 1,25 à 7,25 cm de diamètre pouvant mesurer jusqu'à 7 mètres de hauteur [Munoz et al., 2011].

La bagasse est le résidu fibreux obtenu après extraction du jus de la canne à sucre (Figure 2-2(b)) [Chen et Chou, 1993]. En Guadeloupe, elle est utilisée à des fins énergétiques pour produire de l'électricité [Cann'Elec, Distillerie Bologne], alimenter le bétail ou amender les sols comme engrais [Archimède et al., 2011]. La bagasse de canne à sucre a été récoltée à la distillerie Montebello à Petit-Bourg.

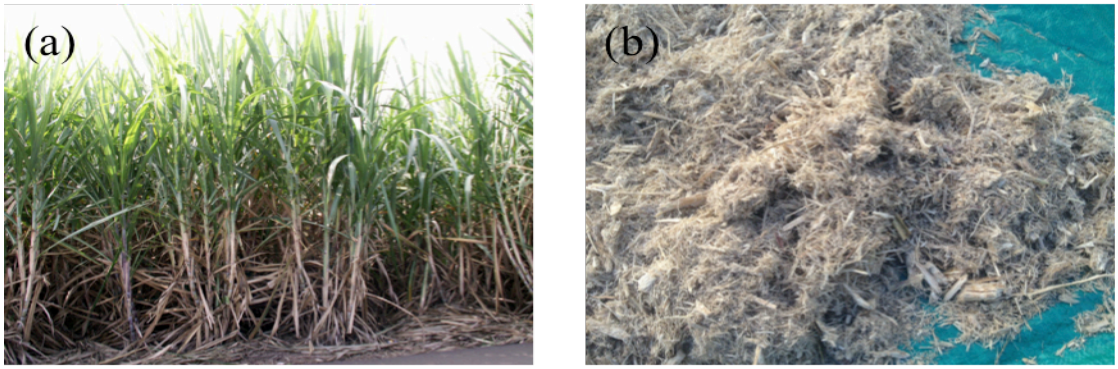

Figure 2-2. (a) Canne à sucre, (b) Bagasse brute

1.3. Bambou

Le bambou est le terme vernaculaire ou commun pour les membres d'un groupe taxonomique particulier de grandes herbes ligneuses dont la hauteur varie entre 10 cm et 20 m (Figure 2-3). Il appartient à la famille des Poaceae, comme la canne à sucre et à la sous-famille des Bambusoideae. Plus de 1000 espèces ayant une croissance rapide sont comptabilisées, la maturité est atteinte au bout de 5 ans. Les bambous sont présents principalement dans les zones tropicales, mais ils existent aussi dans les zones subtropicales et tempérées de tous les continents. Le bambou est utilisé dans l'artisanat et la construction depuis des centaines d'années dans des pays tels que la Chine et l'Inde [Wong, 2004]. Les troncs de bambou ont été récoltés dans les hauteurs de Petit-Bourg. Nous avons valorisé une espèce invasive de l'île qui menacevle développement des espèces locales, le nom de cette espèce est *bambusa vulgaris shrad*.

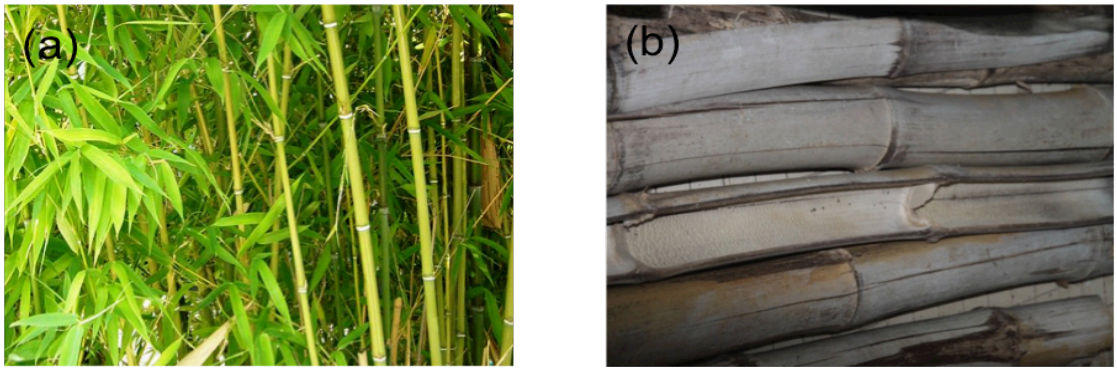

Figure 2-3. (a) Bambou, (b) Tronc de bambou brut sec

2. Ciments

Nous avons utilisé trois ciments disponibles en Guadeloupe et en France hexagonale, respectant la norme AFNOR NF EN 197-1 [Norme NF EN 197-1, 2001] :

- CEM I 52,5 N CE CP2 NF « SB »

Utilisé pour l'étude de la durabilité des mortiers et l'élaboration des composites fibres végétales/ciment, c'est un ciment Portland blanc obtenu grâce à des matières premières (calcaires, kaolin) très pures [Abdo, 2008]. Il provient de l'usine de Cruas, France (Calcia) et est vendu par LA PALETTE, Guadeloupe. Il est destiné aux bétons apparents blancs ou colorés, visant à valoriser l'architecture [Calcia] [Tableau 2-1].

- CEM I 52,5 R CP2 NF

Utilisé pour l'étude de l'activité pouzzolanique et l'hydratation, c'est aussi un ciment Portland gris. Il provient de l'usine de Teil, France (Lafarge). Il est généralement utilisé pour les bétons armés ou non armés en milieu froid ou montagneux [Tableau 2-1].

- CEM II 32,5 N CE NF « Le Classic »

C'est un ciment Portland à la pouzzolane naturelle. Il est constitué de 83% en masse de clinker et 17% en masse de pouzzolane naturelle. Il est fourni par le groupe Lafarge (Pointe-à-Pitre, Guadeloupe). Il est utilisé pour les bétons courants (murs, fondations, poteaux, dallages, etc.) [Tableau 2-1]. Il servira de ciment référence pour cette étude.

Le Tableau 2-1 indique les caractéristiques physiques et mécaniques des ciments étudiés.

Tableau 2-1. Quelques caractéristiques physiques et mécaniques des ciments étudiés

	Résistances à la compression (MPa)	**Début de prise (min)**	**Blaine (cm^2/g)**

	2 jours	28 jours		
32,5 N	15,9	43,4	212	3690
52,5 N	36	70	160	4200
52,5 R	38	70	Nd	nd

nd : non déterminé

3. Sable normalisé

Le sable utilisé est un sable naturel normalisé CEN (sable normalisé ISO). Il provient de la Société Nouvelle du Littoral (Leucate, France). La distribution granulométrique (Tableau 2-2) déterminée par tamisage est conforme aux exigences des normes NF EN 196-1 et ISO 679 : 2009 [Norme NF EN 196-1, 2006 ; Norme ISO 679, 2009].

Tableau 2-2. Distribution granulométrique du sable

Tamis ouverture des mailles (mm)	Refus cumulés (%)
0,08	99 ± 1
0,16	87 ± 5
0,50	67 ± 5
1,00	33 ± 5
1,60	7 ± 5
2,00	0

Le sable est conditionné dans des sachets de polyéthylène contenant chacun (1 350 ± 5) g. Cette répartition granulométrique est complétée par des contrôles de masse des sachets, des mesures du taux d'humidité et des résistances mécaniques, selon les exigences des normes précédemment citées.

II. Méthodes

1. Préparation des pouzzolane broyée, cendres et fibres de bagasse

1.1. Obtention de la pouzzolane broyée

La pouzzolane naturelle a été broyée dans un broyeur à billes (Fritsch, France) pendant 10 minutes à 500 tr/min (Figure 2-4) afin d'obtenir une poudre visuellement fine, dont la distribution de taille a été déterminée grâce au granulomètre CILAS 1090. Une fois broyée, elle est introduite dans un récipient hermétique jusqu'à son utilisation.

Figure 2-4. Pouzzolane naturelle broyée

1.2. Calcination des précurseurs végétaux

Les précurseurs secs de bagasse et bambou ont été broyés à l'aide d'un broyeur à couteaux (Restch, France) afin d'obtenir des particules fibreuses ayant un diamètre inférieur à 0,6 cm. Par la suite, elles ont été introduites dans une nacelle en titane pour être calcinées (Carbolite, Angleterre) à 600 et 800 °C, avec une rampe de montée en température de 30 °C/min jusqu'à l'obtention de cendres sans présence visuelle d'imbrûlé. La durée de calcination est de 2 et 3 heures, respectivement pour la bagasse et le bambou. Les cendres obtenues sont broyées dans un broyeur à billes (Restch, France) pendant 2 minutes à 500 tr/min (Figure 2-5) afin d'obtenir une poudre visuellement fine, dont la taille a été déterminée grêce au granulomètre CILAS 1090. Après calcination et broyage, les cendres sont stockées dans un récipient hermétique jusqu'à leur utilisation.

Figure 2-5. Aspect des cendres après broyage

1.3. Obtention de fibres de bagasse brutes et pyrolysées

La bagasse brute sèche est broyée à un diamètre inférieur à 0,6 mm à l'aide d'un broyeur à couteaux (Restch, France). Elle est ensuite tamisée entre 0,4 et 1 mm de diamètre (Figure 2-6(a)) dans une tamiseuse à mouvement horizontal circulaire (Restch, France). Une partie des fibres brutes obtenues est pyrolysée à 200 °C (Figure 2-6(b)), sous un flux d'azote (2L/h)

pendant 2 heures dans un four tubulaire de fabrication artisanale fabriqué au laboratoire [Bilba et al., 2003].

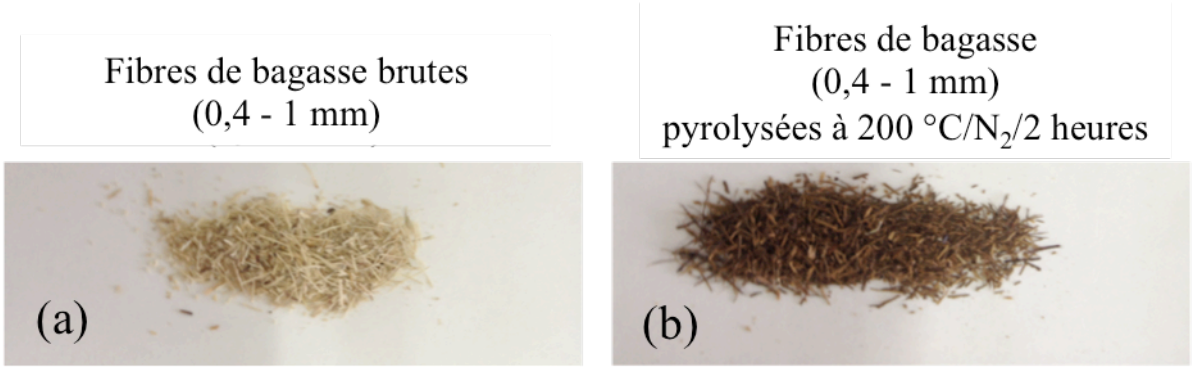

Figure 2-6. (a) Fibres de bagasse brutes, (b) Fibres de bagasse pyrolysées

2. Caractérisation des cendres et de la pouzzolane naturelle

2.1. Détermination des compositions chimiques

Les teneurs en oxydes des échantillons pulvérulents (pouzzolane naturelle, cendres) ont été déterminées par spectrométrie de fluorescence X au Service Central d'Analyse du CNRS à Lyon.

2.2. Détermination de la cristallinité

Les spectres de diffraction des rayons X des cendres de bagasse de canne à sucre calcinées à 600 °C et de tronc de bambou calcinées à 600 et 800 °C ainsi que la pouzolane naturelle ont été réalisés par le service rayons X de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB). Le spectre de diffraction des rayons X des cendres de bagasse de canne à sucre calcinées à 800 °C a été réalisé par le Centre Commun de Caractérisation de l'Université des Antilles et de la Guyane (C3MAG) en Guadeloupe.

2.3. Détermination des granulométrie et surface spécifique

La distribution de taille des particules de cendres, de pouzzolane broyée et de ciment a été déterminée grâce à un granulomètre CILAS 1090 (CILAS, France) par voie humide. Les particules sont dispersées dans l'éthanol puis envoyées devant un faisceau LASER. La distribution de taille des particules est déduite par l'analyse des tâches de diffraction du faisceau du LASER.

Leurs surfaces spécifiques, qui désignent la surface totale de l'échantillon par unité de masse, ont été obtenues grâce à un perméabilimètre de BLAINE (Controlab, France) dont le principe

est basé sur la mesure de la vitesse d'écoulement de l'air à travers un lit de poudre. Trois essais par échantillons ont été réalisés.

2.4. Microstructure / analyse morphologique

Les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) des cendres, de la pouzzolane naturelle et ont été obtenus grâce à un microscope JEOL JSM-35CF avec une tension d'accélération des électrons de 15 kV au Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC, Toulouse). Le cliché de microscopie du ciment CEM II 32,5N a été obtenu grâce à un microscope Hitachi S 2500 au Centre Commun de Caractérisation des Antilles et de la Guyane (C3MAG) en Guadeloupe.

3. Etude de la matrice cimentaire modifiée

3.1. Elaboration des pâtes de ciment et des mortiers modifiés

Les pâtes de ciment ont été mélangées grâce à un mixeur plongeant (Techwood, France) pendant 2 minutes. Les mortiers ont été réalisés suivant la norme NF EN 196-1 pour réaliser des échantillons prismatiques 4 x 4 x 16 cm^3 [Norme NF EN 196-1, 2006]. Les Tableaux 2-3 et 2-4 indiquent la formulation des pâtes de ciment et des mortiers respectivement.

Tableau 2-3. Formulation des pâtes de ciment

Nom de l'échantillon	CEM I 52,5 R (g)	Pouzzolane naturelle (g)	Cendres de bagasse (g)	Cendres de bambou (g)	Eau (g)
REFERENCE R-P	100	0	0	0	50
BAG10 R-P	90	0	10	0	50
BAM10 R-P	90	0	0	10	50
POU15BAG5 R-P	80	15	5	0	50
POU15BAM5 R-P	80	15	0	5	50

La nomenclature adoptée pour les pâtes de ciment et les mortiers modifiés est :

SX avec S = Substitution (POU = pouzzolane naturelle, BAG = cendres de bagasse, BAM = cendres de bambou) et X = teneur massique de substitution. Ces symboles peuvent être doublés en cas de double substitution, donc pour une matrice ternaire, il devient alors SXS'X'
N = CEM I 52,5N, R = CEM I 52,5R
P = pâtes de ciment, M = mortiers

Exemple : BAG10 R-M est un mortier constitué de 90% de ciment CEM I 52,5 R et 10% de cendres de bagasse

Tableau 2-4. Formulation des mortiers

Nom de l'échantillon	CEM I 52,5 N (g)	CEM I 52,5 R (g)	CEM II 32,5 N (g)	Pouzzolane naturelle (g)	Cendres de bagasse (g)	Cendres de bambou (g)	Sable normalisé (g)	Eau (g)
REFERENCE N-M	450	0	0	0	0	0	1350	225
REFERENCE R-M	0	450	0	0	0	0	1350	225
CLA M	0	0	450	0	0	0	1350	225
BAG10 R-M	0	405	0	0	45	0	1350	225
BAG10 N-M	405	0	0	0	45	0	1350	225
BAM10 R-M	0	405	0	0	0	45	1350	225
POU10 R-M	0	405	0	45	0	0	1350	225
POU15BAG5 R-M	0	360	0	67,5	22,5	0	1350	225
POU15BAM5 R-M	0	360	0	67,5	0	22,5	1350	225
POU20 R-M	0	360	0	90	0	0	1350	225

3.2. Détermination de l'activité pouzzolanique

3.2.1. Essai Chapelle

La quantité d'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ fixée par la pouzzolane broyée et les cendres a été déterminée par dosage colorimétrique. 1g de matériau a été mélangé à 1g de $Ca(OH)_2$ dans 200 mL d'eau distillée pendant 16 heures à 90 °C. La teneur en $Ca(OH)_2$ libre (exprimée en

mg de CaO/g de cendres) est déterminée grâce au dosage du filtrat par une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol/L. Trois essais par type de matériaux ont été réalisés.

3.2.2. Fixation de la chaux hydratée

Le test consiste à suivre, avec le temps, la concentration d'une solution d'hydroxyde de calcium, mise en contact avec 1g de pouzzolane broyée ou de de cendres. La concentration en hydroxyde de calcium restant en solution a été déterminée après 1, 7, 28 et 90 jours de mise en contact. A chaque échéance, la solution a été filtrée et une prise d'essai de 20 mL a été dosée par une solution d'EDTA (0,0178 mol/L) [Frias et al., 2005]. Trois dosages par solution ont été réalisés.

La concentration molaire en hydroxyde de calcium fixée a été obtenue en soustrayant la concentration molaire de la solution de chaux initiale à la concentration molaire déterminée lors du dosage.

3.2.3. Décomposition thermique

La variation de masse des pâtes de ciment lors d'une montée en température a été suivie à l'aide d'un analyseur thermique simultané, en anglais simultaneous thermal analyzer (STA) (Perkin Elmer, France). Les échantillons de pâtes cimentaires ont été broyés puis introduits dans la nacelle en céramique de l'analyseur. L'étude de la décomposition thermique des pâtes de ciment a été réalisée entre 50 et 900 °C avec une rampe de montée en température de 10 °C/min. L'environnement du four est maintenu sous atmosphère inerte à l'aide d'azote avec un débit de 20 mL/min.

Les résultats ont été traités par le logiciel Pyris afin de déterminer les températures des évènements et les pertes de masse associées à chaque évènement. Sur une courbe thermogravimétrique, trois zones principales sont observées :

- le départ de l'eau des pores et la décomposition des hydrates, entre 20 et 200 °C,
- la déshydratation de la portlandite $Ca(OH)_2$, entre 400 et 600 °C,

$$Ca(OH)_{2\,(s)} = CaO_{\,(s)} + H_2O_{\,(g)} \qquad (2.1)$$

- la décarbonatation de la calcite $CaCO_3$, entre 600 et 800 °C.

$$CaCO_{3\,(s)} = CO_{2\,(g)} + CaO_{\,(s)} \qquad (2.2)$$

La quantité de portlandite est calculée grâce à l'équation suivante :

$$\%\ \mathrm{CH} = \%\ \mathrm{H} * \frac{\mathrm{M_{CH}}}{\mathrm{M_H}} \tag{2.3}$$

avec % CH : teneur exprimée en % de la portlandite, % H : perte de masse exprimée en % de l'eau entre 400 et 600 °C , M_{CH}, M_H : masses molaires de la portlandite et de l'eau respectivement en g/mol

Elle est ajustée en tenant compte de la réaction de carbonatation (Eq. 2.4) en calculant la teneur en carbonate de calcium :

$$Ca(OH)_{2\,(s)} + CO_{2\,(g)} = CaCO_{3\,(s)} + H_2O_{\,(l)} \tag{2.4}$$

$$\%\ \mathrm{CaCO_3} = \%\ \mathrm{CO_2} * \frac{\mathrm{M_{CaCO_3}}}{\mathrm{M_{CO_2}}} \tag{2.5}$$

avec % $CaCO_3$: teneur exprimée en % du carbonate de calcium, % CO_2 : perte de masse exprimée en % du dioxyde de carbone entre 600 et 800 °C, $\mathrm{M_{CaCO_3}}$ et $\mathrm{M_{CO_2}}$: masses molaires du carbonate de calcium et du dioxyde de carbone respectivement en g/mol.

Un essai par composition a été réalisé.

3.2.4. Détermination de l'indice d'activité pouzzolanique

L'indice d'activité pouzzolanique (Eq 1.30) a été déterminé à partir des résistances à la compression de mortiers modifiés à 7 et 28 jours. Ces mortiers ont été élaborés selon les directives de la norme AFNOR NF EN 196-1 [Norme NF EN 196-1, 2006]. Quatre essais par composition ont été réalisés.

3.3. Masse volumique apparente, porosité accessible à l'eau

La masse volumique apparente des éprouvettes de mortiers (ρ_d) et la porosité accessible à l'eau dans ces mortiers (ε) sont déterminées à partir des pesées suivantes :

- pesée dans l'air de l'échantillon sec (M_{sec}),
- pesée hydrostatique dans l'eau de l'échantillon saturée d'eau (M_{eau}),
- pesée à l'air de l'échantillon saturée d'eau (M_{air}).

Deux mesures par pesée ont été réalisées. A partir de ces données, la masse volumique apparente (ρ_d) et la porosité accessible à l'eau (ε) sont calculées à partir des équations suivantes [Norme NF EN 18-459, 2010] :

$$\rho_d = \frac{M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} \times \rho_{eau} \quad (2.6)$$

$$\varepsilon = \frac{M_{air} - M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} \quad (2.7)$$

3.4. Absorption capillaire

L'essai consiste à suivre l'évolution de la masse des échantillons en fonction du temps [AFPC 1997], les échantillons étant posés sur une éponge humide (Figure 2-7). Les faces latérales de deux éprouvettes de mortiers de dimensions 4 x 4 x 8 cm^3 ont été recouvertes d'un film étanche. Les échantillons sont ensuite séchés à l'étuve à 100 °C jusqu'à stabilisation de la masse, c'est à dire jusqu'à une variation de masse de 0,05% entre deux pesées espacées de 24 heures, puis ils sont ramenés à température ambiante dans un dessiccateur avant l'essai.

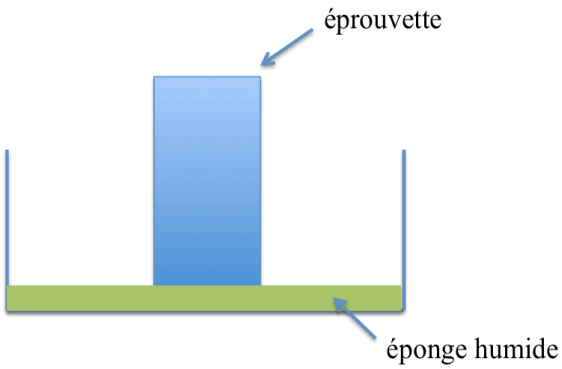

Figure 2-7. Schéma du dispositif d'absorption capillaire

Les pesées sont réalisées après avoir enlevé la couche superficielle d'eau à la surface des éprouvettes. La masse d'eau absorbée (A) par unité de surface à chaque échéance est calculée selon la formule ci-après :

$$A = \frac{M_t - M_i}{S} \quad (2.8)$$

avec A : masse d'eau absorbée par unité de surface, M_i : masse initiale de l'éprouvette en kg, T, M_t : masse de l'éprouvette à un instant t en kg, S : surface de l'éprouvette en m^2.

3.5. Chaleur d'hydratation

La chaleur d'hydratation des pâtes de ciment a été mesurée à l'aide d'un microcalorimètre isotherme TAM AIR (TA Instrument, France). Le microcalorimètre ainsi que les différents matériaux ont été placés dans une pièce où la température et l'humidité ont été contrôlées pour prévenir des chocs thermiques liés à la différence de température entre les échantillons et le microcalorimètre. La mesure s'effectue à l'aide de deux cellules, une de référence remplie d'eau ultra pure et une de mesure contenant l'échantillon. La chaleur dégagée par les différentes pâtes de ciment (5 g) a été enregistrée pendant 8 jours. Un essai par composition a été réalisé.

3.6. Durabilité de la matrice cimentaire

3.6.1. Mesure du potentiel de corrosion (E_{corr})

Le principe de cette méthode est la mesure du potentiel du métal par rapport à une électrode de référence placée à la surface de la matrice cimentaire. L'électrode de référence peut être une électrode au calomel saturée ou une électrode cuivre-sulfate de cuivre.

Cette méthode est décrite par la norme ASTM C876 [Norme ASTM C876, 2009] (Figure 2-8), le potentiel mesuré est analysé sous forme de probabilité de corrosion. Ainsi le Tableau 2-5 montre que, par exemple pour un potentiel inférieur à -276 mV par rapport à l'électrode de calomel saturée, il y a une probabilité supérieure à 90% que la corrosion de l'armature se produise.

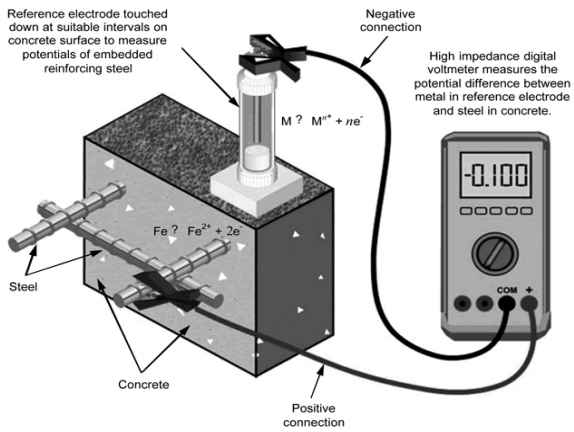

Figure 2-8. Schéma du montage pour la mesure du potentiel de corrosion norme ASTM C876

Tableau 2-5. Probabilité de corrosion d'après le relevé de potentiel

E_{corr}* (mV)	Probabilité de corrosion	Activité de corrosion
$E_{corr} > -125$	< 10 %	Négligeable
$-126 > E_{corr} > -275$	50 %	Initiée
$E_{corr} < -276$	> 90 %	Avancée

*par rapport à l'électrode au calomel saturée

3.6.2. Géométrie et vieillissement des éprouvettes pour l'étude de la corrosion

Il s'agit d'éprouvettes cylindriques de mortier (Ø = 5 cm H = 10 cm) renforcées chacune par une barre d'acier de 10 mm de diamètre (Figure 2-9). La barre d'acier de 14 cm de longueur est décapée à la meule et revêtue d'une peinture anti-corrosion sur une longueur de 7 cm sur sa partie supérieure et 2 cm sur sa partie inférieure. La jonction entre l'armature métallique et le mortier est recouverte d'une résine époxy afin d'être isolée et d'éviter la pénétration de dioxyde de carbone ou tout autre composé.

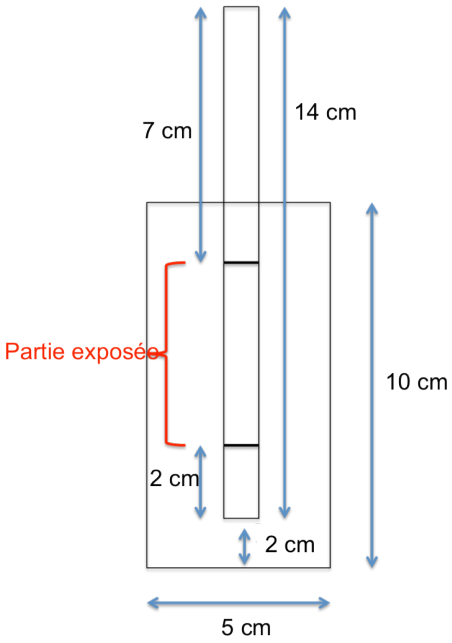

Figure 2-9. Géométrie des éprouvettes

Après 28 jours de vieillissement dans un bain aqueux, les éprouvettes sont introduites dans une solution de chlorure de sodium (NaCl) à 3,5% massique [Nunez-Jaquez et al., 2012 ; Fajardo et al., 2009]. Les mesures de potentiel de corrosion sont effectuées toutes les semaines pendant 4 mois sur trois éprouvettes de même composition.

3.6.3. Résistance aux ions sulfates

La résistance aux ions sulfates est déterminée indirectement par la mesure de la résistance à la compression de mortiers élaborés selon la norme AFNOR NF EN 196-1 [Norme NF EN 196-1, 2006]. Une partie des mortiers est immergée dans une solution de sulfate de sodium à 5 % en masse, l'autre dans un bain d'eau. La solution de sulfate de sodium est renouvelée toutes les quatres semaines pour limiter l'augmentation du pH due au lessivage des ions HO^- des mortiers. La perte de résistance à la compression (PRC) exprimée en % est calculée suivant l'équation :

$$\mathrm{PRC} = \frac{\mathrm{A} - \mathrm{B}}{\mathrm{A}} * 100 \qquad (2.9)$$

avec

A : résistance à la compression moyenne des mortiers immergés dans un bain d'eau (MPa)

B : résistance à la compression moyenne des mortiers dans la solution de sulfate de sodium (MPa)

La résistance à la compression est calculée après 28, 56, 90, 180 jours d'immersion. Deux essais par formulation ont été réalisés.

4. Étude des fibres de bagasse

4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des fibres de bagasse brutes et pyrolysées ont été réalisés grâce un spectromètre infrarouge Tensor 37 (Brucker, France). Il est équipé d'une source IR, d'une séparatrice moyen infrarouge, d'un laser He-Ne, d'un détecteur DigiTect® DLATGS (sulfate de triglycine deutéré dopé à la L-alanine) et d'un interféromètre du type Rocksolid™. Le spectromètre est équipé d'un dispostif de réflexion totale atténuée (ATR) idéal pour les échantillons épais ou très absorbants et pour les films minces.

4.2. Microstucture / analyse morphologique

Les clichés de miscroscopie électronique à balayage (MEB) des fibres de bagasse brutes, pyrolysées et du tronc bambou ont été obtenus grâce à un microscope avec une tension d'acélération des électrons de 10 kV au Centre Commun de Caractérisation de l'Université des Antilles et de la Guyane (C3MAG, Guadeloupe).

4.3. Décomposition thermique

La décomposition thermique des fibres de bagasse de canne à sucre brutes et pyrolysées a été réalisée suivant la technique décrite dans le paragraphe 3.2.3.

4.4. Absorption d'eau par les fibres de bagasse

Les fibres de bagasse brutes et pyrolysées sont préalablement séchées dans une étuve à 100 °C. Environ 2 grammes sont pesés puis immergés dans de l'eau distillée. Les fibres de bagasse humides sont pesées après 2 heures, 1 jour, 7 jours et 14 jours à l'aide d'une balance précise à ± 0,01 g, pour faire le suivi de la cinétique d'absorption d'eau par les fibres. L'eau à la surface des fibres de bagasse est enlevée à l'aide d'une essoreuse à salade. La quantité d'eau absorbée par gramme de fibres de bagasse (B) est calculée selon l'équation suivante :

$$B = \frac{M_t - M_i}{M_i} \tag{2.10}$$

avec B : masse d'eau absorbée par gramme de fibres de bagasse (g/g de fibres), M_t : masse des fibres humides à l'instant t (g), M_i : masse des fibres sèches (g)

5. Étude des composites fibres végétales/ciment (CFVC)

5.1. Elaboration des composites

Les composites ont été élaborés suivant la méthode de déshydratation sous vide « slurry dewatering » [Savastano et al., 2000].

Les fibres humidifiées sont mélangées, dans un malaxeur normalisé (Controlab, France), avec le ciment, la pouzzolane naturelle et/ou les cendres et l'eau (Tableau 2-6). Le mélange est ensuite versé dans le dispositif permettant de réaliser un vide primaire (Figure 2-10) puis pressé sous 0,5 MPa. Une plaque de composite (190 x 200 mm^2) ayant une répartition aléatoire des fibres est obtenue, son épaisseur varie entre 11 et 16 mm, selon la teneur massique en fibres introduites.

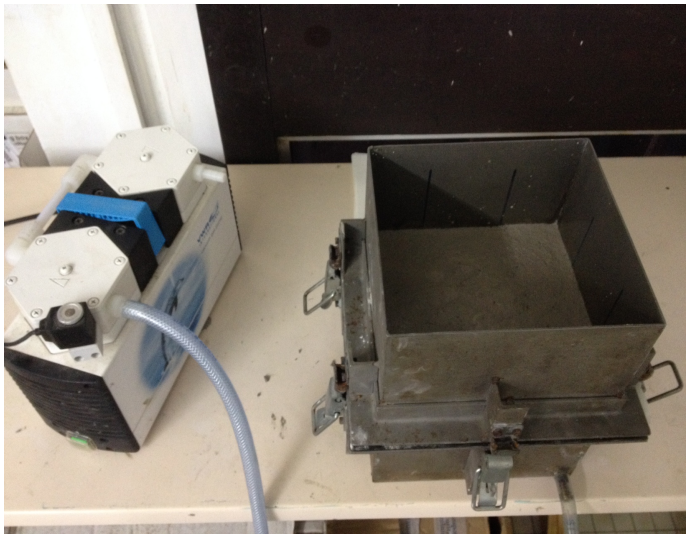

Figure 2-10. Dispositif pour l'élaboration des composites fibres végétales ciment

Tableau 2-6. Composition des composites fibres végétales/ciment.

Nom de l'échantillon	CEM I 52,5 N (g)	CEM II 32,5 N (g)	Pouzzolane naturelle (g)	Cendres de bagasse (g)	Cendres de bambou (g)	Fibres brutes (g)	Fibres pyrolysées (g)	Eau (g)
POU15BAG5	560	0	105	35	0	0	0	560
POU15BAG5 2B	560	0	105	35	0	14	0	560
POU15BAG5 4B	560	0	105	35	0	28	0	560
POU15BAG5 6B	560	0	105	35	0	42	0	560
POU15BAG5 2P	560	0	105	35	0	0	14	560
POU15BAG5 4P	560	0	105	35	0	0	28	560
POU15BAG5 6P	560	0	105	35	0	0	42	560
POU15BAM5 2B	560	0	105	0	35	14	0	560
POU15BAM5 4B	560	0	105	0	35	28	0	560
POU15BAM5 6B	560	0	105	0	35	42	0	560
POU15BAM5 2P	560	0	105	0	35	0	14	560
POU15BAM5 4P	560	0	105	0	35	0	28	560
POU15BAM5 6P	560	0	105	0	35	0	42	560
CLA	0	700	0	0	0	0	0	560
CLA 2B	0	700	0	0	0	14	0	560
CLA 4B	0	700	0	0	0	28	0	560
CLA 6B	0	700	0	0	0	42	0	560
CLA 2P	0	700	0	0	0	0	14	560
CLA 4P	0	700	0	0	0	0	28	560
CLA 6P	0	700	0	0	0	0	42	560

La nomenclature adoptée pour les plaques de composites fibres de bagasse/ciment est :

SX avec S = Substitution (POU = pouzzolane naturelle, BAG = cendres de bagasse, BAM = cendres de bambou) et X = teneur massique de substitution. Ces symboles peuvent être doublés en cas de double substitution, donc pour une matrice ternaire, il devient alors SXS'X' xB et xP sont respectivement les teneurs massiques en fibres brutes et pyrolysées par rapport au liant, avec x = 2, 4 ou 6%

Exemple : POU15BAM5 6P, le composite est constitué de 80% de ciment CEM I 52,5 N, 15% de pouzzolane naturelle, 5% de cendres de bambou et 6% de fibres pyrolyséees.

5.2. Durabilité des composites

Plusieurs modes de vieillissement des composites ont été testés :

- bain aqueux maintenu à 23 °C,
- bain aqueux maintenu à 40 °C,
- enceinte climatique maintenue à 23 °C et 50 % d'humidité relative.

Les échantillons ayant subi un vieillissement dans un bain aqueux ont été séchés en enceinte climatique à 23 °C et 50% d'humidité relative jusqu'à masse constante avant d'être testés.

5.3. Masse volumique apparente, porosité accessible à l'eau

La masse volumique apparente, la porosité des composites fibres végétales/ciment ont été déterminés suivant les prescriptions de la norme ASTM C 948 (2009).

Elles ont été déterminées à partir des pesées suivantes :

- pesée dans l'air de l'échantillon sec (M_0),
- pesée hydrostatique dans l'eau de l'échantillon saturée d'eau (M_1),
- pesée à l'air de l'échantillon saturée d'eau (M_2).

Trois mesures par pesée ont été réalisées. A partir de ces données, la masse volumique apparente (M_v) et la porosité accessible à l'eau (P) sont calculées à partir des équations suivantes [Norme ASTM C 948, 2009] :

$$M_v = \frac{M_0}{M_2 - M_1} \times \rho_{eau} \qquad (2.11)$$

$$P = \frac{M_2 - M_0}{M_2 - M_1} \times 100 \qquad (2.12)$$

5.4. Chaleur spécifique massique des composites

La chaleur spécifique massique d'un matériau d'isolation est un paramètre-clé qui décrit son aptitude à accumuler de la chaleur. Elle a été déterminée à l'aide d'un calorimètre de mélange et de réaction C80 (Setaram, France).

La mesure s'effectue à l'aide de deux cellules, une de référence vide et une de mesure contenant l'échantillon. Comme de grandes masses de l'échantillon sont préférées pour une détermination précise de la chaleur spécifique, le calorimètre C80 est parfaitement adapté pour cette mesure.

Des thermocouples, entourant les cellules de référence et de mesure, mesurent le flux de chaleur dégagée ou absorbée au cours du processus (Figure 2-11).

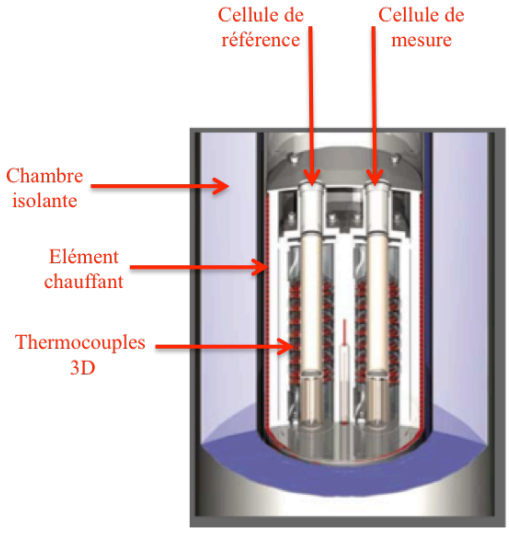

Figure 2-11. Bloc de mesure du calorimètre Setaram C80

L'étalonnage du calorimètre a été effectué en utilisant la méthode de l'effet Joule. Ainsi, une impulsion de 1 mW et une durée fixe de 500 secondes ont été appliquées pour déterminer le polynôme de sensibilité. La température a été étalonnée par fusion d'indium.

Tous les échantillons ont été pesés et introduits dans une cellule normalisée dûment nettoyée et séchée. La cellule de référence et celle contenant l'échantillon ont été ensuite placées dans le puits de mesure du C80, préalablement maintenu à 303,15 K.

Après une période d'équilibre thermique, le profil de température suivant a été programmé :

- Isotherme à 303,15 K pendant 15 minutes
- Rampe de température de 303,15 à 353,15 K à 0,2 $K.min^{-1}$
- Rampe de température de 353,15 à 303,15 K à 1 $K.min^{-1}$
- Isotherme à 303,15 K pendant 16 heures.

Un blanc semblable a été exécuté en utilisant les mêmes cellules, mais laissées vides. Deux essais par échantillon ont été réalisés.

La chaleur spécifique massique (Cp) (Figure 2-12) est obtenue à partir de l'équation suivante :

$$Cp = \frac{As - Ab}{ms * \beta} \tag{2.13}$$

Avec Cp : chaleur spécifique massique en $J.g^{-1}.K^{-1}$, Ab and As : les amplitudes mesurées en W pour le blanc et pour l'échantillon respectivement, ms : la masse de l'échantillon en g, β : vitesse de chauffage en $K.s^{-1}$

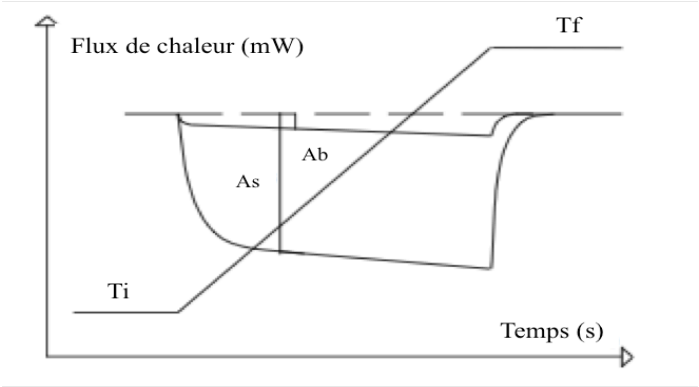

Figure 2-12. Exemple de diagramme d'un essai de capacité thermique

Une régression polynomiale peut être obtenue à partir des données expérimentales, afin d'extrapoler à des températures plus élevées ou plus faibles, que les températures de consigne. Les chaleurs spécifiques massiques des composites ont été calculées à 30 °C.

5.5. Conductivité thermique des composites [Dhali et Toubal, 2010]

Le dispositif de mesure du coefficient de conductibilité thermique employé est la méthode du fil chaud. L'appareillage utilisé est le CT-mètre (Controlab, France) développé par le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB), conforme à la norme NF EN 993-15 [Norme EN 993-15, 2005].

La méthode du fil chaud permet de mesurer la conductivité thermique d'un matériau à partir de l'évolution de la température mesurée par un thermocouple placé à proximité d'un fil résistif. La sonde, constituée du fil résistif et du thermocouple dans un support isolant en kapton, est positionnée entre deux échantillons du matériau à caractériser. Le CT-mètre, développé au CSTB et commercialisé par la société CONTROLAB, utilise cette méthode avec les critères suivants :

- conductivité thermique variant de 0,02 à 5 $W.m^{-1}.K^{-1}$,
- température de mesure comprise entre 20 et 80 °C,
- échantillons de dimensions minimales 80 mm × 40 mm, de quelques millimètres d'épaisseur pour les isolants à quelques centimètres pour les conducteurs. Les dimensions des éprouvettes d'étude ont été de 12 cm × 14 cm.

Une sonde anneau a été utilisée lors de cette étude avec les paramètres suivants (Tableau 2-7) :

Tableau 2-7. Réglages du CT mètre

Type de capteur	**Anneau**
Rayon (m)	0,005
Résistance (Ohm)	3,18
Puissance (W)	2,5
Temps chauffage (s)	30
Temps de mesure (s)	180
Pas de scrutation	1
Variation maximale de température (°C)	25
Puissance sonde (W)	2,412

Chaque mesure a été effectuée six fois avec un délai d'attente d'une heure entre chaque mesure pour un retour à la température ambiante des échantillons mesurés. Lors de chaque essai, les échantillons ont été placés dans une enceinte climatique à 23 °C et 50 % d'humidité relative.

5.6. Résistance mécanique en flexion des composites

La résistance mécanique des plaques de composites fibres végétales/ciment a été mesurée par des tests de flexion 3 points. L'essai de flexion 3 points consiste à appliquer une charge sur une éprouvette reposant sur deux appuis distants de L. La charge est exercée à équidistance des deux appuis (Figure 2-13).

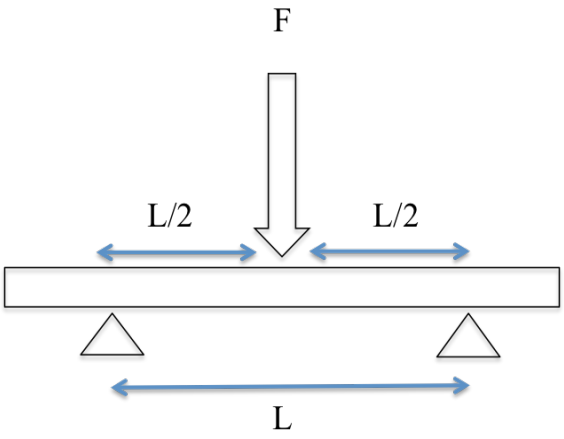

Figure 2-13. Schéma du dispositif de flexion 3 points

Ce test est réalisé grâce à une machine universelle bicolonnes 5967 (INSTRON, France) monté avec une cellule de capacité 500 N. La longueur entre les deux appuis a été fixée à 100 mm et les dimensions des éprouvettes ont été de 12 cm × 3,5 cm, pour des épaisseurs (e) comprises entre 11 et 16 mm. Quatre éprouvettes par composition ont été testées, la charge a été appliquée à la vitesse de 0,5 mm/min.

Le module de rupture (MOR) exprimé en MPa est calculé à partir l'équation suivante :

$$\mathrm{MOR} = \frac{3\mathrm{FI_s}}{2\mathrm{be}^2} \qquad (2.14)$$

avec F : charge de rupture en Newton, I_s : portée entre les axes des supports en millimètres, b : largeur moyenne de l'éprouvette en millimètres, e : épaisseur moyenne en millimètres.

III. Références

Abdo J., Techniques de l'ingénieur, Les matériaux de construction traditionnels - Ciments - C920 - Editions T.I. [Paris, France], REF: TIB224DUO, 2008

AFPC-AFREM, Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité, Compte rendu des journées techniques AFPC-AFREM, Durabilité des bétons, Toulouse, 1997

Archimède H., Xande X., Gourdine J.-L., Fanchone A., Alexandre G., Boval M., Coppry O., Arqu et R., Fleury J., Regnier C., Renaudeau D., La canne à sucre et ses co-produits dans l'alimentation animale. Innovations Agronomiques, 16 (2011), pp. 165-179

Bakker H., Sugar Cane Cultivation and Management, Kluwer Academic/Plenum publishers, New-York, 1999

Cheesman O.D., The Environmental Impacts Of Sugar Production: The Cultivation and Processing of Sugarcane and Sugar Beet, CABI Publishing, Cambridge, 2004

Chen J.C.P., Chou C.-C., Cane Sugar Handbook: A Manual for Cane Sugar Manufacturers and Their Chemists, John Wiley and Sons Inc., Hoboken, 1993

Dhali M., Toubal R., Matériau isolant thermique à base de déchets ménagers et oléicoles. Revue des Energies Renouvelables, 13 (2) (2010), pp. 339-346

Fajardo G., Valdez P., Pacheco J., Corrosion of steel rebar embedded in natural pozzolan based mortars exposed to chlorides. Construction and Building Materials, 23 (2) (2009), pp. 768-774

Frias M., Villar-Cocina E., Sanchez de Rojas M.I., Valencia-Morales E., The effect that different pozzolanic activity methods has on the kineticconstants of the pozzolanic reaction in sugar cane straw-clay ash/lime systems: Application of a kinetic–diffusive model. Cement and Concrete Research, 35 (2005), pp. 2137-2142

http://www.ciments-calcia.fr/FR, consulté le 13 janvier 2104

http://www.rhumbologne.fr/en/cann-elec-project.html, consulté le 12 décembre 2013

Mouli M., Khelafi H., Performance characteristics of lightweight aggregate concrete containing natural pozzolan. Building and Environment, 43 (1) (2008), pp. 31-36

Muñoz R.A., Suchman E.A., Baztarrica J.M., Lehtola C.J., Sugar Cane Cultivation and Processing in Food and Fibre Crops, Myers, Melvin L., Editor, Encyclopedia of Occupational Health and Safety, Jeanne Mager Stellman, Editor-in-Chief. International Labor Organization, Geneva, 2011

Ndi K., Dihang D., Aimar P., Kayem G.J., Retention of Bentonite in Granular Natural Pozzolan: Implications for Water Filtration. Separation Science Technology, 43 (2008), pp. 1621-1631

Norme ASTM C876-87, Standard method test for half-cell potentials of reinforcing steel, 2009

Norme ASTM C948-81 (2009), Standard method test for dry and wet bulk density, water absorption and apparent porosity of thin sections of glass-fiber reinforced concrete, 2009

Norme NF EN 196-1 : Méthodes d'essais des ciments - Partie 1 : détermination des résistances mécaniques, Normalisation Française des Ciments, 2006

Norme NF EN 197-1 : Méthodes d'essais des ciments - Partie 1 : détermination des résistances mécaniques, Normalisation Française des Ciments, 2001

Norme NF EN 993-15 : Méthodes d'essai pour produits réfractaires façonnés denses - Partie 15 : détermination de la conductivité thermique par la méthode du fil chaud (parallèle), Normalisation Française des Ciments, 2005

Norme NF ISO 679 : Ciments - Méthodes d'essai - Détermination de la résistance mécanique, Normalisation Française des Ciments, 2009

Norme NF P 18-459 : Béton - Essai pour béton durci - Essai de porosité et de masse volumique, Normalisation Française des Ciments, 2010

Núñez-Jaquez R.E., Buelna-Rodríguez J.E., Barrios-Durstewitz C.P., Gaona-Tiburcio C., Almeraya-Calderón F., Corrosion of Modified Concrete with Sugar Cane Bagasse Ash. International Journal of Corrosion, vol. 2012 (2012), 5 pages

Pereira, C.L., Savastano Jr.H., Payá J., Santos S.F., Borrachero M.V., Monzo J., Soriano L., Use of highly reactive rice husk ash in the production of cement matrix reinforced with green coconut fiber, Industrial crops and products, 49 (2013), pp. 88-96

Ramachandran V.S., Paroli R.M., Beaudoin J.J., Delgado A.H., Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials, Noyes Publications/William Andrew Publishing, New-York, 2002

Savastano Jr.H., Warden P.G., Coutts R.S.P., Brazilian waste fibres as reinforcement for cement based composites. Cement and Concrete Composites, 22 (5) (2000), pp. 379-384

Wong K.M., Bamboo the amazing grass, International Plant Genetic Ressources Institute/ University of Malaysia, Malaysia, 2004

Chapitre 3. Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différents résultats obtenus concernant l'influence de l'ajout de matériel à potentiel pouzzolanique dans la matrice sur la résistance à la compression et la durabilité des matériaux ainsi que l'influence de l'ajout de fibres végétales sur les propriétés thermiques et mécaniques des composites. Nous proposerons le matériau pouzzolanique le plus intéressant pour le remplacement du ciment ainsi que le composite le mieux adapté pour une utilisation en zone tropicale humide.

I. Modification de la matrice cimentaire : influence de matériaux à potentiel pouzzolanique sur la résistance à la compression et la durabilité

Cette première partie traitera de la modification chimique de la matrice cimentaire par remplacement d'une partie du ciment par des matériaux présupposés présenter une activité pouzzolanique. Il s'agira d'abord de caractériser les matériaux de l'étude puis de déterminer l'activité pouzzolanique des cendres de bagasse et de tronc de bambou ainsi que celle de la pouzzolane naturelle. Dans un second temps, nous étudierons l'hydratation de ciments modifiés avant d'aborder la question de la durabilité de mortiers modifiés et plus particulièrement l'influence du remplacement du ciment par des cendres sur ce dernier paramètre.

1. Caractérisation des matériaux de l'étude

1.1. Diffraction des rayons X

Les Figures 3-1, 3-2, 3-3 et 3-4 présentent respectivement les diffractogrammes des cendres de bagasse de canne à sucre (CBCS600), de tronc de bambou (CB600) calcinées à 600 °C et de bagasse de canne à sucre (CBCS800), de tronc de bambou (CB800) calcinées à 800 °C. Sur ces diffractogrammes, la présence d'un massif pour un angle de diffraction 2θ compris entre 20° et 40° est notée, qui indique la présence d'une phase amorphe dans ces cendres [Hamdan et al., 1997; Della et al., 2002].

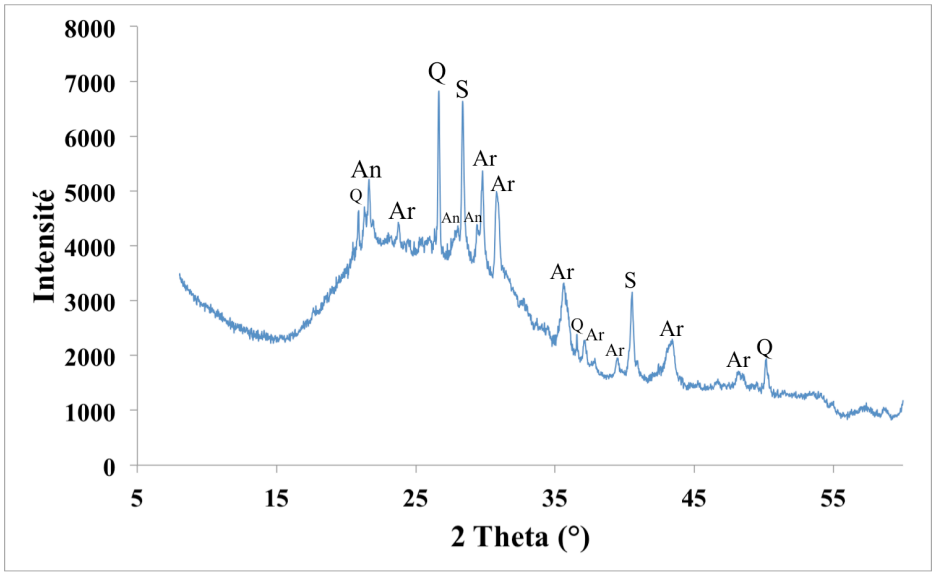

Figure 3-1. Diffractogramme des cendres de bagasse de canne à sucre calcinées à 600°C

Dans les cendres de bagasse de canne à sucre calcinées à 600 °C (Figure 3-1), en plus de la phase amorphe des composés cristallisés tels que la silice ou quartz (SiO_2) noté Q, connus pour présenter différentes variétés allotropiques (Annexe 3), le chlorure de potassium ou sylvite (KCl) noté S, l'anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$) noté An et le sulfate de potassium ou arcanite (K_2SO_4) noté Ar sont observés.

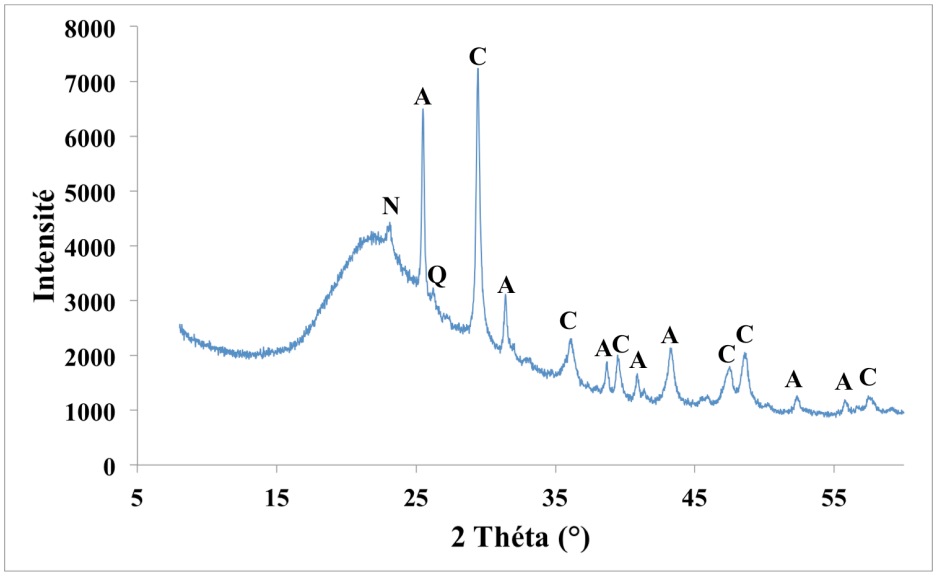

Figure 3-2. Diffractogramme des cendres de bambou calcinées à 600°C

Tandis que dans les cendres de tronc de bambou calcinées à 600 °C (Figure 3-2), les composés cristallisés observés sont le carbonate de calcium ou calcite ($CaCO_3$) noté C, le sulfate de calcium ou anhydrite (Ca_2SO_4) noté A, le quartz (SiO_2) noté Q, et la nepheline ($Na(AlSiO_4)$) noté N.

Dans les cendres de bagasse de canne à sucre calcinéees à 800 °C (Figure 3-3), en plus de la phase amorphe les composés cristallisés observés sont la silice ou quartz (SiO_2) noté Q et l'anhydrite (Ca_2SO_4) noté A.

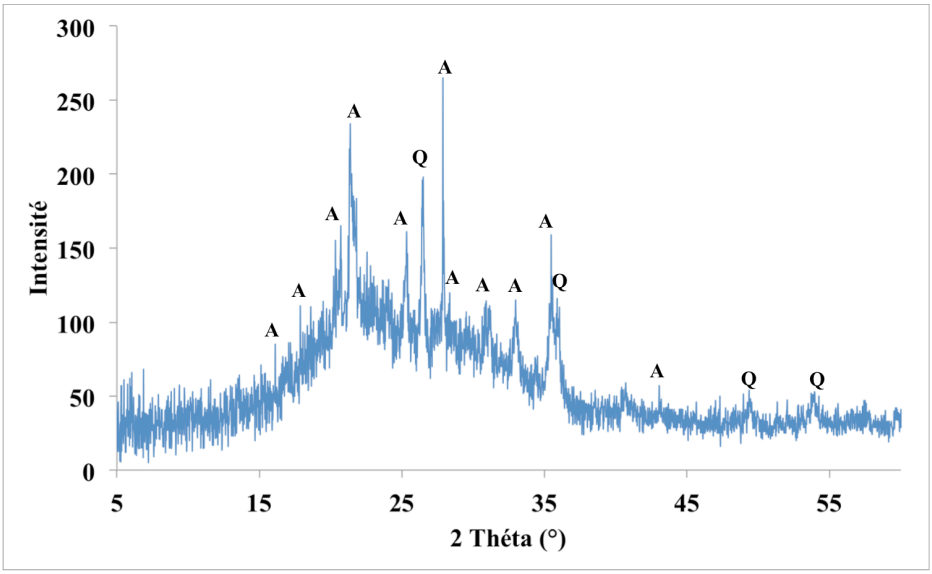

Figure 3-3. Diffractogramme des cendres de bagasse de canne à sucre calcinées à 800°C

Dans les cendres de tronc de bambou calcinéees à 800 °C (Figure 3-4), les composés cristallisés observés sont l'anhydrite (Ca_2SO_4) noté A, le diopside ($CaMgSi_2O_6$) noté Dio, la merwinite ($Ca_3Mg(SiO_4)_2$ et la metalunogène $Al_2(SO_4)_3 14H_2O$.

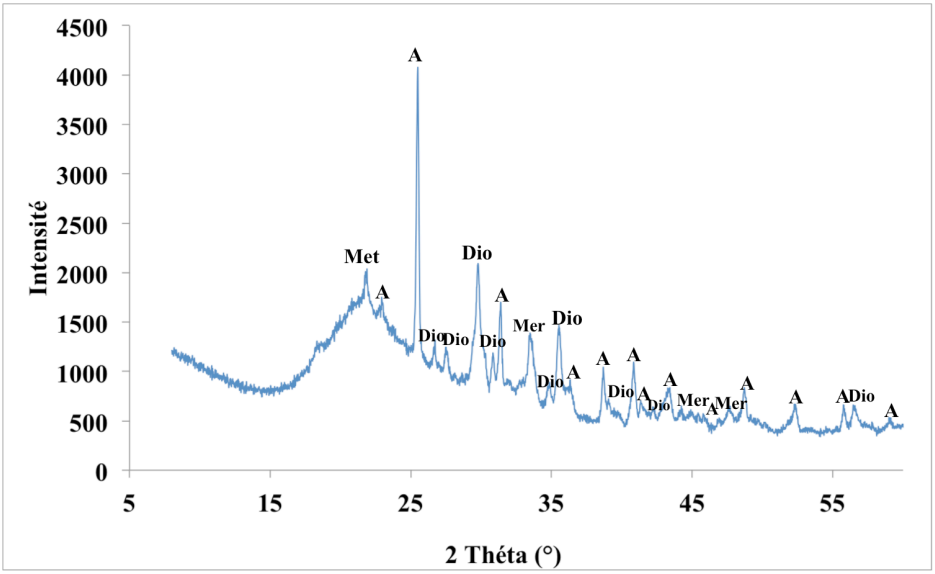

Figure 3-4. Diffractogramme des cendres de bambou calcinées à 800°C

Cette variabilité des composés observés dans les cendres calcinées à 600 et 800 °C serait liée aux différences de composition chimique des sols où sont prélevés les précurseurs végétaux.

Le diffractogramme de la pouzzolane naturelle est montré à la Figure 3-5, il ne présente pas de phase amorphe. Les composés cristallisés observés sont l'anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$) noté An comme pour CBCS600, l'augite alumineuse noté Au ($Ca(Mg,Fe,Al)(Si,Al)_2O_6$) et la forsterite ferreuse noté Fo ($Mg1,460Fe0,54SiO_4$).

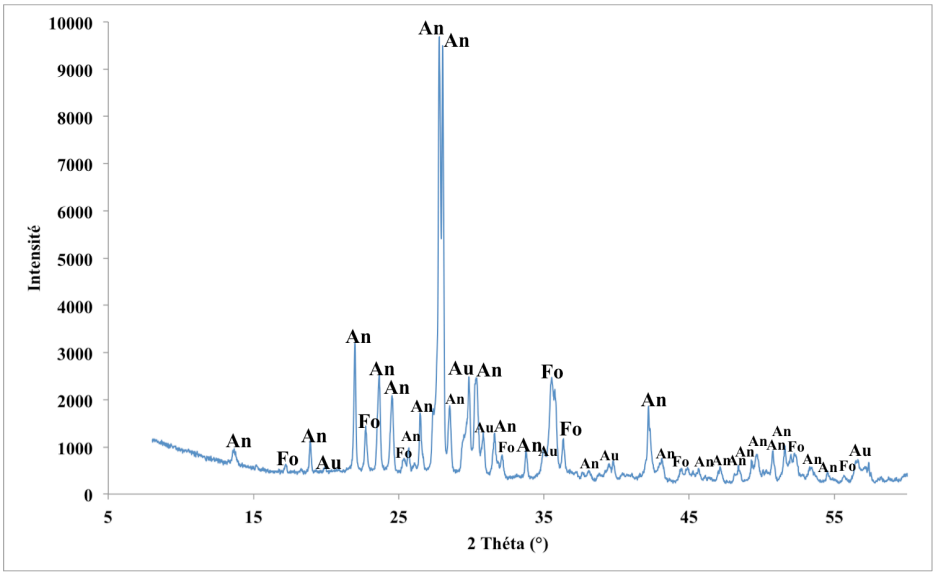

Figure 3-5. Diffractogramme de la pouzzolane naturelle

A 600 et 800 °C, les cendres de bagasse de canne à sucre et de tronc de bambou présentent une phase amorphe, contrairement à la pouzzolane naturelle. La présence de cette phase suggèrerait une certaine activité pouzzolanique des cendres préparées. Pour des raisons environnementales et de coût énergétique, nous avons opté pour la suite de l'étude de réaliser la calcination des précurseurs végétaux à 600°C.

1.2. Microscopie électronique à balayage

Les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) des cendres de bagasse de canne à sucre (CBCS600) et de tronc bambou (CB600) calcinées à 600 °C, de la pouzzolane naturelle (PN) et d'un ciment (CEM II 32,5N) sont présentés à la Figure 3-6.

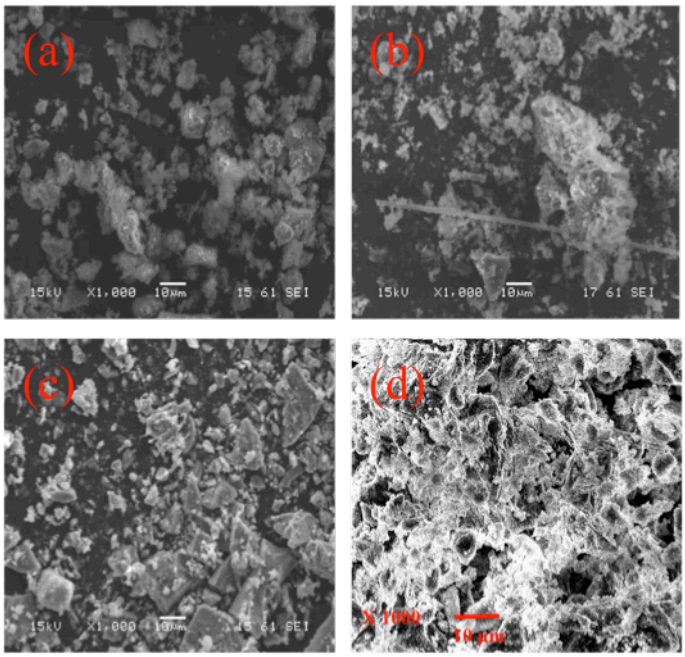

Figure 3-6. Clichés de MEB (x1000) (a) des cendres de bagasse de canne à sucre, (b) des cendres de tronc de bambou, (c) de la pouzzolane naturelle et (d) du ciment CEM II 32,5N

CBCS600, CB600 et PN présentent une distribution de tailles (paragraphe 1.4) et des formes irrégulières qui pourraient être dues au broyage et/ou à l'organisation de la paroi cellulaire des précurseurs végétaux (Figure 3-7). L'irregularité des formes pourrait avoir une influence sur l'activité pouzzolanique des différents matériaux [Cordeiro et al., 2011]. Des particules en forme d'aiguilles dans les cendres de tronc de bambou sont aussi observées.

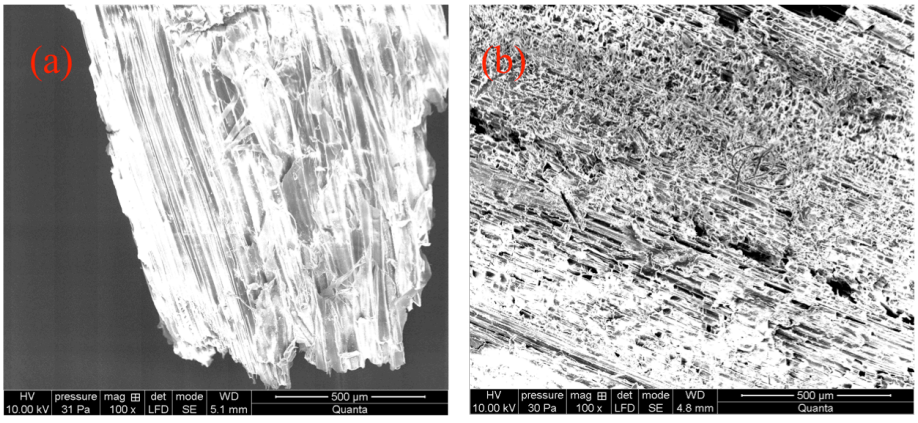

Figure 3-7. Clichés MEB (x100) (a) d'une fibre de bagasse de canne à sucre et (b) d'une fibre de tronc de bambou

Frias et al. (2011) ont indiqué que la morphologie des cendres dépendait de leur procédé d'obtention et de la température de calcination [Frias et al., 2011]. Une étude complémentaire

de l'influence du broyage sur la morphologie et la granulométrie des cendres pourrait être menée afin de confirmer ces constatations.

En revanche, la surface des grains de ciment CEM 32,5N est homogène et poreuse.

Les cendres et la pouzzolane naturelle présentent des grains de taille et de forme irrégulières, tandis que la surface des grains de ciment est homogène et poreuse.

1.3. Composition chimique

Les compositions chimiques des cendres de bagasse de canne à sucre (CBCS600) et de bambou (CB600) calcinées à 600 °C, de la pouzzolane naturelle (PN) et des ciments CEM II 32,5N, CEM I 52,5N et CEM I 52,5R sont présentées dans le Tableau 3-1.

Tableau 3-1. Compositions chimiques des cendres calcinées à 600 °C, de la pouzzolane naturelle et des ciments

Teneurs massiques (%)	CBCS600	CB600	PN	CEM II 32,5N	CEM I 52,5N	CEM I 52,5R
SiO_2	57,7	68,74	43,54	24,66	21,45	22,84
Fe_2O_3	3,22	0,16	7,96	5,04	0,22	1,84
Al_2O_3	6,66	0,15	18,49	7,06	4,08	2,7
CaO	4,15	11,92	12,48	55,70	65,05	67,41
Na_2O	0,26	0,74	2,05	0,28	0,06	0,14
K_2O	13,63	0,54	0,39	0,38	0,20	0,23
MgO	4,16	5,83	4,56	1,60	0,49	0,81
Cl	0,84	0,12	-	-	-	-
Perte au feu	0,17	0,42	0,86	1,87	1,45	1,72
Taux d'humidité	1,63	1,96	2,72	-	-	-
SiO_2+ Fe_2O_3+ Al_2O_3	67,58	69,05	69,99	-	-	-

Les cendres de bagasse de canne à sucre (CBCS600) sont principalement composées d'oxydes de silicium (SiO_2), de potassium (K_2O), d'aluminium (Al_2O_3), de magnésium (MgO), de calcium (CaO) et de fer (Fe_2O_3). Tandis que pour les cendres de bambou, les principaux composés sont les oxydes de silicium (SiO_2), de calcium (CaO) et de magnésium (MgO). Pour la pouzzolane naturelle, les composés majoritaires sont les oxydes de silicium (SiO_2), d'aluminium (Al_2O_3), de calcium (CaO), de fer (Fe_2O_3), de magnésium (MgO) et de sodium (Na_2O). Des traces de chlore sont retrouvées dans les cendres de bagasse de canne à sucre et de bambou. La présence de sylvite (KCl) dans les cendres de bagasse a été confirmée

par les spectres de diffraction des rayons X. Elle pourrait être liée à la présence d'engrais dans les sols [Institut technique tropical, 2011].

Cassidy et Ashton (2007) expliquent que la composition chimique des cendres issues de la biomasse végétale dépend de l'origine botanique des précurseurs végétaux ainsi que de la nature du sol [Cassidy et Ashton, 2007]. Ceci pourrait expliquer les différences entre les teneurs en oxydes des cendres de bagasse de canne à sucre et celles de tronc de bambou. Pour les cendres de bagasse de canne à sucre, Suliman et Almola (2011) ont montré que leur composition chimique dépendait du lieu de prélèvement et de la nature du précurseur végétal [Suliman et Almola, 2011]. Ces constatations sont confirmées par Ganesan et al. (2007) et Cordeiro et al. (2008), qui montrent que les compositions chimiques des cendres de bagasse de canne à sucre sont variables en fonction du lieu d'origine des précurseurs végétaux [Genesan et al., 2007 ; Cordeiro et al., 2008].

Concernant la composition chimique de la pouzzolane naturelle, elle dépendrait de la composition minérale du sol où elle a été extraite, qui elle-même dépend de l'origine géologique et en particulier du type d'éruption volcanique qui l'a produite [Day et al. 2013].

La somme des oxydes de silicium, de fer et d'aluminium ($SiO_2 + Fe_2O_3 + Al_2O_3$) est égale à 67,58% pour les cendres de bagasse de canne à sucre, 69,05% pour les cendres de tronc de bambou et 69,99% pour la pouzzolane naturelle. Ces valeurs sont inférieures mais très proches de celle préconisée par la norme ASTM C618 qui est de 70% minimum [Norme ASTM C618, 2008]. En effet, cette norme spécifie les exigences chimiques pour les pouzzolanes naturelles brutes ou calcinées et les cendres volantes pour leur utilisation dans les bétons. Seule la pouzzolane répond aux exigences de la norme en terme de composition chimique. Néanmoins, des cendres de bagasse n'ayant pas la teneur minimale requise en $SiO_2 + Fe_2O_3 + Al_2O_3$ ont déjà montré une activité pouzzolanique [Cordeiro et al., 2009]. Du point de vue des exigences physiques, l'indice d'activité pouzzolanique a été mesuré et il fera l'objet du paragraphe 2.3.

La teneur en $SiO_2 + Fe_2O_3 + Al_2O_3$ retrouvée dans les cendres de bagasse de canne à sucre est supérieure à celle obtenue par Cordeiro et al. (2009) et inférieure à celle obtenue par Cordeiro et al. (2008), Singh et al. (2000) et Ganesan et al. (2007). Concernant la pouzzolane naturelle, la teneur en $SiO_2 + Fe_2O_3 + Al_2O_3$ est inférieure à celle obtenue par Senhadji et al. (2014), Mouli et Kelafi (2008) mais supérieure à celle obtenue par Shannag (2000). Les compositions chimiques des cendres de bagasse de canne à sucre et de la pouzzolane naturelle sont donc

proches de celles trouvées dans la littérature. Pour l'instant, seule la composition chimique des cendres de feuilles de bambou a été déterminée [Singh et al., 2007 ; Dwivedi et al., 2006 ; Villar-Cocina et al., 2011].

Les pertes au feu des cendres de bagasse de canne à sucre et des cendres de tronc bambou sont de 0,17 et 0,42% respectivement. Ces faibles valeurs indiquent qu'une température de calcination des précurseurs végétaux de 600 °C est suffisante pour éliminer les composés volatils et les imbrûlés dans les cendres qui peuvent avoir une influence néfaste sur la durabilité des matériaux cimentaires [Chusilp et al., 2009]. La perte au feu de 0,86% de la pouzzolane naturelle montre que celle-ci contient également peu de matière organique. La norme ASTM C618 fixe une perte au feu maximale, des cendres volantes et des pouzzolanes brutes ou calcinées, à 10%. Sur ce point, les cendres de bagasse de canne à sucre et de tronc de bambou ainsi que la pouzzolane naturelle répondent aux exigences de cette norme.

Le ciment CEM II 32,5N est constitué majoritairement d'oxydes de calcium (CaO), de silicium (SiO_2), d'aluminium (Al_2O_3), de fer (Fe_2O_3) et de magnésium (MgO). Les ciments CEM I 52,5N et CEM I 52,5R sont composés principalement d'oxydes de calcium (CaO), de silicium (SiO_2) et d'aluminium (Al_2O_3). On note une différence au niveau de la composition en oxyde de fer (Fe_2O_3). En effet, normalement les ciments Portland sont gris à cause de la présence d'oxydes de fer. Pour produire des ciments blancs, les impuretés et les oxydes de fer et de magnésium présents dans les matériaux bruts doivent être maintenus à de faibles teneurs [Gan, 1997]. Les teneurs plus élevées en oxydes de silicium, d'aluminium et de fer du CEM II 32,5N sont dues à la présence de 17% en masse de pouzzolane naturelle dans le ciment. La perte au feu des ciments de l'étude est de l'ordre de 2%. Elle est supérieure à celle des cendres et pouzzolane naturelle, cela pourrait être dû à une hydratation prématurée des C_2S et C_3S et/ou à l'hydratation de l'oxyde de calcium pour former de l'hydroxyde de calcium.

Les taux d'humidité des cendres de bagasse de canne à sucre et de tronc de bambou ainsi que de la pouzzolane naturelle sont de 1,63, 1,96 et 2,76% respectivement. La norme ASTM C618 préconise un taux d'humidité maximal de 3%. Sur ce point, les cendres calcinées à 600 °C et la pouzzolane naturelle répondent aux preconisations de la norme.

La norme ASTM C618 préconise également une teneur en trioxyde de soufre (SO_3) de 4% en masse maximum. Cependant, nous n'avons pas mesuré ce composé lors des analyses par fluorescence X. Il serait judicieux de quantifier le trioxyde de soufre, car nous avons trouvé

dans les cendres de bagasse de canne à sucre et de tronc de bambou de l'anhydrite et de l'arcanite.

La pouzzolane naturelle répond aux spécifications, en termes de composition chimique, de perte au feu et de taux d'humidité, de la norme ASTM C618 relative à l'utilisation des pouzzolanes naturelles brutes ou calcinées et aux cendres volantes. Cependant, les compositions chimiques des cendres de bagasse de canne à sucre et de tronc de bambou sont à peine inférieures à la limite fixée par la norme ASTM C618. Elles seront étudiées afin de les positionner du point de vue de ses performances par rapport à la pouzzolane naturelle.

1.4. Granulométrie et surface spécifique

Les distributions granulométriques des cendres, de la pouzzolane naturelle et des ciments sont présentées sur la Figure 3-8. Les courbes ont la même allure mais celles des ciments sont décalées vers les tailles de particules élevées.

On peut constater quelques différences sur les courbes :

- CBCS600, CB600 et PN présentent pour les tailles comprises entre 3 et 40 μm une proportion de particules plus élevée que CEM II 32,5N,
- CBCS600, CB600 et PN présentent pour les tailles comprises entre 0,1 et 70 μm une proportion de particules plus élevée que CEM I 52,5R et CEM I 52,5N,
- PN présente pour les tailles comprises entre 0,08 et 20 μm une proportion de particules plus élevée que les cendres,
- CB600 présente pour les tailles comprises entre 25 et 70 μm une proportion de particules plus élevée de particules que PN,
- CB600 présente pour les tailles comprises entre 2 et 70 μm une proportion de particules plus élevée que CBCS600.

Dans le domaine 1-25 μm, c'est la pouzzolane naturelle qui présente la proportion de particules la plus élevée, suivie des cendres de tronc de bambou puis des cendres de bagasse de canne à sucre. Dans le domaine 3,5-25 μm pour les ciments, c'est CEM II 32,5N qui présente la proportion de particules la plus élevée, suivie de CEM I 52,5N puis de CEM I 52,5R.

Les tailles de particules médianes (d_{50}) des ciments CEM I 52,5N, CEM I 52,5R, CEM II 32,5N, de la pouzzolane naturelle (PN), des cendres de bagasse de canne à sucre (CBCS600) et de tronc de bambou (CB600) sont respectivement de 15,70, 18,37, 15,60, 9,50, 13,05, 11,36 µm (Tableau 3-2), ces tailles de particules confirment les précédentes constatations. La finesse des grains favorise l'hydratation du ciment [Bentz et al., 1999]. **L'hydratation du ciment CEM I 52,5N serait donc favorisée du fait de la faible taille de ses particules.**

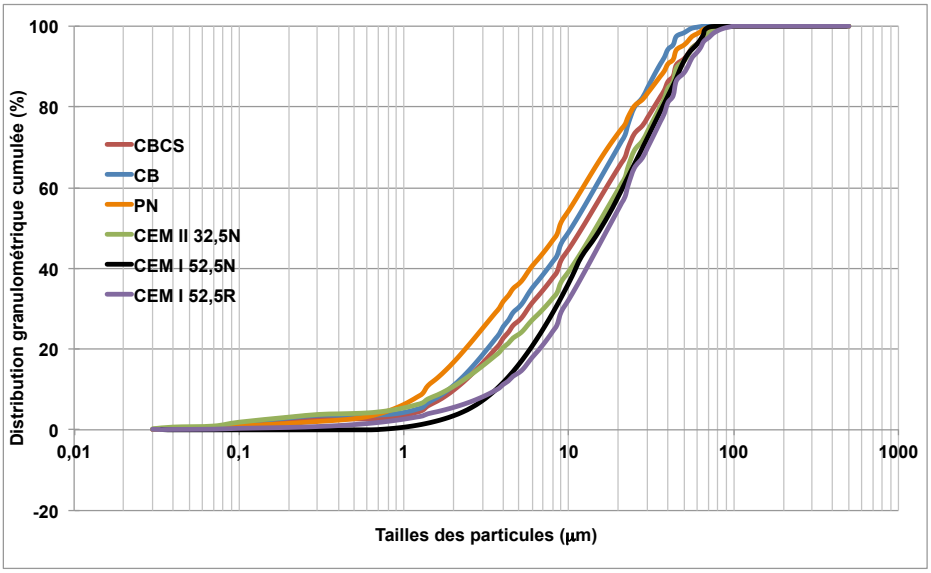

Figure 3-8. Distribution de la taille des particules des différents matériaux de l'étude

Les surfaces spécifiques des ciments CEM I 52,5N, CEM I 52,5R, CEM II 32,5N, de la pouzzolane naturelle (PN), des cendres de bagasse de canne à sucre (CBCS600) et de tronc bambou (CB600) sont données dans le Tableau 3-2. Ces valeurs sont respectivement égales à 4200, 4015, 3190, 6487, 11866, 14852 cm^2/g. La surface spécifique des cendres de bagasse de canne à sucre est similaire à celle trouvée par Cordeiro et al., (2009) [Cordeiro et al., 2009].

Les cendres et la pouzzolane naturelle ont des surfaces spécifiques plus élevées que celles des ciments, ce qui pourrait entraîner une augmentation de la demande en eau. En effet, l'eau nécessaire à l'élaboration d'une pâte fraîche peut-être divisée en deux catégories : l'eau qui remplit les espaces entre les particules, qui ne contribue pas à la fluidité de la pâte et le film d'eau à la surface de la particule. La fluidité de la pâte dépend de l'épaisseur du film d'eau et la quantité d'eau à la surface de la particule est fonction de sa surface spécifique [Chengzhi et al. 1996]. L'incorporation des cendres et/ou de la pouzzolane naturelle au ciment entraînerait donc l'augmentation de la quantité d'eau à la surface des particules du fait de leurs surfaces spécifiques supérieures à celles des ciments.

Tableau 3-2. Quelques propriétés physiques des matériaux de l'étude

Matériaux	Masse volumique réelle (g/cm^3)	Taille de particules médianes, d_{50} (μm)	Surface spécifique (cm^2/g)
CEM I 52,5N	3,08*	15,70	4200*
CEM I 52,5R	3,10*	18,37	4015*
CEM II 32,5N	3,07*	15,60	3190*
PN	2,83 ± 0,03	9,50	6487 ± 114
CBCS600	2,30 ± 0,02	13,05	11866 ± 258
CB600	2,25 ± 0,03	11,36	14852 ± 58

* données fournisseurs

Les masses volumiques réelles de CEM I 52,5N, CEM I 52,5R, CEM II 32,5N, PN, CBCS600 et CB600 sont respectivement 3,08, 3,10, 3,07, 2,83, 2,30 et 2,25 g/cm^3. Les cendres et la pouzzolane naturelle sont plus légères que les ciments. De plus, les écarts-types par rapport aux masses volumiques réelles des cendres et de la pouzzolanes naturelles sont de l'ordre de 1% et restent inférieures aux 5% préconisés par la norme ASTM C618. **Le remplacement du ciment par ces composés permettrait d'obtenir des matériaux plus légers d'après une loi classique des mélanges. Un avantage à l'incorporation de ces matériaux au ciment serait de permettre de diminuer les coûts de transport et de construction [Sylva et al., 2002].**

Le Tableau 3-3 résume qualitativement les caractéristiques des cendres et de la pozzolane naturelle étudiées.

Tableau 3-3. Tableau récapitulatif des caractéristiques des cendres et de la pouzzolane naturelle au regard de l'objectif recherché du matériau pouzzolanique

Matériaux	Avantages		Inconvénients
	Norme ASTM C618	**Littérature scientifique**	
PN	Composition chimique, perte au feu, taux d'humidité,	Surface spécifique élevée, faible taille de particule, faible masse volumique	Phases cristallines
CBCS600	Perte au feu, taux d'humidité,	Phase amorphe, surface spécifique élevée, faible taille de particule,	Composition chimique

		faible masse volumique	
CB600	Perte au feu, taux d'humidité,	Phase amorphe, surface spécifique élevée, faible taille de particule, faible masse volumique	Composition chimique

2. Activité pouzzolanique

L'activité pouzzolanique des matériaux est déterminée par des méthodes chimiques (essai Chapelle, chaux en solution, décomposition thermique) et mécanique (indice d'activité pouzzolanique).

2.1. Fixation de la chaux

2.1.1. Essai Chapelle

Les indices Chapelle d'activité pouzzolanique des cendres de bagasse de canne à sucre (CBCS600), de tronc de bambou (CB600) et de la pouzzolane naturelle (PN) sont donnés dans le Tableau 3-4.

Tableau 3-4. Indices Chapelle d'activité pouzzolanique des cendres de bagasse de canne à sucre (CBCS600), de tronc de bambou (CB600) et de la pouzzolane naturelle (NP)

Matériaux	Indice Chapelle d'activité pozzolanique (mg de CaO/g de matériau)
CBCS600	352 ± 8
CB600	345 ± 6
PN	290 ± 10

CBCS600 et CB600 présentent des indices Chapelle similaires en tenant compte des écarts-types. Ces indices sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par Cordeiro et al. (2008-2009) pour des cendres de bagasse de canne à sucre considérées comme matériau pouzzolanique par ces auteurs [Cordeiro et al., 2008-2009]. PN présente un indice inférieur de 17,61% et de 15,94% par rapport à CBCS600 et CB600 respectivement.

Les cendres de bagasse de canne à sucre, de tronc de bambou et la pouzzolane naturelle peuvent-être considérées comme des matériaux pouzzolaniques selon l'essai Chapelle.

2.1.2. Méthode de la chaux en solution

La Figure 3-9 montre l'évolution avec le temps des pourcentages de chaux fixées par les cendres de tronc de bambou (CB600), les cendres de bagasse de canne à sucre (CBCS600), et la pouzzolane naturelle (PN) à 23°C. Les pourcentages de chaux fixées par CB600, CBCS600 et PN augmentent jusqu'à 28 jours. Ce phénomène est dû à la réaction pouzzolanique entre la silice amorphe présente dans les matériaux et l'hydroxyde de calcium en solution pour former des silicates de calcium hydratés (C-S-H). A partir de 28 jours, les pourcentages de chaux fixées par tous les matériaux diminuent, ce comportement est plus prononcé pour les cendres de tronc de bambou. A 1, 7 et 28 jours, c'est CBCS600 qui fixe le plus de chaux avec 27,0, 49,5 et 98,0% respectivement, suivi de CB600 avec 19,0, 43,6 et 96,6% respectivement puis PN avec 14,3, 39,3 et 84,2% respectivement. A 90 jours, CBCS600 présente la quantité de chaux fixée la plus élevée avec 94%, suivie de PN avec 80,8% puis CB600 avec 77,7%. La diminution du pourcentage de chaux fixée entre 28 et 90 jours pourrait être due à un phénomène de « relargage » des produits formés autour des particules de cendres et de pouzzolane naturelle à cause d'une variation de la température du laboratoire.

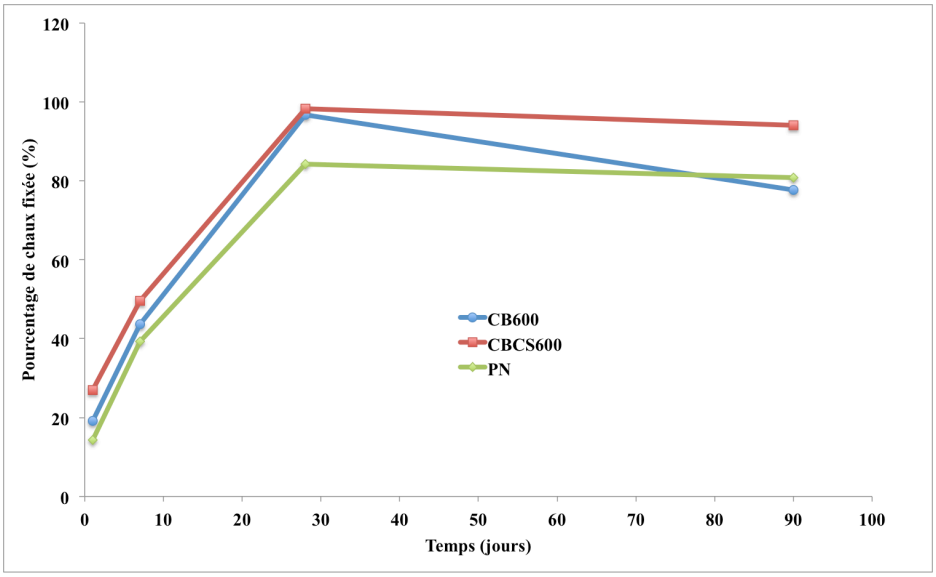

Figure 3-9. Evolution de la quantité de chaux fixée au cours du temps

Frias et al. (2012) ont étudié la fixation de chaux par des cendres de feuilles de bambou à 40°C. Ils ont montré que 90% de la chaux disponible en solution est fixée par les cendres de feuilles de bambou après 3 jours. Villar-Cocina et al. (2008) ont étudié la fixation de chaux par des cendres de bagasse de canne à sucre et de feuilles de canne à sucre calcinés à 800°C à 40°C. Ils ont montré que le pourcentage de chaux fixée est supérieur à 90% à 7 et 28 jours. La

chaux en solution est fixée plus rapidement à 40°C qu'à 23°C. La réaction pouzzolanique est donc accélérée par la température.

Les cendres de bagasse de canne à sucre, de bambou et la pouzzolane naturelle présentent une activité pouzzolanique mise en évidence par la fixation de la chaux par ces matériaux. L'activité pouzzolanique par ordre décroissant est : cendres de bagasse de canne à sucre, cendres de tronc de bambou et pouzzolane naturelle.

2.2. Décomposition thermique des pâtes de ciment modifiées

Les teneurs en hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$) présentes dans les pâtes de ciment, déterminées par analyse thermogravimétrique sont présentées à la Figure 3-10. Quelque soit la pâte de ciment, la teneur en $Ca(OH)_2$ augmente au cours du temps. Taylor (1997) explique ce phénomène par la formation d'hydroxyde de calcium pendant l'hydratation du ciment [Taylor 1997]. En revanche, pour un même âge, une diminution de la teneur en $Ca(OH)_2$ de toutes les pâtes par rapport à REFERENCE R-P est notée. Ce comportement pourrait s'expliquer par l'effet dilution, lequel est équivalent à une augmentation du rapport eau/ciment : en remplaçant le ciment par un matériau pouzzolanique, la quantité de ciment dans la pâte de ciment diminue, d'où une diminution de la quantité de $Ca(OH)_2$ produite [Lawrence et al., 2003].

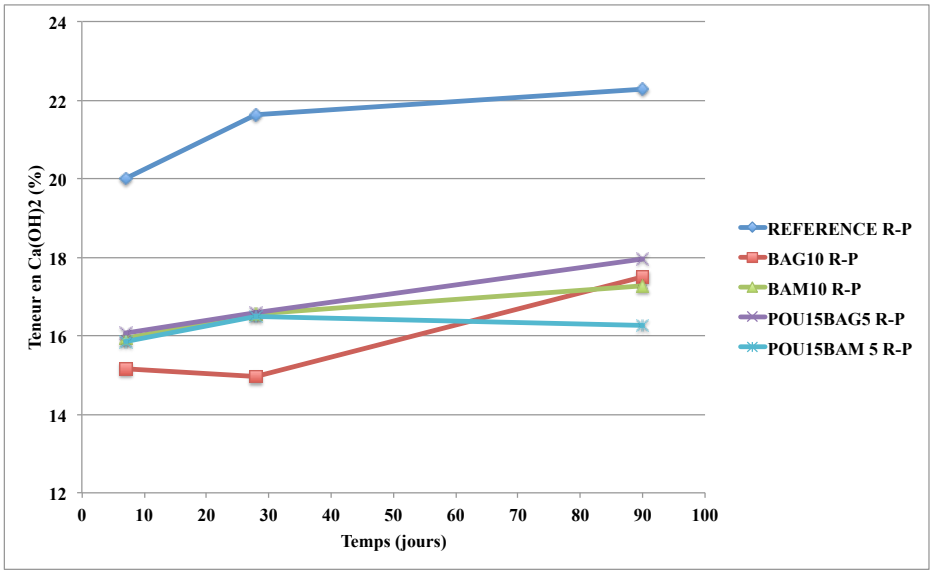

Figure 3-10. Teneur en $Ca(OH)_2$ présente dans les pâtes de ciment modifiées

Du fait de ce remplacement, une diminution de la quantité de chaux produite par l'hydratation du ciment serait attendue puisque d'une part il y a moins de ciment et que d'autre part la réaction pouzzolanique consomme le $Ca(OH)_2$ pour former des C-S-H (Eq.1.28). Or c'est le

phénomène inverse qui se produit, il pourrait donc y avoir compétition entre effet dilution et effet pouzzolanique.

Le remplacement du ciment par 10% en masse de cendres de bagasse de canne à sucre ou de cendres de tronc de bambou et un mélange de 15% en masse de pouzzolane naturelle et 5% en masse de cendres de bagasse de canne à sucre ou de tronc de bambou permet de diminuer la quantité de $Ca(OH)_2$ produite dans les pâtes de ciment modifiées d'un facteur 1,25 à 1,50 environ. La diminution de la teneur en chaux pourrait conduire à une amélioration des propriétés physico-chimiques et mécaniques ainsi que de la durabilité du matériau.

2.3. Résistance à la compression et indice d'activité pouzzolanique des mortiers modifiés

La résistance à la compression de mortiers à 7, 28 et 90 jours est présentée sur la Figure 3-11. L'influence du remplacement du ciment par 10 et 20 % en masse de cendres et/ou de pouzzolane naturelle sur la résistance à la compression peut être observée.

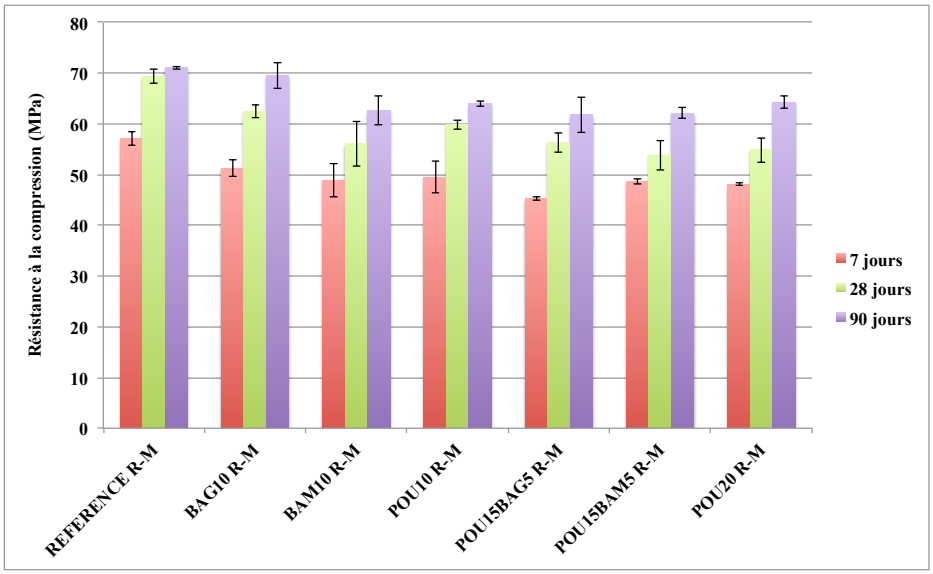

Figure 3-11. Résistance à la compression des mortiers contenant des cendres de bagasse de canne à sucre, des cendres de tronc de bambou et/ou de la pouzzolane naturelle

Les résistances à la compression de tous les mortiers augmentent avec l'âge de ces derniers. Cette augmentation est due à la formation de silicates de calcium hydratés (C-S-H) lors de l'hydratation du ciment (Eq. 1.1 et 1.2), et lors de la réaction pouzzolanique entre la portlandite et la silice présente dans les composés pouzzolaniques (Eq. 1.28). En effet, les C-

S-H produits lors de l'hydratation du ciment et de la réaction pouzzolanique confèrent aux mortiers leur résistance à la compression [Taylor, 1997].

Le Tableau 3-5 reprend les résistances à la compression du mortier référence (REFERENCE R-M) et des mortiers contenant 10% en masse de cendres de bagasse de canne à sucre (BAG10 R-M), de cendres de tronc de bambou (BAM10 R-M) et de pouzzolane naturelle (POU10 R-M) à 7, 28 et 90 jours.
En tenant compte des écarts-types, les résistances à la compression de BAG10 R-M, BAM10 R-M et POU10 R-M sont toujours inférieures à celles de REFERENCE R-M à tous les âges, excepté pour BAG10 R-M à 90 jours. La perte de résistance à la compression est de l'ordre de 10% pour BAG10 R-M à 7 et 28 jours, elle passe de 14,60% à 19,27% à 7 et 28 jours respectivement pour POU10 R-M. A 90 jours, on constate une diminution de la résistance à la compression de 11,81% pour BAM10 R-M et de 10,05% pour POU10 R-M ; tandis que BAG10 R-M, en tenant compte des écarts-types, présente une résistance à la compression similaire à REFERENCE R-M.

A 7 jours, en tenant compte des écarts-types, BAG10 R-M, BAM10 R-M et POU10 R-M ont des résistances à la compression similaires. A 28 et 90 jours, en tenant comte des écarts-types, BAG10 R-M présente des résistances à la compression plus élevées que celles de BAM10 R-M et POU10 R-M qui sont similaires. Les augmentations des résistances à la compression de BAG10 R-M sont de 11,47% et 10,85% respectivement, comparé à BAM10 R-M. Alors que pour POU10 R-M, ces augmentations ne sont que de 4,48% et 8,66% respectivement aux mêmes âges. **A la teneur de 10% en masse, il est plus intéressant de remplacer le ciment par des cendres de bagasse de canne à sucre, le mortier modifié résultant étant plus résistant.**

Tableau 3-5. Résistance à la compression en MPa des mortiers modifiés avec 10% en masse de remplacement

Mortiers	7 jours	28 jours	90 jours
REFERENCE R-M	57,14 ± 1,35	69,40 ± 1,48	71,10 ± 0,3
BAG10 R-M	51,25 ± 1,71	62,46 ± 1,25	69,50 ± 2,52
BAM10 R-M	48,80 ± 3,24	56,03 ± 4,35	62,70 ± 2,88
POU10 R-M	49,49 ± 3,09	59,78 ± 0,92	63,96 ± 0,57

Le Tableau 3-6 indique les résistances à la compression du mortier référence (REFERENCE R-M) et des mortiers contenant 20% en masse de remplacement du ciment par de la pouzzolane naturelle et des cendres de bagasse de canne à sucre (POU15BAG5 R-M), de la pouzzolane naturelle et des cendres de tronc de bambou (POU15BAM5 R-M) et de la pouzzolane naturelle (POU20 R-M) à 7, 28 et 90 jours. Les résistances à la compression de POU15BAG5 R-M, POU15BAM5 R-M et POU20 R-M sont toujours inférieures à celles de REFERENCE. A 7 jours, POU15BAG5 R-M présente la plus faible des résistances à la compression, tandis qu'en tenant compte des écarts-types, POU15BAM5 R-M et POU20 R-M présentent des résistances à la compression similaires. A 28 et 90 jours, en tenant compte des écarts-types, POU15BAG5 R-M, POU15BAM5 R-M et POU20 R-M ont des résistances à la compression similaires.

A 7, 28 jours et 90 jours, le remplacement du ciment par un mélange de 15% en masse de pouzzolane naturelle et 5% en masse de cendres de bagasse de canne à sucre (POU15BAG5 R-M) ou 5% masse de cendres de tronc de bambou (POU15BAM5 R-M), et par 20% pouzzolane naturelle (POU20 R-M) entraîne la diminution de la résistance à la compression des mortiers comparés à REFERENCE R-M. La perte de résistance à la compression est de 20,81%, 18,80%, 13,14% pour POU15BAG5 R-M, de 14,93%, 22,44%, 12,63% pour POU15BAM5 R-M et de 15,86%, 20,95%, 9,63% pour POU20 R-M à 7, 28 et 90 jours respectivement.

La perte de la résistance à la compression pourrait provenir de l'effet de dilution et de la cinétique lente de la réaction pouzzolanique. Ce phénomène étant causé par la réduction de la quantité de ciment, une quantité moindre de ciment entraînera moins de produits d'hydratation tels que les C-S-H qui sont responsables de la résistance à la compression, d'où une diminution de la résistance [Lawrence et al., 2003]. Cordeiro et al. (2008) ont constaté le même phénomène pour des mortiers contenant des cendres de bagasse de canne à sucre [Cordeiro et al., 2008].

Une étude sur la demande en eau des cendres pourrait être effectuée afin de déterminer le rapport eau/ciment optimal pour que tous les mortiers aient la même fluidité. Un superplastifiant pourrait être introduit afin de diminuer la demande en eau et augmenter les résistances mécaniques.

Tableau 3-6. Résistance à la compression des mortiers modifiés avec 20% en masse de remplacement

Mortiers	7 jours	28 jours	90 jours
REFERENCE R-M	57,14 ± 1,35	69,40 ± 1,48	71,10 ± 0,3
POU15BAG5 R-M	45,28 ± 0,32	56,35 ± 1,94	61,76 ± 3,44
POU15BAM5 R-M	48,61 ± 0,46	53,83 ± 2,93	62,12 ± 1,03
POU20 R-M	48,08 ± 0,24	54,86 ± 2,43	64,25± 1,17

Les indices d'activité pouzzoloaniques des mortiers modifiés sont montrés à la Figure 3-12.

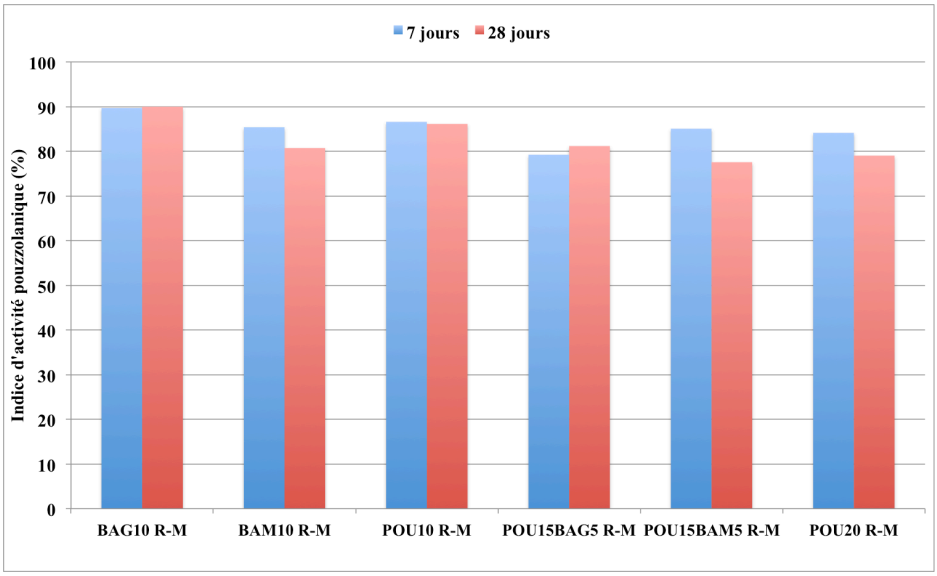

Figure 3-12. Indice d'activité pouzzolanique des mortiers à 7 et 28 jours de vieillissement

Pour BAM10 R-M, POU15BAM5 R-M et POU20 R-M à 7 et 28 jours, ils diminuent avec l'âge passant de 85 à 81%, de 85 à 78% et de 84 à 79% respectivement. Le phénomène inverse est constaté pour POU15BAG5 R-M, son indice augmente de 79 à 81% ; tandis que pour BAG10 R-M et POU10 R-M, leurs indices restent constants avec l'âge à 90 et 87% respectivement.

Pour être considéré comme un matériau pouzzolanique, l'indice d'activité pouzzolanique des mortiers préparés à partir de ce matériau doit être supérieur à 75% comme spécifié dans la norme ASTM C618 [Norme ASTM C618, 2008]. Les indices d'activité pouzzolanique calculés, comme le rapport des résistances à la compression des mortiers modifiés sur celle du mortier REFERENCE R-M, sont tous supérieurs à 75% donc tous les matériaux répondent aux spécifications de la norme ASTM C618 de ce point de vue (Figure 3-12).

En résumé, dans les mortiers, le ciment peut-être remplacé par :

- **10% en masse de cendres de bagasse de canne à sucre, de cendres de tronc de bambou ou de pouzzolane naturelle,**
- **15% en masse de pouzzolane naturelle et de 5% cendres de bagasse de canne à sucre ou de cendres de tronc de bambou,**
- **20% en masse de pouzzolane naturelle.**

A partir de 90 jours, un mortier contenant 10% en masse de cendres de bagasse de canne à sucre présente une résistance à la compression similaire à celle de la référence.

Le Tableau 3-7 positionne nos résultats par rapport à ceux de la littérature. Cependant, nous n'avons pas trouvé de donnée dans la littérature sur les cendres de tronc de bambou. Les résultats obtenus pour les cendres de bagasse sont proches voire même, dans certains cas, supérieurs à ceux trouvés dans la littérature.

Tableau 3-7. Positionnement des résultats par rapport à la littérature

Matériaux	CBCS600	CB600	Cordeiro et al., 2008	Cordeiro, 2006	Cordeiro et al, 2009	Janjaturaphan et Wanson, 2010
Indice Chapelle d'activité pozzolanique (mg de CaO/g de matériau)	352	345	Cendres de bagasse 28 - 294	Cendres de bagasse 336 - 456	-	-
Indice d'activité pouzzolanique 7/28 jours (%)	BAG10 90/90	BAM10 85/81	-	-	Cendres de bagasse 50 - 105	10% de bagasse 107/111

3. Chaleur d'hydratation des pâtes de ciment modifiées

L'étude de la chaleur d'hydratation de pâtes de ciment aux jeunes âges permettra de disposer de deux types de données : le flux de chaleur dégagée par la pâte de ciment au cours du temps qui renseigne sur la prise du matériau et la chaleur totale dégagée lors de l'hydratation.

La Figure 3-13 présente l'évolution des flux de chaleur des pâtes de ciment modifiées sur 168 heures. Les flux de chaleur des pâtes de ciment modifiées montrent un large pic avec un épaulement plus nettement visible pour BAM10 R-P et POU15BAM5 R-P vers 28 heures, puis est suivi d'une longue période de décroissance, où les flux de chaleur deviennent de plus

en plus faibles. Ce ralentissement serait dû à l'existence d'une couche d'hydrates, de plus en plus épaisse et compacte, qui enrobe les grains de ciment anhydre [Acker, 1998]. Pour BAG 10 R-P, BAM10 R-P et POU15BAG5 R-P, une augmentation de 13,97, 6,52 et 3,54% respectivement du flux de chaleur est observée comparé à au flux de chaleur de REFERENCE R-P. Ce phénomène est dû à la réaction pouzzolanique entre la silice amorphe et l'hydroxyde de calcium formé lors de l'hydratation du ciment [Mostafa et Brown, 2005 ; Chandara et al., 2012]. Pour POU15BAM5 R-P, une diminution de 6,37% du flux de chaleur est notée. Ce phénomène serait dû à l'effet dilution, le remplacement du ciment par les cendres de bambou conduit à la diminution de la teneur en ciment, d'où un dégagement moindre de chaleur [Mostafa et Brown, 2005 ; Chandara et al., 2012]. Il y aurait donc une compétition entre deux phénomènes lorsque l'on remplace le ciment par un matériau pouzzolanique. Ici pour les cendres de bambou, c'est l'effet dilution qui a pris l'ascendant sur la réaction pouzzolanique, cela suggère que les cendres de tronc de bambou réagiraient moins vite avec l'hydroxyde de calcium formé lors de l'hydratation du ciment que les cendres de bagasse de canne à sucre.

Entre 20 et 60 heures, un léger renflement est observé sur les courbes, ce phénomène est dû à la transformation des AFt en AFm (Eq. 1.5) [Gartner et al., 2002].

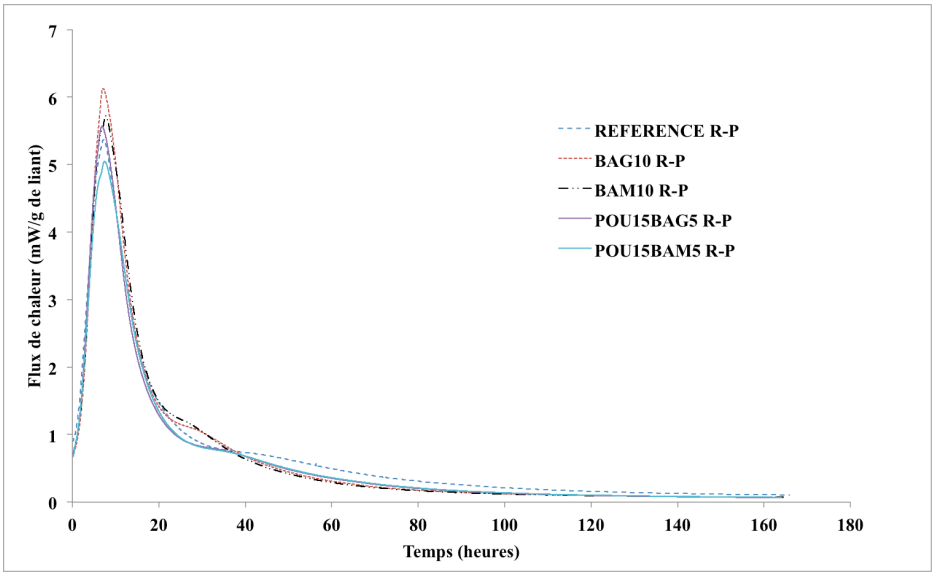

Figure 3-13. Evolution des flux de chaleur des pâtes de ciments modifiées

La Figure 3-14 montre l'évolution de la chaleur totale dégagée par des pâtes de ciment modifiées en fonction du temps.

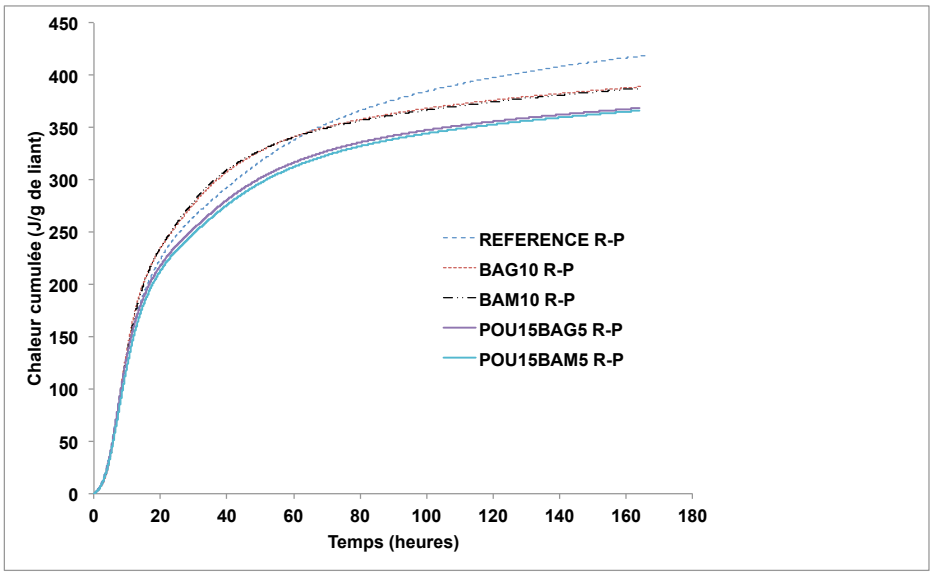

Figure 3-14. Evolution de la chaleur cumulée au cours du temps des pâtes de ciment modifiées

BAG10 R-P et BAM10 R-P dégagent des chaleurs similaires, le même comportement est noté pour POU15BAG5 R-P et POU15BAM5 R-P. Entre 12h et 80h, les chaleurs totales dégagées par BAG10 R-P et BAM10 R-P sont supérieurs à celles de REFERENCE R-P, POU15BAG5 R-P et POU15BAG5 R-P. C'est à partir de 70h que BAG10 R-P et BAM10 R-P dégagent moins de chaleur que REFERENCE R-P. Dès 20h, les chaleurs totales dégagées par POU15BAG5 R-P et POU15BAM5 R-P sont inférieures à celle de REFERENCE R-P. Au bout de 168 heures, les chaleurs totales dégagées par les pâtes modifiées contenant 10 et 20% en masse de matériaux pouzzolaniques sont de 367 et 390 J/g de liant. Elles sont inférieures à celle de REFERENCE R-P qui est de 419 J/g de liant, respectivement. La réduction de chaleur dégagée permet de limiter l'apparition de fissures dues au retrait thermique durant le refroidissement d'ouvrages massifs [Malhotra et Metha, 1996].

Le remplacement du ciment par 10 et 20% en masse de matériaux pouzzolaniques permet de diminuer la chaleur dégagée d'un facteur 1,1 lors de l'hydratation du ciment. Cette réduction de chaleur dégagée permettra de limiter l'apparition de fissures dues au retrait thermique durant le refroidissement d'ouvrages massifs.

4. Durabilité des matériaux cimentaires

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence du remplacement de 10% en masse de ciment Portland CEM I 52,5N, par des cendres de bagasse de canne à sucre (BAG10 N-M), sur la durabilité de mortiers exposés à des environements agressifs tels que des solutions de

chlorure et de sulfate de sodium. Deux mortiers de référence sont utilisés pour cette étude, REFERENCE N-M et CLA M, élaborés avec les ciments CEM I 52,5N et CEM II 32,5N respectivement.

4.1. Masse volumique apparente et porosité accessible à l'eau

Le Tableau 3-8 présente la masse volumique apparente, la porosité accessible à l'eau des mortiers à 28 et 90 jours.

Tableau 3-8. Masse volumique apparente et porosité accessible à l'eau des mortiers de l'étude à 28 et 90 jours

Mortiers	Masse volumique apparente (g/cm^3)		Porosité accessible à l'eau (%)	
	28 jours	90 jours	28 jours	90 jours
CLA M	1,65 ± 0,01	1,66 ± 0,01	14,50 ± 0,06	14,50 ± 0,02
REFERENCE N-M	1,65 ± 0,01	1,67 ± 0,01	13,85 ± 0,06	14,21 ±0,03
BAG10 N-M	1,65 ± 0,01	1,66 ± 0,01	16,30 ± 0,39	15,69 ± 0,17

Entre 28 et 90 jours, les masses volumiques apparentes des différents mortiers n'évoluent pas. Le remplacement du ciment par 10% en masse de cendres de bagasse de canne à sucre n'a pas d'influence sur la masse volumique apparente des mortiers. La masse volumique apparente de BAG10 R-M devrait être inférieure à celle de REFERENCE R-M. Cependant, les composés d'hydratation formés lors de la réaction pouzzolanique et ceux produits lors de l'hydratation du ciment étant de même nature chimique, des masses volumiques apparentes de même ordre de grandeur sont notées [Taylor, 1997].

A 28 jours, le mortier ayant 10% en masse de remplacement de ciment (BAG10 N-M) présente la porosité accessible à l'eau la plus élevée suivi des mortiers références CLA M puis REFERENCE N-M. A 90 jours, une diminution de 3,74 % de la porosité accessible à l'eau de BAG10 N-M est observée, tandis que pour REFERENCE N-M le phénomène inverse est constaté, avec une augmentation de 2,60% de la porosité accessible à l'eau. CLA M ne montre aucune variation de la porosité accessible à l'eau à 90 jours.

La diminution de la porosité accessible à l'eau pour BAG10 N-M pourrrait être due à la formation de produits d'hydratation tels que les C-S-H lors de la réaction pouzzolanique. Ces composés remplissent les pores capillaires, réduisant ainsi la porosité des mortiers [De Schutter et Audenaert, 2007].

Le remplacement du ciment par 10% en masse de cendres de bagasse de canne à sucre n'a aucune influence sur la masse volumique apparente des mortiers, cependant il conduit à une augmentation la porosité des mortiers. Cette augmentation pourrait entraîner une accessibilité plus grande des agents agressifs tels que les ions chlorures et sulfates dans ces matériaux.

4.2. Absorption capillaire

Les cinétiques d'absorption capillaire de l'eau par les mortiers CLA M, REFERENCE N-M et BAG10 N-M sont présentées aux les Figures 3-15 et 3-16 pour 28 et 90 jours de vieillissement respectivement.

A 28 jours (Figure 3-15), les allures des courbes d'absorption capillaire sont similaires. Elles montrent trois zones, dont les pentes décroissent au cours du temps. Ces trois zones se situent entre :

- 0 - 340 $s^{0,5}$, 340 - 511 $s^{0,5}$ et 511 - 1800 $s^{0,5}$ pour CLA M,
- 0 - 340 $s^{0,5}$, 340 - 408 $s^{0,5}$ et 408 - 1800 $s^{0,5}$ pour REFERENCE N-M,
- 0 - 508 $s^{0,5}$, 508 - 776 $s^{0,5}$ et 776 - 1800 $s^{0,5}$ pour BAG10 N-M.

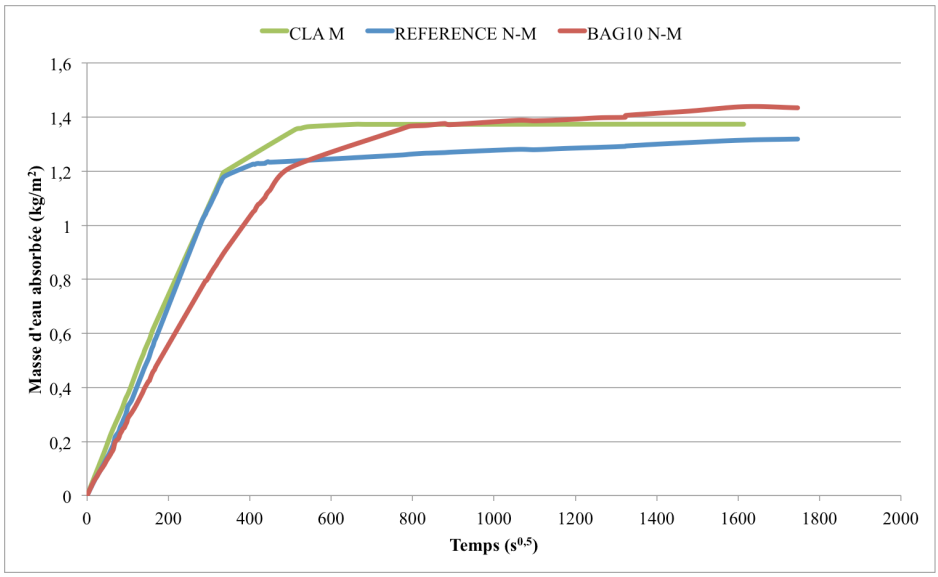

Figure 3-15. Masse d'eau absorbée par absorption capillaire après 28 jours de vieillissement

A 90 jours, (Figure 3-16), trois zones sont également visibles :

- 0 - 69 $s^{0,5}$, 69 - 980 $s^{0,5}$ et 980 -3949 $s^{0,5}$ pour CLA M,
- 0 - 350 $s^{0,5}$, 350 - 1480 $s^{0,5}$ et 1480 - 3949 $s^{0,5}$ pour REFERENCE N-M,

- 0 - 1250 $s^{0,5}$, 1250 - 3103 $s^{0,5}$ et 3103 - 3949 $s^{0,5}$ pour BAG10 N-M.

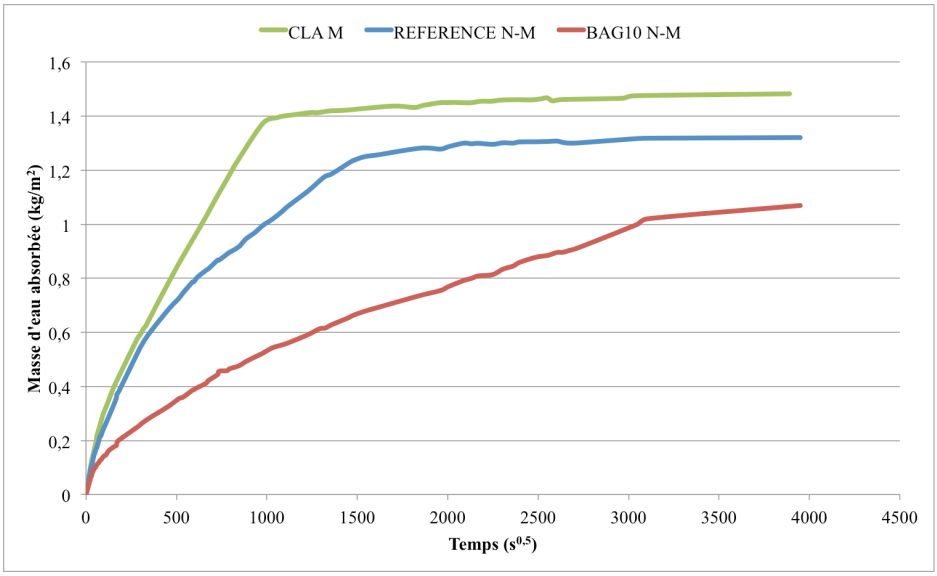

Figure 3-16. Masse d'eau absorbée par absorption capillaire après 90 jours de vieillissement

Les valeurs décroissantes des pentes des courbes au cours du temps indiquent que ce sont des capillaires de plus en plus fins qui sont mis en jeu dans le processus d'absorption d'eau [Balayssac et al., 1993].

Ces courbes nous permettent d'obtenir les grandeurs suivantes (Tableau 3-9) :

- la masse d'eau maximale absorbée (Qm),
- le coefficient d'absorption capillaire (K), obtenu en calculant la pente des courbes aux premières heures,
- le temps de saturation (t), c'est-à-dire le temps nécessaire pour obtenir la saturation de l'éprouvette,
- la résistance à la pénétration de l'eau (Re), calculée à partir du temps de saturation en eau selon la relation $m = t / Z^2$ (avec Z : la hauteur de l'éprouvette). Elle est fonction de la structure des pores de l'éprouvette.

A 28 jours, REFERENCE N-M absorbe moins d'eau que les autres éprouvettes, tandis que BAG10 N-M et CLA N-M absorbent des masses d'eau similaires (Tableau 3-9). Le remplacement de 10 % en masse de ciment par des cendres de bagasse de canne à sucre conduit à l'augmentation de la quantité d'eau absorbée. A cette même date, BAG10 N-M présente le plus faible des coefficients d'absorption capillaire suivi de CLA M et

REFERENCE N-M. A 90 jours, CLA N-M absorbe le plus d'eau suivi de REFERENCE N-M. L'éprouvette BAG10 N-M n'étant pas encore arrivée à saturation, nous ne pouvons pas en déduire la quantité d'eau maximale absorbée. A cet âge, BAG10 N-M présente le plus faible des coefficients d'absorption capillaire suivi de REFERENCE N-M et CLA M.

Tableau 3-9. Masse d'eau absorbée, coefficient d'absorption capillaire, temps de saturation et résistance à la pénétration de l'eau des éprouvettes à 28 et 90 jours

	Masse d'eau absorbée Qm (kg/m^2)		**Coefficient d'absorption capillaire K ($kg/m^2.s^{0,5}$)**		**Temps de saturation t (h)**		**Résistance à la pénétration de l'eau Re (s/m^2)**	
	28 jours	**90 jours**	**28 jours**	**90 jours**	**28 jours**	**90 jours**	**28 jours**	**90 jours**
CLA M	1,44	1,48	$3,47.10^{-3}$	$1,17.10^{-3}$	47	268	2641	15072
REFERENCE N-M	1,32	1,32	$3,72.10^{-3}$	$5,31.10^{-4}$	35	597	1976	33559
BAG10 N-M	1,44	-	$2,55.10^{-3}$	$2,25.10^{-4}$	93	-	5216	-

La Figure 3-17 montre la corrélation entre les masses d'eau maximales absorbées par les éprouvettes et leurs porosités accessibles à l'eau à 28 jours.

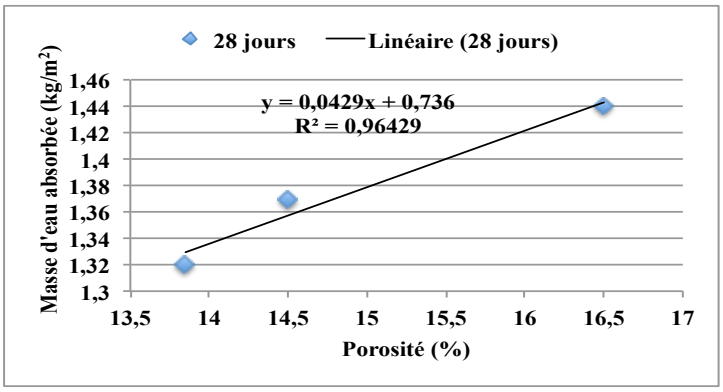

Figure 3-17. Corrélation entre masse d'eau absorbée et porosité des éprouvettes après 28 jours de vieillissement

Elle montre que comme attendu plus la porosité accessible à l'eau est élevée plus la masse d'eau absorbée sera grande. Ce serait donc la présence d'une plus grande porosité, dans les éprouvettes contenant des cendres de bagasse de canne à sucre (BAG10 N-M) ou de la

pouzzolane (CLA M) que dans celles n'en contenant pas (REFERENCE N-M) qui serait responsable de ces comportements à 28 jours.

Une éprouvette présentant un temps de saturation et une résistance à la pénétration de l'eau élevée ainsi qu'un coefficient d'absorption capillaire faible possède une faible perméabilité, ce qui lui confèrera une plus grande durabilité. C'est le cas de BAG10 N-M à 28 jours. **Le remplacement de 10% en masse du ciment par des cendres de bagasse de canne à sucre permet de diminuer la perméabilité à l'eau, ce qui favoriserait la résistance aux agents chimiques agressifs.**

4.3. Résistance à la compression en présence d'ions sulfates

La Figure 3-18 présente la perte de résistance à la compression des mortiers plongés dans une solution de sulfate de sodium (Na_2SO_4) à 5% massique après 28, 56, 90 et 180 jours.

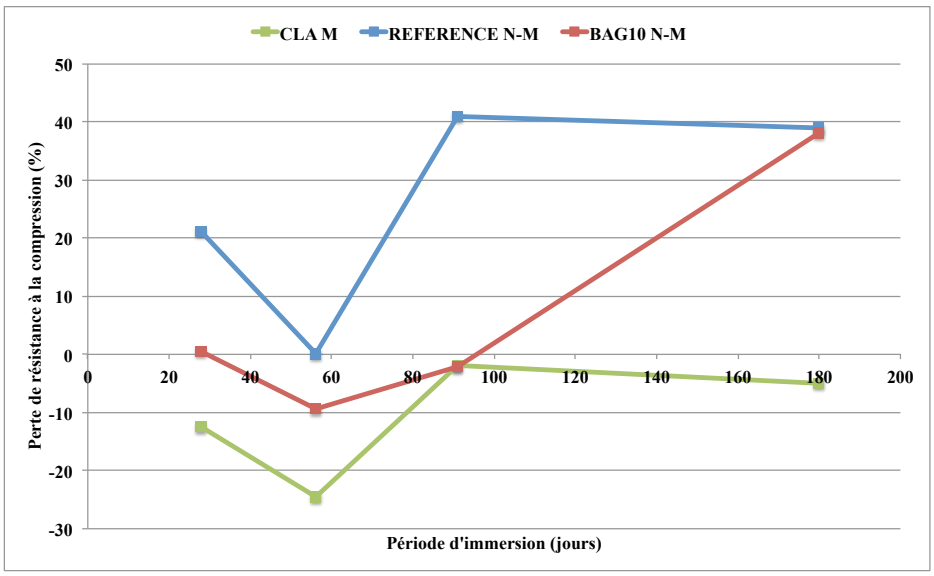

Figure 3-18. Perte de résistance à la compression des mortiers immergés dans une solution de sulfate de sodium (5% en masse)

Le mortier CLA N-M montre des pertes de résistance à la compression négatives à tous les âges. Ces résultats signifient que les résistances à la compression des mortiers CLA N-M plongés dans une solution de Na_2SO_4 à 5% massique sont supérieures à celles des mortiers plongés dans un bain aqueux. Le même comportement est noté pour les mortiers BAG10 N-M entre 28 et 90 jours. A 90 jours, BAG10 N-M et CLA N-M ont des pertes de résistance à la compression identiques. A partir de cette date, les pertes de résistance à la compression des mortiers BAG10 N-M augmentent, ces résultats indiquent que les pertes de résistance à la

compression des mortiers plongés dans une solution de sulfate de sodium sont inférieures à celles des mortiers plongés dans un bain aqueux. Pour les mortiers REFERENCE N-M, les pertes de résistance à la compression sont positives à tous les âges. A partir de 90 jours, elle reste stable à une valeur moyenne de 39%. L'éprouvette REFERENCE N-M présente des pertes de résistance à la compression plus élevées que les éprouvettes BAG10 N-M et CLA N-M à 28, 56 et 90 jours. A 180 jours, REFERENCE N-M et BAG10 N-M ont des pertes de résistance à la compression similaires.

Une diminution de la perte de résistance à la compression est observée pour toutes les éprouvettes à 56 jours ; ce phénomène peut être attribué à l'hydratation des silicates de calcium (Eq. 1.1 et 1.2) et à la réaction pouzzolanique qui consomment l'hydroxyde de calcium produit lors de l'hydratation (Eq. 1.28, 1.29 et 1.30) pour les mortiers contenant des composés pouzzolaniques (BAG10 N-M et CLA M) [Sahmaran et al., 2007]. Cependant, après 56 jours d'immersion, la perte de résistance à la compression se poursuit. Ce phénomène pourrait être lié à la formation d'ettringites secondaires responsables de l'apparition de fissures et du gonflement des éprouvettes. Ces fissures entraînent la diminution de la résistance à la compression des mortiers [Al-Dulaijan et al, 2003 ; Al-Amoudi et al., 1995].

Le remplacement de 10% en masse de ciment par des cendres de bagasse de canne à sucre permet de réduire la perte de résistance à la compression des mortiers jusqu'à 180 jours. Cependant, la résistance aux ions sulfates du mortier BAG10 N-M reste inférieure à celle du mortier référence contenant 17% en masse de la pouzzolane naturelle (CLA M). Il serait interessant de mener une étude avec une teneur en cendres de bagasse égale à celle de la pouzzolane naturelle dans le ciment CLA.

4.4. Potentiel de corrosion en présence d'ions chlorures

La Figure 3-19 présente les mesures de potentiel de corrosion des mortiers modifiés immergés dans une solution de chlorure de sodium à 3,5% massique.

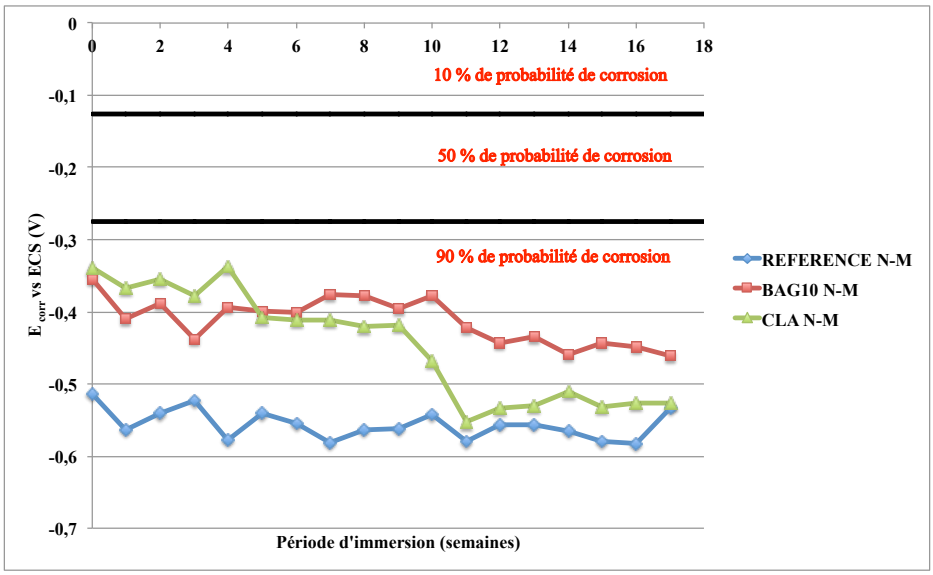

Figure 3-19. Evolution du potentiel de corrosion en fonction de la période d'immersion des mortiers

Les valeurs moyennes des potentiels de corrosion des éprouvettes REFERENCE N-M, BAG10 N-M et CLA N-M sont comprises entre -0,600 et -0,300 V. Les lignes horizontales en épaisses représentent les limites des zones de probabilité de corrosion pour une électrode au calomel saturée [Norme ASTM C876, 1997]. D'après cette norme, les potentiels des mortiers étudiés correspondent à une corrosion active de l'armature, avec une probabilité de corrosion supérieure à 90%. Néanmoins, le potentiel de corrosion de BAG10 N-M est moins négatif que REFERENCE N-M. Cela pourrait être dû à la réaction pouzzolanique qui forme des composés qui remplissent les pores, limitant ainsi l'accès aux ions chlorures [Frias et al. 2007]. L'effet des produits de la réaction pouzzolanique est confirmé par le comportement de CLA N-M qui contient 17% en masse de pouzzolane naturelle. Les potentiels de corrosion des deux mortiers sont du même ordre de grandeur jusqu'à environ 9 semaines. BAG10 N-M tend vers des potentiels plus négatifs au-delà de 10 semaines d'immersion dans une solution de chlorure de sodium à 3,5% massique.

La mesure du potentiel de corrosion est une mesure qualitative, elle ne nous permet pas de conclure réellement sur l'influence du remplacement du ciment par 10% en masse de cendres de bagasse de canne à sucre sur la corrosion des armatures. Des tests complémentaires, permettant de déterminer le profil en chlorure des éprouvettes et la mesure de vitesse de corrosion, pourraient être réalisés afin de quantifier l'état de corrosion des armatures.

Le remplacement de 10% en masse de ciment par des cendres de bagasse de canne à sucre permet d'augmenter le potentiel de corrosion des mortiers jusqu'à 9 semaines d'immersion dans une solution de chlorure de sodium à 3,5% massique. Plus la valeur du potentiel de corrosion est élevée, plus la probabilité de corrosion du métal est faible.

5. Conclusions

L'utilisation de cendres de bagasse de canne à sucre, de cendres de tronc de bambou et de pouzzolane naturelle comme remplacement du ciment, nécessite une connaissance de l'activité pozzolanique de ces matériaux. Afin d'étudier l'influence de ces matériaux sur les propriétés mécaniques et la durablité des mortiers, différents tests ont été menés.

Les travaux préliminaires sur les matériaux de l'étude ont révélé la présence de phases amorphes, de faibles teneurs en imbrûlés ainsi que des surfaces spécifiques élevées, des cendres et de la pouzzolane naturelle.

L'étude de la pouzzolanicité des cendres et de la pouzzolane naturelle a montré qu'elles possèdent une certaine activité pouzzolanique et qu'il est possible de remplacer le ciment par :

- **10% en masse de cendres de bagasse de canne à sucre, de cendres de tronc de bambou et de pouzzolane naturelle,**
- **15% en masse de pouzzolane naturelle et de 5% en masse de cendres de bagasse de canne à sucre ou de cendres de tronc de bambou,**
- **20% en masse de pouzzolane naturelle.**

Les chaleurs d'hydratation des pâtes de ciment ont montré que le remplacement 10% en masse de cendres de bagasse de canne à sucre et de bambou ainsi que 15% en masse de pouzzolane naturelle combinée à 5% en masse de cendres de tronc de bambou ou de bagasse de canne à sucre, réduit la chaleur totale dégagée. Ce qui permettrait de limiter l'apparition de fissures dues au retrait thermique durant le refroidissement d'ouvrages massifs.

Le remplacement de 10% en masse de ciment par des cendres de bagasse de canne à sucre permet d'améliorer la perméabilité à l'eau, d'augmenter la résistance aux ions sulfates jusqu'à 180 jours ainsi que le potentiel de corrosion des mortiers jusqu'à 9 semaines d'immersion dans une solution de chlorure de sodium à 3,5% massique.

Les cendres les plus intéressantes sont pour l'heure celles de bagasse de canne à sucre, tant du point de vue des propriétés mécaniques que du point de vue de la durabilité des matériaux élaborés.

II. Composites fibres de bagasse/matrice cimentaire : influence de l'ajout de fibres végétales de bagasse de canne à sucre sur les propriétés thermiques et mécaniques

Dans un premier temps, nous étudierons l'influence du traitement thermique des fibres végétales de bagasse de canne à sucre sur leurs propriétés physico-chimiques. Puis nous étudierons l'effet de la matrice et du traitement des fibres de bagasse de canne à sucre sur les propriétés thermiques et mécaniques des composites fibres de bagasse/matrice cimentaire à 28 et 90 jours vieillis en enceinte climatique à 23 °C et 50% d'humidité relative. Nous terminerons par l'étude de l'influence de la nature chimique des cendres sur les propriétés thermiques et mécaniques des composites à 180 et 360 jours, vieillis en enceinte climatique à 23 °C et 50 % d'humidité relative, dans des bains aqueux à 23 et 40 °C.

1. Influence du traitement thermique sur les propriétés physico-chimiques des fibres végétales de bagasse de canne à sucre

1.1. Morphologie des fibres de bagasse

La Figure 3-20 montre des clichés obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB) des fibres de bagasse brutes et pyrolysées. La fibre de bagasse brute (Figure 3-20(a)) présente des particules constituées de fibres unitaires associées dans le sens longitudinal et parallèles entre elles. Le traitement thermique par pyrolyse à 200 °C sous flux d'azote endommage la paroi cellulaire de la fibre unitaire, qui se décolle et donne un aspect rugueux à la particule de bagasse (Figure 3-20(b)).

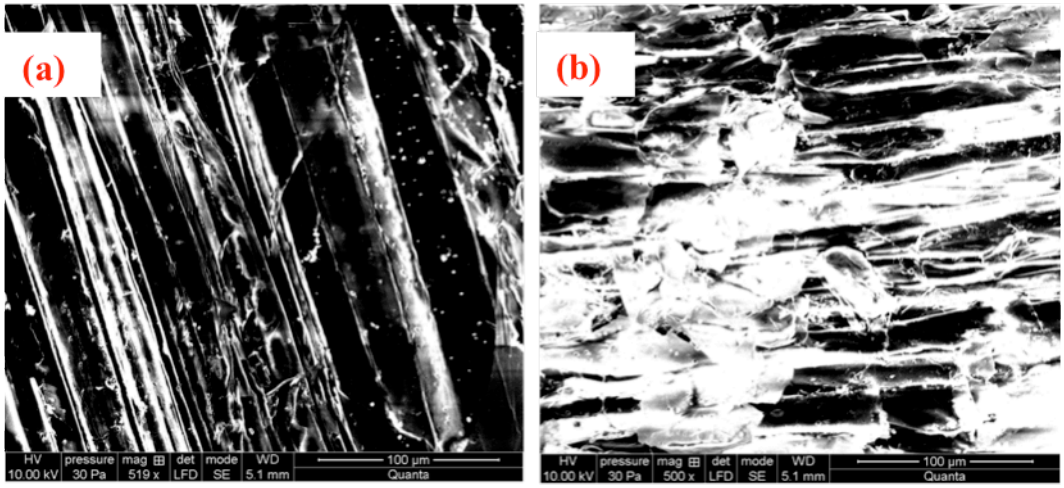

Figure 3-20. Clichés obtenus par MEB (x500) (a) d'une fibre de bagasse brute et (b) d'une fibre de bagasse pyrolysée

Le traitement thermique par pyrolyse à 200 °C pendant 2 heures conduit à rendre la surface de la fibre de bagasse davantage rugueuse.

1.2. Evolution des groupements chimiques

La Figure 3-21 montre les spectres infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des fibres de bagasse brutes et pyrolysées à 200°C sous un flux d'azote. Le spectre des fibres de bagasse de canne à sucre brutes présente des signaux caractéristiques des hydrates de carbone (cellulose et hemicellulose) et de la lignine situés vers [Aho et al., 1989 ; Nagaty et al., 1982 ; Pastorova et al., 1994 ; Simitziz et al., 1993 ; Kuo et al., 1988 ; Wang et Low, 1990 ; Bilba et Ouensanga, 1996] :

- 3359 cm^{-1}, dû à la vibration d'élongation de la liaison O-H, correspondant aux polysaccharides et à la lignine,
- 2921-2891 cm^{-1}, dû à la vibration d'élongation de la liaison C-H aromatique, correspondant aux polysaccharides et à la lignine,
- 1642-1600 cm^{-1}, dû à la à la vibration d'élongation de la liaison C=C aromatique, correspondant à la lignine,
- 1414 cm^{-1}, dû à la vibration de déformation de la liaison C-H, correspondant aux polysaccharides et à la lignine,
- 1240 cm^{-1}, dû à la vibration des liaisons C-O-C esters, correspondant aux polysaccharides,
- 1161 cm^{-1}, dû à la vibration d'élongation des liaisons C-O-C, correspondant aux polysaccharides,

- 1035 cm^{-1}, dû à la vibration d'élongation de la liaison C-OH, correspondant aux polysaccharides et à la lignine,
- 830-873 cm^{-1}, dû à la vibration de la liaison C-H aromatique, correspondant aux polysaccharides et à la lignine.

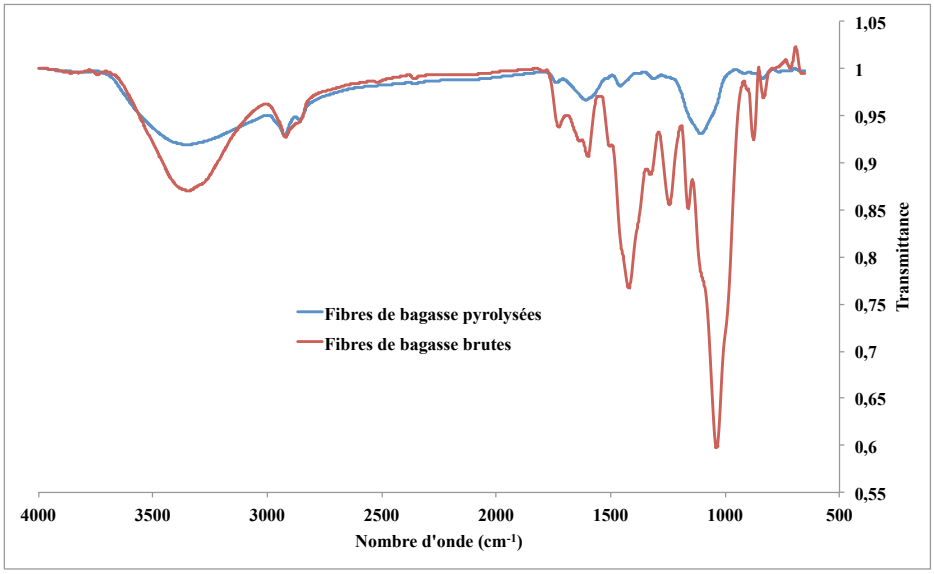

Figure 3-21. Spectres infrarouge à transformée de Fourier des fibres de bagasse brutes et pyrolysées

Ces mêmes signaux observés pour les fibres de bagasse brutes sont retrouvés dans le spectre des fibres de bagasse pyrolysées. Ils sont caractéristiques des polysaccharides (cellulose et hémicellulose) et de la lignine et ont été identifiés par Bilba et Ouensanga (1996), Pereira et al. (2011) [Bilba et Ouensanga, 1996 ; Pereira et al., 2011]. Lorsque la bagasse est pyrolysée à 200 °C, une diminution de l'intensité de tous les signaux est notée sauf ceux situés vers 2921-2891 cm^{-1} dus à la vibration d'élongation de la liaison C-H aromatique. Ces résultats suggèrent des modifications de structure de la fibre de bagasse. La diminution de l'intensité des signaux spécifiques aux polysaccharides et à la lignine implique une diminution de leur teneur dans la fibre. En effet, il a été montré que la rétification diminue la teneur en lignine car elle est transformée en pseudo-lignine [Boustingorry et al., 2005].

Le traitement thermique par pyrolyse à 200 °C pendant 2 heures modifie la structure chimique des fibres de bagasse comme montré par Bilba et al. (1996).

1.3. Décomposition thermique des fibres de bagasse

Les courbes de perte de masse (TG) et de dérivée de perte de masse (DTG) des fibres de bagasse brutes et pyrolysées sont présentées sur la Figure 3-22.

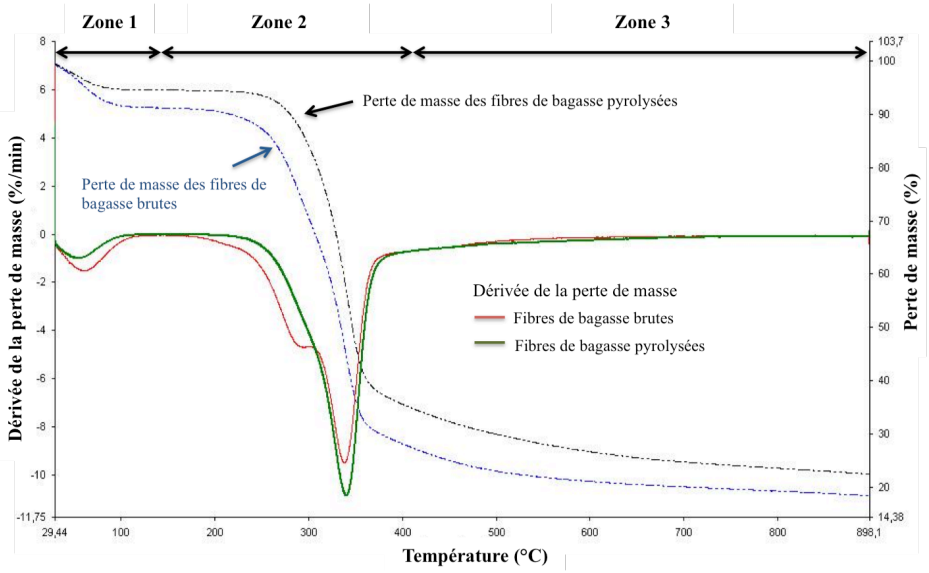

Figure 3-22. Courbes thermogravimétriques des fibres de bagasse brutes et pyrolysées

Les courbes de perte de masse et de dérivée de perte de masse ont été décomposées en trois zones : l'évaporation de l'humidité (29 - 150 °C), la décomposition principale de la matière organique (150 - 420 °C) et la poursuite de cette décomposition (420 - 900 °C)

Les courbes de dérivée de perte de masse nous permettent de mieux distinguer les phénomènes se déroulant lors de la décomposition des fibres de bagasse car à chaque phénomène correspond une variation de la dérivée. Pour les fibres de bagasse brutes, un pic est observé dans la zone 1, il est attribué à la perte d'eau dans les fibres. Deux pics sont observés dans la zone 2, le premier entre 171 et 306 °C et le deuxième entre 306 et 417 °C. Ces températures sont concordantes avec celles trouvées par Aboyade et al. (2011) et Mortari et al. (2010) : le premier pic a été attribué à la décomposition de l'hémicellulose et le second à la décomposition de la cellulose [Aboyade et al., 2011 ; Mortari et al., 2010]. Tandis que la lignine se décompose entre 160 et 900 °C [Yang et al., 2007]. La décomposition de la lignine est plus lente du fait de sa structure chimique complexe, plus stable thermiquement [Ouensanga and Picard, 1988 ; Aiman and Stubington, 1993 ; Byrne and Nagle, 1996 ; Guimarães et al., 2009].

La décomposition de l'hémicellulose sur la courbe dérivée de la perte de masse des fibres de bagasse pyrolysées n'est pas notée. De plus, on note une augmentation d'environ 14% de l'intensité du pic lié à la cellulose. Ce phénomène a été observé par Arsène et al. (2007) qui

ont montré que les teneurs en cellulose sont plus élevées dans les fibres pyrolysées que dans les fibres brutes. Ce phénomène serait causé par la décomposition préférentielle de l'hémicellulose antérieure à celle de la cellulose [Arsène et al., 2007]. Une diminution de l'intensité du pic dérivé lié à l'évaporation de l'humidité est aussi observée. Ce résultat est cohérent avec la diminution de la bande caractéristique du groupement –OH (Figure 3-21) susceptible de fixer les molécules d'eau par des liaisons hydrogène.

Dans la zone 1, entre 29 et 150 °C, de faibles pertes de masse de 8% et de 4,8% sont calculées pour les fibres de bagasse brutes et pyrolysées respectivement. Elles sont associées à l'évaporation de l'humidité présente dans les fibres [Aboyade et al., 2011 ; Mortari et al., 2010]. Ces pertes de masse montrent que les fibres de bagasse pyrolysées contiennent moins d'eau que les fibres brutes. Cette observation est en adequation avec la diminution de l'intensité de la bande O-H (3359 cm^{-1}) du spectre infrarouge des fibres de bagasse pyrolysées comparée à celle des fibres brutes (Figure 3-21).

La perte de masse la plus élevée est constatée dans la zone 2 entre 150 et 420 °C. Elle est de 64,5% pour les fibres brutes et de 61,8% pour les fibres pyrolysées. C'est dans cette zone que se décompose la biomasse lignocellulosique constituée principalement d'hémicelluloses, de cellulose et de lignine [Pasangulapati et al., 2012 ; Chen et Kuo, 2011]. La perte de masse des fibres de bagasse brutes plus élevée que celle des fibres pyrolysées suggère une teneur en composés lignocellulosiques plus importante dans les fibres brutes que dans les fibres pyrolysées. La diminution de l'intensité des signaux liés aux polysaccharides (hémicellulose et cellulose) et à la lignine sur le spectre infrarouge des fibres de bagasse pyrolysées (Figure 3-21) est correlée par ces observations.

Dans la zone 3 entre 420 et 900 °C, la décomposition se poursuit jusqu'à une perte de masse constante.

Le traitement thermique par pyrolyse à 200 °C pendant 2 heures permet de dégrader préferentiellement l'hémicellulose qui a un effet retardateur sur l'hydratation du ciment et de limiter le nombre de groupements susceptibles de fixer l'eau.

1.4. Absorption d'eau par les fibres de bagasse

La Figure 3-23 présente les masses d'eau absorbée par les fibres de bagasse brutes et pyrolysées au cours du temps.

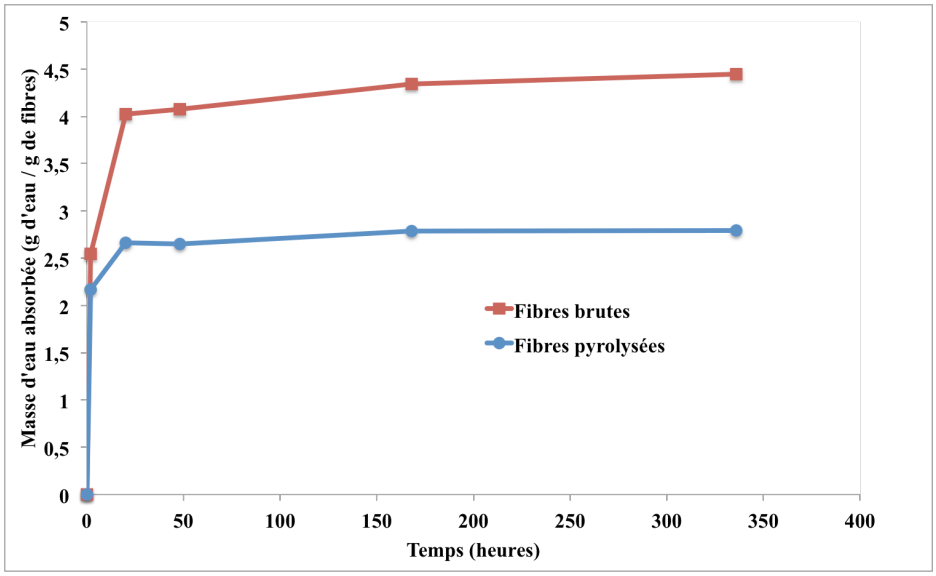

Figure 3-23. Masse d'eau absorbée par les fibres de bagasse brutes et pyrolysées au cours du temps

Les courbes des masses d'eau absorbée par les fibres de bagasse brutes et pyrolysées ont des allures similaires mais des différences résident dans les masses d'eau absorbée. Les fibres de bagasse brutes absorbent de 25 à 75% en masse d'eau en plus que les fibres pyrolysées, quelle que soit la durée. A partir de 20 heures, les courbes atteignent un palier de saturation avec une masse d'eau absorbée de 4,2 g d'eau/g de fibres pour les fibres brutes et de 2,7 g d'eau/g de fibres pour les fibres pyrolysées.

Bilba et al. (1996) ont montré que les fibres de bagasse traitées thermiquement à 200 °C sont moins hygroscopiques que les fibres brutes [Bilba et al., 1996]. Le caractère hydrophile des fibres provient de la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les molécules ayant des groupements –OH à la surface des fibres de bagasse [Shafizadeh, 1982 ; Bilba et al., 1996]. La diminution de l'intensité de la bande caractéristique du groupement –OH obtenue pour les fibres pyrolysées (Figure 3-21) confirme les résultats obtenus pour la diminution de la masse d'eau absorbée par les fibres pyrolysées.

Le traitement thermique par pyrolyse à 200 °C pendant 2 heures conduit à réduire la masse d'eau absorbée par les fibres de bagasse, donc à les rendre moins hygroscopiques.

2. Composites fibres de bagasse/matrice cimentaire en environnement contrôlé

Cette partie visera à étudier l'influence de la composition chimique de la matrice cimentaire sur les propriétés thermiques et mécaniques des composites fibres de bagasse/matrice

cimentaire élaborés. Deux matrices cimentaires sont considérées, une matrice modifiée (POU15BAG5) comparée à une matrice commerciale (CLA). POU15BAG5 est la seule matrice modifiée étudiée du fait des grandes quantités de cendres qu'il aurait fallu produire pour réaliser les composites. Ces composites sont vieillis 28 et 90 jours en enceinte climatique à 23°C et 50% d'humidité relative afin d'étudier leur comportement à court et moyen terme.

2.1. Masses volumiques apparentes et porosités apparentes des composites en environnement contrôlé

2.1.1. Masses volumiques apparentes des composites en environnement contrôlé

Les masses volumiques apparentes des composites élaborés à partir de la matrice modifiée POU15BAG5 et du ciment commercial CLA à 28 et 90 jours sont présentées à la Figure 3-24.

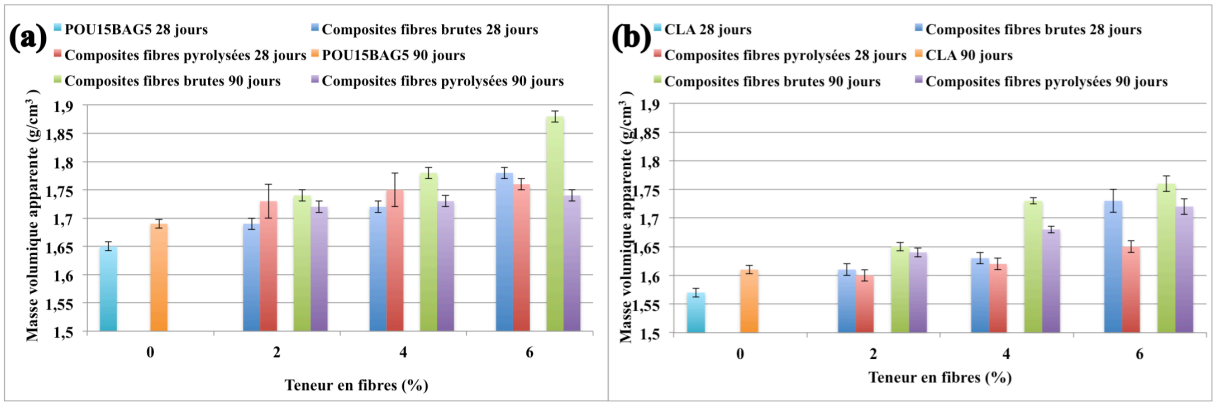

Figure 3-24. Masses volumiques apparentes des composites élaborés à partir de (a) la matrice modifiée POU15BAG5 et (b) le ciment commercial CLA à 28 et 90 jours

- Effet de l'âge et de la teneur en fibres

A 28 et 90 jours, l'ajout de fibres de bagasse dans la matrice modifiée (POU15BAG5) et le ciment commercial (CLA), augmente les masses volumiques apparentes des composites élaborés aussi bien avec des fibres brutes qu'avec des fibres pyrolysées sauf pour POU15BAG5 pour lequel la masse volumique reste constante pour les composites à fibres brutes.

Pour les composites contenant des fibres brutes, les masses volumiques apparentes augmentent avec l'âge, quelle que soit la matrice, excepté pour le composite élaboré à partir du ciment commercial (CLA) contenant 6% en masse de fibres pour lequel l'âge n'a pas d'influence significative en tenant compte des écarts-types. Alors que pour les composites

contenant des fibres pyrolysées, l'âge n'a pas d'influence significative sur les masses volumiques apparentes des composites élaborés à partir de la matrice modifiée (POU15BAG5). Pour les composites élaborés à partir du ciment commercial (CLA) contenant 2, 4 et 6% des fibres pyrolysées, des augmentations de 2,5, 3,70 et 7% respectivement sont observées.

Les augmentations des masses volumiques apparentes des composites pourraient être expliquées par la formation de produits d'hydratation tels que les C-S-H qui ont une masse volumique comprise entre 1,8 et 2,8 g/cm^3 [Muller et al., 2012]. Ces produits d'hydratation remplissent les pores et densifient le composite [De Schutter et Audenaert, 2007]. Les différences de comportement entre les composites à fibres brutes et ceux à fibres pyrolysées pourraient corrélées aux modifications de structures chimiques des fibres observées sur les spectres infrarouge à transformée de Fourier (Figure 3-2) et/ou à la dégradation de l'hémicellulose observée sur les courbes thermogravimétriques. Ces différences de composition et de comportement chimiques entre les fibres brutes et pyrolysées pourraient entraîner des variations en matière de composition chimique des produits d'hydratation formés dans les composites à fibres brutes et ceux à fibres pyrolysées.

- Effet du traitement des fibres

A 28 jours, en tenant compte des écarts-types, le traitement thermique des fibres de bagasse n'a pas d'influence sur les masses volumiques apparentes des composites élaborés à partir de la matrice modifiée (POU15BAG5). A cette même date, le même comportement est observé pour les composites élaborés à partir du ciment commercial (CLA), excepté pour une teneur de 6% en masse de fibres, pour laquelle le traitement des fibres de bagasse diminue de 4,57% la masse volumique apparente du composite.

A 90 jours, pour des teneurs de 4 et 6% en masse de fibres, le traitement thermique des fibres de bagasse diminue de 2,81% et de 7,45% respectivement les masses volumiques apparentes des composites élaborés à partir de la matrice modifiée (POU15BAG5). Le même comportement est observé pour les composites élaborés à partir du ciment commercial (CLA). Des diminutions de 2,89 et 2,27% respectivement sont notées.

Les masses volumiques apparentes des composites élaborés à partir de la matrice (POU15BAG5) sont généralement plus élevées que celles du ciment commercial (CLA). Ce

phénomène pourrait provenir des différences de composition des ciments (Tableau 3-1) et du fait que la masse volumique apparente de POU15BAG5 soit plus élevée que celle de CLA.

L'ajout de fibres de bagasses brutes et pyrolysées dans la matrice modifiée (POU15BAG5) et le ciment commercial (CLA) conduit à une augmentation des masses volumiques apparentes des composites aux âges étudiés sauf pour POU15BAG5 contenant des fibres pyrolysées. Pour obtenir un composite léger afin de limiter les coûts de transport, il est préférable d'utiliser le ciment commercial. A 90 jours, le traitement thermique des fibres de bagasse conduit à la décroissance des masses volumiques apparentes des composites.

2.1.2. Porosités accessibles à l'eau des composites en environnement contrôlé

Les porosités accessibles à l'eau des composites élaborés à partir de la matrice modifiée (POU15BAG5) et du ciment commercial (CLA) à 28 et 90 jours sont présentées à la Figure 3-25.

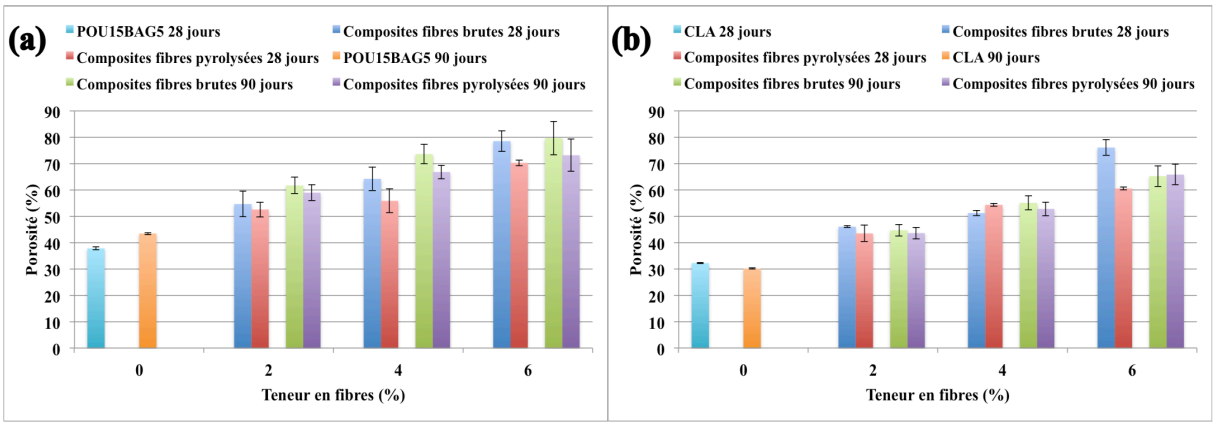

Figure 3-25. Porosités accessibles à l'eau des composites élaborés à partir de (a) la matrice modifiée (POU15BAG5) et (b) du ciment commercial (CLA) à 28 et 90 jours

- Effet de l'âge et de la teneur en fibres

A 28 et 90 jours, les porosités accessibles des composites élaborés à partir de la matrice modifiée (POU15BAG5) et du ciment commercial (CLA) augmentent avec la teneur en fibres. En tenant compte des écarts-types, pour des teneurs en fibres de 2 et 4% massique, les porosités accessibles à l'eau des composites contenant des fibres pyrolysées sont similaires.

La porosité accessible à l'eau de la référence (POU15BAG5) augmente de 14,92% avec l'âge, l'inverse est observé pour la référence (CLA) avec une diminution de 6,5%. Ceci pourrait être

causé par la formation de produits d'hydratation qui remplissent les pores, différents de ceux formés avec POU15BAG5, lors de la réaction pouzzolanique [Taylor, 1997].

Pour les composites contenant des fibres pyrolysées, les porosités accessibles à l'eau augmentent de 12,12% et de 19,56% avec l'âge, pour des teneurs de 2 et 4% en masse de fibres respectivement pour les composites élaborés à partir de la matrice modifiée (POU15BAG5). Le même comportement est observé pour le composite élaboré à partir du ciment commercial (CLA) contenant 6% en masse de fibres. Ce phénomène pourrait être expliqué par la dégradation de la fibre dans le milieu cimentaire alcalin et/ou à l'augmentation de la porosité entre la fibre et la matrice cimentaire dû à une perte d'adhésion.

Pour les composites contenant des fibres brutes, la porosité accessible à l'eau augmente avec l'âge du composite élaboré à partir de la matrice modifiée (POU15BAG5) contenant 4% en masse de fibres. Tandis que pour le ciment commercial (CLA), une diminution de 18,21% de la porosité accessible à l'eau est notée avec l'âge pour les composites élaborés à partir du ciment CLA contenant 6% en masse de fibres.

- Effet du traitement des fibres

A 28 jours, en tenant compte des écarts-types, le traitement thermique des fibres de bagasse n'a pas d'effet significatif sur les porosités accessibles à l'eau des composites élaborés à partir de la matrice modifiée (POU15BAG5) et du ciment commercial (CLA) pour des teneurs de 2% en masse de fibres. Pour une teneur de 4% en masse de fibres, le traitement thermique des fibres de bagasse augmente légèrement (6,10%) la porosité accessible à l'eau du composite élaboré à partir du ciment commercial (CLA). Alors que pour le composite élaboré à partir de la matrice modifiée (POU15BAG5), le traitement thermique des fibres de bagasse n'a pas d'influence significative en tenant compte des écarts-types. Pour une teneur de 6% en masse de fibres, le traitement thermique des fibres de bagasse diminue de 10,48% la porosité accessible à l'eau du composite élaboré à partir de la matrice (POU15BAG5). Tandis que la diminution est de 20,41% pour le composite élaboré à partir du ciment commercial (CLA).

A 90 jours, le traitement thermique des fibres de bagasse n'a pas d'effet significatif sur les porosités accessibles à l'eau des composites élaborés à partir de la matrice modifiée (POU15BAG5) et du ciment commercial (CLA) ; excepté pour le composite contenant 4% en masse de fibres élaboré à partir du ciment commercial (CLA), pour lequel une diminution de 9,23% de la porosité accessible à l'eau est observée.

Les porosités accessibles à l'eau des composites élaborés à partir de la matrice modifiée POU15BAG5 sont généralement plus élevées que celles de la matrice commerciale CLA. Ce comportement provient du fait que la porosité accessible à l'eau de la référence POU15BAG5 sans fibre soit plus élevée que celle de la référence CLA sans fibre, dès le départ.

L'ajout de fibres de bagasse dans la matrice modifiée (POU15BAG5) et le ciment commercial (CLA) augmente les porosités accessibles à l'eau des composites. Le rapport eau/ciment initial (e/c = 0,8) pourrait être responsable des porosités apparentes élevées des composites contenant des fibres par rapport aux références sans fibres. En effet, l'eau absorbée par les fibres de bagasse lors du malaxage conduirait à une plus grande disponibilité d'eau dans les composites au voisinage des fibres. Vu et al. (2009) expliquent qu'un rapport eau/ciment élevé dans un matériau cimentaire entraîne une porosité élevée du matériau [Vu et al., 2009]. De plus, dans la méthode « slurry dewatering » l'excès d'eau est éliminé par aspiration sous vide et compression [Mohr et al., 2004]. La contrainte de compression habituellement utilisée se situe entre 3,2 et 6,4 MPa [Savastano et al., 2000 ; Pereira et al., 2013]. Cependant, l'équipement disponible au laboratoire ne permettait pas d'exercer une telle contrainte durant mes travaux de thèse. Il serait judicieux d'améliorer la technique d'élaboration par augmentation de la contrainte de compression pour limiter la porosité dans les composites.

L'ajout de fibres de bagasse dans la matrice modifiée POU15BAG5 et du ciment commercial CLA augmente la porosité accessible à l'eau des composites. Ces porosités accessibles à l'eau élevées pourraient conduire à de mauvaises propriétés mécaniques, mais à de bonnes propriétés thermiques. De plus, le traitement thermique par pyrolyse des fibres de bagasse conduit à la diminution de la porosité accessible à l'eau des composites contenant 6% en masse de fibres élaborés à partir du ciment commercial (CLA) à 28 jours.

2.2. Contraintes à la flexion des composites en environnement contrôlé

L'efficience de l'incorparation de fibres végétales dans la matrice cimentaire peut être jugée par l'amélioration des contraintes à la flexion par rapport à la matrice sans fibres [Bentur et Mindess, 2007].

Les contraintes à la flexion des composites élaborés à partir de la matrice modifiée POU15BAG5 et du ciment commercial CLA à 28 et 90 jours sont présentées à la Figure 3-26.

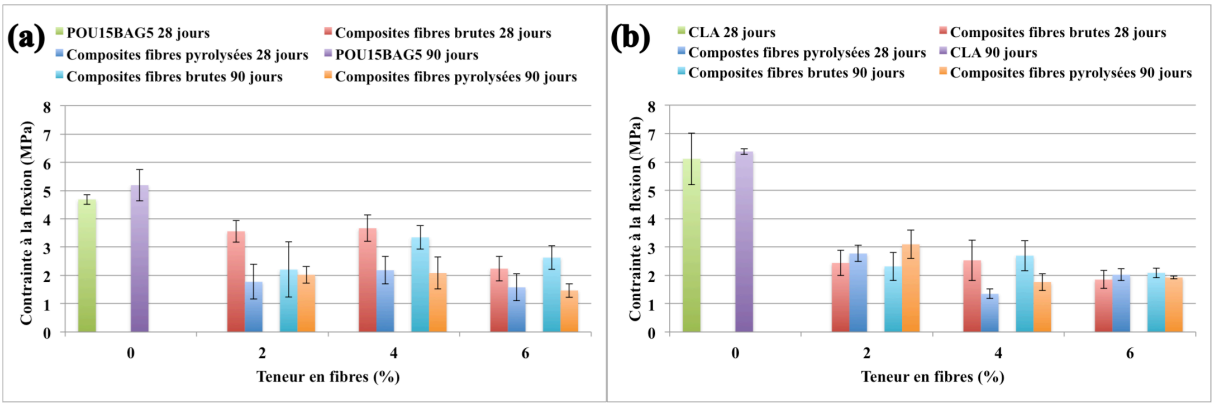

Figure 3-26. Contraintes à la flexion des composites élaborés à partir (a) de la matrice modifiée POU15BAG5 et (b) du ciment commercial CLA à 28 et 90 jours

- Effet de l'âge et de la teneur en fibres

De façon générale, l'incorporation de fibres de bagasse dans la matrice modifiée (POU15BAG5) et le ciment commercial (CLA) conduit à la diminution des résistances à la flexion des composites élaborés.

A 28 jours, pour les composites élaborés à partir de la matrice modifiée (POU15BAG5) contenant des fibres brutes, en dessous d'une teneur de 4% en masse de fibres, les composites présentent des contraintes à la flexion similaires en tenant compte des écarts-types. Ce comportement n'est pas observé pour les composites élaborés à partir du ciment commercial (CLA) pour lequelle la teneur en fibres n'a pas d'influence significative sur les résistances à la flexion. Pour les composites contenant des fibres pyrolysées, en tenant compte des écarts-types, la teneur en fibres n'a pas d'influence significative sur les contraintes à la flexion des composites élaborés à partir de la matrice modifiée (POU15BAG5). Tandis que pour le ciment commercial (CLA), la contrainte à la flexion la plus élevée est obtenue pour une teneur de 2% en masse de fibres. Arsène et al. (2007) avaient mis en évidence cette teneur de 2% en masse pour des composites fibres de bagasse pyrolysées/ciment [Arsène et al., 2007]. Cette teneur de optimale n'ayant pas été observée pour la matrice modifiée (POU15BAG5), ce comportement pourrait être causé liés à des interactions fibres/matrice plus complexes au sein de la matrice modifiée POU15BAG5.

A 90 jours, en tenant compte des écarts-types, pour les composites contenant des fibres brutes quelle que soit la matrice, la teneur en fibres n'a pas d'influence significative sur les résistances à la flexion. Pour les composites contenant des fibres pyrolysées, les comportements observés à 28 jours se reproduisent.

De plus, quelle que soit la matrice, en tenant compte des écarts-types, l'âge n'a pas une influence significative sur les résistances à la flexion des composites.

- Effet du traitement des fibres

A 28 jours, pour des teneurs de 2 et 4% en masse de fibres, le traitement thermique des fibres de bagasse conduit à une diminution de 50,28 et 40,60% respectivement la résistance à la flexion des composites. Cette réduction est aussi mise en évidence pour le composite élaboré à partir du ciment commercial (CLA) contenant 4% en masse de fibres.

A 90 jours, pour des teneurs en fibres de 4 et 6% en masse, le traitement thermique des fibres de bagasse diminue de 37,72 et 44,11% respectivement la contrainte à la flexion des composites. Ce comportement est observé seulement pour une teneur de 4% en masse de fibres dans les composites élaborés à partir du ciment commercial (CLA).

Les diminutions des résistances à la flexion des composites pourraient être dues à quatre phénomènes, la perte de résistance des fibres due à leur dégradation dans le milieu cimentaire alcalin et/ou l'augmentation de la porosité entre la fibre et la matrice due à une perte d'adhésion et/ou à une longueur insuffisante des fibres de bagasse pour limiter la propagation des fissures et/ou à la distribution aléatoire des fibres dans la matrice cimentaire qui ne leur permettrait pas de disperser l'énergie accumulée lors de la sollicitation du composite [Bentur et Mindess, 2007].

De plus, l'incorporation de fibres de bagasse dans la matrice modifiée (POU15BAG5) et le ciment (CLA) diminue les contraintes à la flexion des composites d'un facteur 2 à 5 en fonction de la teneur en fibres, du traitement et de l'âge. Khorami et Ganijan (2011) ont montré qu'un composite élaboré par la méthode « slurry dewatering » contenant 4% en masse de fibres a une résistance 1,5 fois plus élevée que la référence [Khorami et Ganijan, 2011]. Les porosités accessibles à l'eau des composites n'expliquent pas les résultats obtenus lors des tests en flexion. En effet, les contraintes à la flexion des composites les plus faibles devraient être obtenues pour les composites présentant des porosités, mesurées par pycnométrie hélium, élevées or, ce n'est pas le cas. Cela voudrait dire que la porosité accessible à l'eau ne serait pas le seul facteur influençant le plus la contrainte à la flexion des composites. La porosité des fibres pourrait expliquer ces résultats. En effet, les fibres de bagasse brutes et pyrolysées ont des porosités élevée, 69 et 74% respectivement [Bilba et al., 2008] ; de ce fait, durant l'élaboration des composites elles absorbent une grande quantité

d'eau. Cette absorption d'eau entraîne une mauvaise adhésion entre les fibres et la matrice d'où de faibles propriétés mécaniques [Savastano et al., 1999].

L'incorporation de fibres de bagasse brutes ou pyrolysées dans la matrice modifiée (POU15BAG5) et le ciment commercial (CLA) diminue les contraintes à la flexion des composites d'un facteur 2 à 5 en fonction de la teneur en fibres et de la matrice. La matrice modifiée (POU15BAG5) endommage moins les fibres de bagasse brutes que le ciment commercial (CLA). Il n'y aurait donc pas d'intérêt à réaliser un traitement thermique des fibres avant leur introduction dans la matrice modifiée.

2.3. Propriétés thermiques des composites en environnement contrôlé

2.3.1. Conductivités thermiques des composites en environnement contrôlé

Les conductivités thermiques des composites ont été déterminées à 23 °C et 50 % d'humidité relative.

La Figure 3-27 reporte l'évolution des conductivités thermiques des composites élaborés à partir de la matrice modifiée (POU15BAG5) et du ciment commercial (CLA) à 28 et 90 jours.

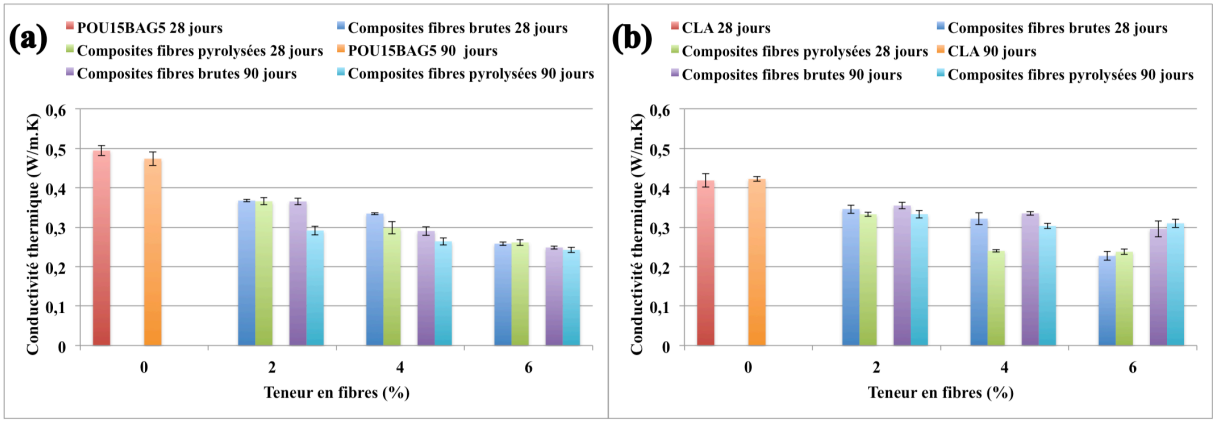

Figure 3-27. Conductivités thermiques des composites élaborés à partir de (a) la matrice modifiée POU15BAG5 et (b) du ciment commercial à 28 et 90 jours

- Effet de l'âge et de la teneur en fibres

De façon générale, l'incorporation de fibres de bagasse dans la matrice modifiée (POU15BAG5) et dans le ciment commercial (CLA) diminue les conductivités thermiques des composites élaborés.

Les conductivités thermiques des composites sans fibre (POU15BAG5 et CLA) sont proches de celles trouvées par Xu et Chong (2000) pour des pâtes de ciment avec, une conductivité thermique de 0,53 W/m.K [Xu et Chong, 2000]. Les conductivités thermiques des composites élaborés à partir de la matrice modifiée (POU15BAG5) et du ciment commercial (CLA) sont du même ordre de grandeur à âge et teneur en fibres donnés. Elles sont comparables à celles proposées dans la littérature ; en effet pour des teneurs de 1,5 et 3% en masses de fibres, Onésippe et al. (2010) ont trouvé des conductivités thermiques de 0,5 et 0,46 W/m.K pour des composites fibres de bagasse pyrolysées/matrice cimentaire contenant de la fumée de silice [Onésippe et al., 2010].

De plus pour les composites élaborés à partir de la matrice modifiée (POU15BAG5) contenant des fibres brutes, l'âge n'a une influence que pour une teneur de 4% en masse de fibres ; pour ce pourcentage une diminution de 13,17% de la conductivité thermique est constatée. Le comportement inverse est observé pour les composites élaborés à partir du ciment commercial (CLA) mais pour une teneur de 6% en masse de fibres, pour lequel une augmentation d'environ 30% de la conductivité thermique est notée.

Pour les composites contenant des fibres pyrolysées, des diminutions de 20,22, 11,41 et 69,90% des conductivités thermiques des composites élaborés à partir de la matrice modifiée (POU15BAG5) contenant 2, 4 et 6% en masse de fibres respectivement sont notées avec l'âge. Tandis que pour les composites élaborés à partir du ciment commercial (CLA), c'est une augmentation qui est observée pour des teneurs de 4 et 6% en masse de fibres. Ces différences de comportement entre les deux matrices pourraient être reliées à l'évolution de la porosité des composites avec le temps.

- Effet du traitement des fibres

A 28 jours, en tenant compte des écarts-types, le traitement thermique des fibres de bagasse n'a pas d'influence sur les conductivités thermiques des composites élaborés à partir de la matrice modifiée (POU15BAG5) et du ciment commercial (CLA) pour des teneurs de 2 et 6% en masse en fibres. Pour une teneur de 4% en masse de fibres, le traitement thermique diminue de 10,78% la conductivité thermique du composite élaboré à partir de la matrice modifiée (POU15BAG5). Pour la même teneur, cette diminution est de 25% pour le composite élaboré à partir du ciment commercial (CLA).

A 90 jours, pour une teneur de 2 et 4% en masse de fibres, le traitement thermique des fibres de bagasse diminue de 20% et de 9% respectivement les conductivités thermiques des composites élaborés à partir de la matrice modifiée (POU15BAG5). Pour ces mêmes teneurs, ces diminutions sont de 6,20 et de 3,20% pour les composites élaborés à partir du ciment commercial (CLA).

La diminution des conductivités thermiques pourrait être causée par une plus faible conductivité thermique des fibres de bagasse pyrolysées par rapport à celle des fibres brutes. Il existe peu d'études sur la conductivité thermique des fibres de bagasse. Onésippe et al. (2010) ont calculé à partir d'un modèle la conductivité thermique des fibres de bagasse pyrolysées, elle est de 0,178 W/m.K [Onésippe et al., 2010]. Cependant, n'ayant pas la conductivité thermique des fibres de bagasse brutes nous ne pouvons pas de confirmer l'hypothèse faite précédemment.

L'incorporation de fibres de bagasse brutes et pyrolysées dans la matrice modifiée (POU15BAG5) et dans le ciment (CLA) conduit à la diminution des conductivités thermiques des composites lorsqu'ils sont vieillis en enceinte climatique pendant 28 et 90 jours. A 90 jours, les composites élaborés à partir de la matrice modifiée (POU15BAG5) présentent des conductivités thermiques inférieures à celles des composites élaborés à partir de le ciment commercial (CLA). La matrice modifiée (POU15BAG5) conduirait moins la chaleur que le ciment commercial (CLA).

2.3.2. Chaleurs spécifiques des composites en environnement contrôlé

La loi polynomiale de second ordre reliant les chaleurs spécifiques à la température ayant été déterminées, les chaleurs spécifiques des composites ont été calculée à 30 °C (Tableau 3-10). Du fait du nombre élevé d'échantillons à analyser et de la durée de la mesure, nous avons choisi de déterminer seulement les chaleurs spécifiques des composites vieillis 28 jours en enceinte climatique à 23 °C et 50% d'humidité pour des teneurs de 2 et 6% en masse de fibres brutes.

Tableau 3-10. Chaleurs spécifiques des composites élaborés à partir de la matrice modifiée (POU15BAG5) et du ciment (CLA) à 28 jours

Composites	Chaleurs spécifiques (J/g.K)
POU15BAG5	1,14 ± 0,08
POU15BAG5 2B	1,19 ± 0,04
POU15BAG5 6B	1,06 ± 0,21
CLA	1,12 ± 0,02
CLA 2B	1,14 ± 0,01
CLA 6B	1,13 ± 0,03

En tenant compte des écarts-types, l'ajout de fibres de bagasse brutes dans la matrice modifiée (POU15BAG5) et le ciment comercial (CLA) n'a pas d'influence significative sur les chaleurs spécifiques des composites.

Les références POU15BAG5 et CLA présentent des chaleurs spécifiques du même ordre de grandeur, ce qui laisserait entendre que la composition chimique de la matrice influe peu sur la chaleur spécifique. Le même comportement est observé lorsque les fibres brutes sont ajoutées.

La nature chimique de la matrice n'influence pas les chaleurs spécifiques des composites vieillis en enceinte climatique élaborés contenant des fibres brutes et ce, quelle que soit la teneur en fibres de bagasse.

3. Composites fibres de bagasse/ matrice cimentaire placés dans différents environnements

Cette partie portera essentiellement sur l'influence de la nature chimique des cendres sur les propriétés thermiques et mécaniques des composites fibres de bagasse/matrice cimentaire. Deux matrices cimentaires élaborées à partir de pouzzolane naturelle et de cendres de bagasse de canne à sucre (POU15BAG5) et de tronc de bambou (POU15BAM5) sont étudiées. Les composites élaborés à partir de ces matrices sont vieillis 180 et 360 jours pour étudier leur comportement à très long terme en enceinte climatique et dans des bains aqueux à 23 ou 40 °C.

L'influence de l'environnement sur les propriétés du composite élaboré à partir de la matrice modifiée POU15BAG5 contenant 6% de fibres brutes n'a pas pu être déterminée car les plaques de composites se sont brisées avant de pouvoir effectuer les tests. De ce fait, ce composite ne sera pas évoqué dans la suite du document.

3.1. Masses volumiques apparentes et porosités accessibles à l'eau des composites placés dans différents environnements

3.1.1. Masses volumiques apparentes des composites placés dans différents environnements

Les masses volumiques apparentes des composites élaborés à partir des matrices modifiées POU15BAG5 et POU15BAM5 vieillis dans différents environnements sont présentées sur la Figure 3-28.

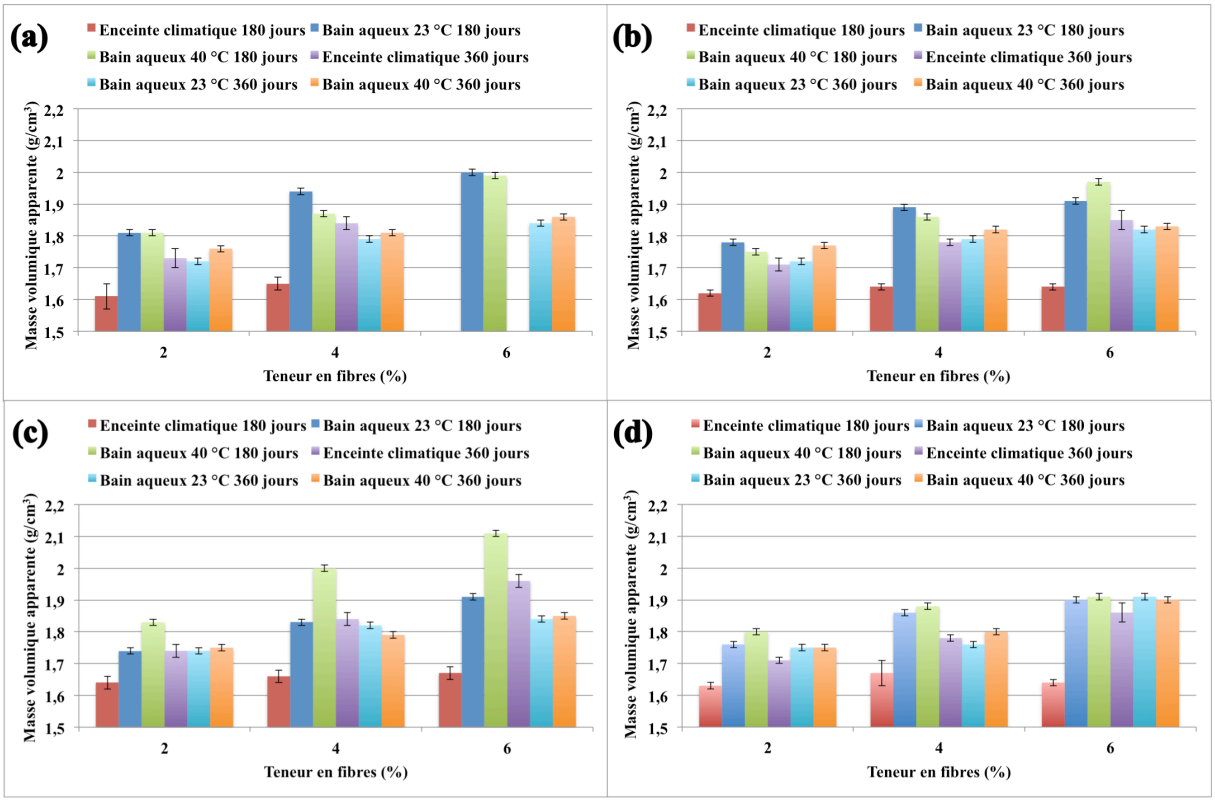

Figure 3-28. Masses volumiques apparentes des composites élaborés à partir de la matrice modifiée POU15BAG5 avec (a) des fibres brutes et (b) des fibres pyrolysées et POU15BAM5 avec (c) des fibres brutes et (d) des fibres des pyrolysées à 180 et 360 jours

- Effet de l'âge et de la teneur en fibres

A 180 et 360 jours, les masses volumiques apparentes des composites élaborés à partir des matrices modifiées POU15BAG5 et POU15BAM5 augmentent avec la teneur en fibres ; à l'exception des composites vieillis 180 jours en enceinte climatique pour lesquels en tenant compte des écarts-types, la teneur en fibres n'a pas d'influence significative sur les masses volumiques apparentes.

De plus, les masses volumiques apparentes des composites élaborés avec des cendres de bagasse (POU15BAG5) diminuent avec l'âge, pour les composites vieillis en bain aqueux à 23 et 40 °C ; tandis que pour les composites vieillis en enceinte climatique une augmentation est constatée. Ces différences de comportement pourraient s'expliquer par la production de composés d'hydratation tels que les C-S-H, plus importante dans les composites vieillis en enceinte climatique. Ces composés pourraient être quantifiés par une analyse thermogravimétrique. De plus, la diminution des masses volumiques apparentes des composites vieillis en bain aqueux pourrait être causée par une dégradation de la fibre dans le milieu cimentaire alcalin. Le même comportement est observé pour les composites élaborés à partir de cendres de tronc de bambou (POU15BAM5).

- Effet du traitement des fibres

A 180 jours, le traitement thermique des fibres de bagasse conduit à une diminution des masses volumiques apparentes des composites élaborés avec des cendres de bagasse vieillis en bain aqueux à 23 °C. A cette date, il est nécessaire d'augmenter la température du bain à 40 °C pour observer le même comportement pour les composites élaborés avec des cendres de tronc de bambou. Ceci pourrait être dû à la dégradation des fibres dans la matrice davantage conséquente à 40 °C qu'à 23 °C dans les bains d'eau. Il serait judicieux d'effectuer une analyse thermogravimétrique des fibres après un long séjour dans des bains aqueux à ces températures pour confirmer cette hypothèse.

A 360 jours, le traitement thermique n'a pas d'influence significative sur les masses volumiques apparentes des composites élaborés à partir des cendres de bagasse et des cendres de tronc de bambou à l'exception des composites contenant 4 et 6% en masse de fibres vieillis en bain aqueux à 23 °C et en enceinte climatique.

- Effet de l'environnement de vieillissement

A 180 jours, les masses volumiques les plus faibles sont toujours obtenues pour les composites vieillis en enceinte climatique, quel que soit le type de cendres utilisées. Ceci

pourrait être dû à la présence d'une quantité plus importante de bulles d'air dans les composites vieillis dans cet environnement et/ou à une quantité plus élevée de C-S-H dans les pores des composites vieillis en bain aqueux.

A 360 jours, les masses volumiques des composites vieillis en enceinte climatique et en bain aqueux sont proches, ce qui laisserait penser qu'à partir de cet âge l'environnement influe peu sur les masses volumiques. A cet âge, il se pourrait que la totalité des C-S-H ait été formée et remplirait les pores.

Les masses volumiques apparentes des composites augmentent avec la teneur en fibres. A 360 jours, l'environnement et le traitement thermique des fibres n'ont pas d'influence signifiative sur les masses volumiques apparentes des composites, quel que soit le type de cendres.

3.1.2. Porosités accessibles à l'eau des composites placés dans différents environnements

Les porosités accessibles à l'eau des composites élaborés à partir des matrices modifiées POU15BAG5 et POU15BAM5 vieillis dans différents environnements sont présentées sur la Figure 3-29.

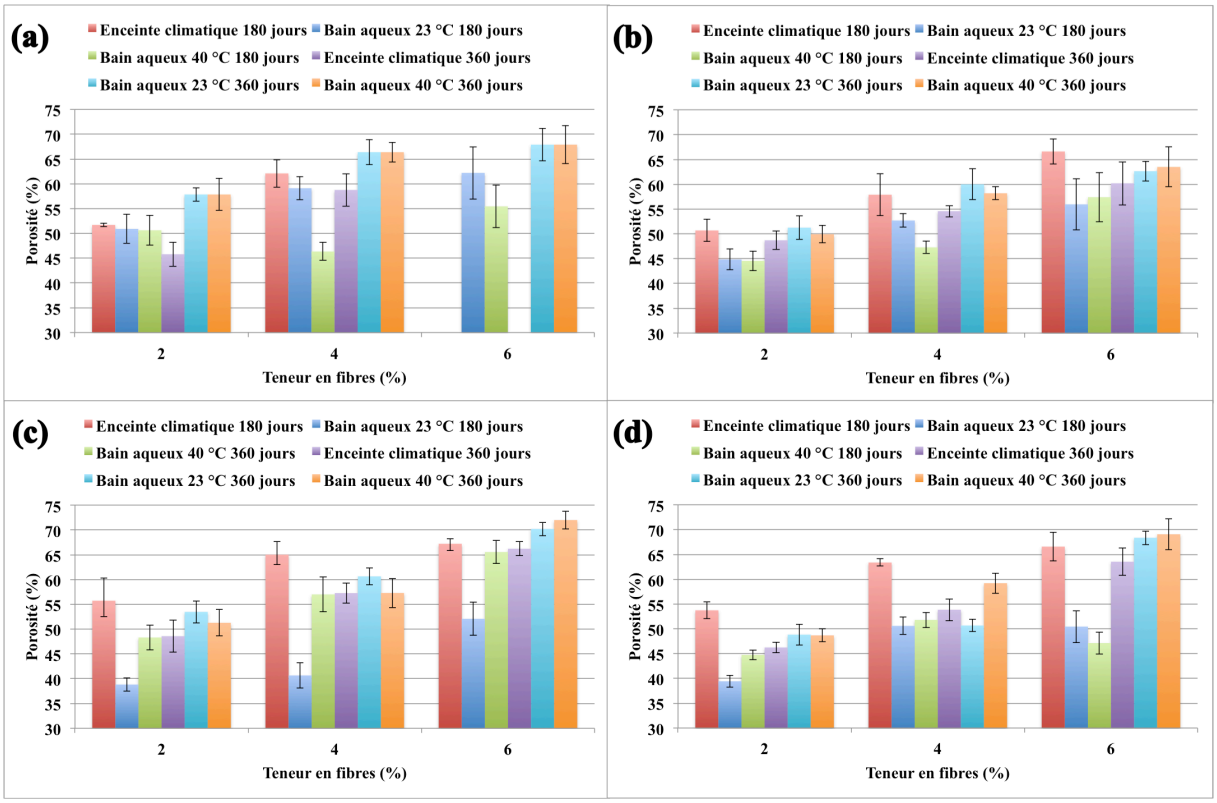

Figure 3-29. Porosités accessibles à l'eau des composites élaborés à partir des matrices modifiées POU15BAG5 avec (a) des fibres brutes et (b) des fibres des pyrolysées et POU15BAM5 avec (c) des fibres brutes et (d) des fibres des pyrolysées à 180 et 360 jours

- Effet de l'âge et de la teneur en fibres

A 180 et 360 jours, les porosités accessibles à l'eau des composites élaborés à partir des matrices modifiées POU15BAG5 et POU15BAM5 augmentent avec la teneur en fibres à l'exception des composites vieillis 180 jours en bain aqueux à 40 °C. De plus, les porosités accessibles à l'eau des composites vieillis en bain aqueux à 23 et 40 °C augmentent avec l'âge, quel que soit le type de cendres utilisé, à l'exception :

- des composites élaborés avec des cendres de bagasse contenant 6% en masse de fibres brutes et pyrolysées vieillis en bain aqueux à 23 °C ainsi que les composites contenant 2 et 6 % en masse de fibres pyrolysées vieillis en bain aqueux à 40 °C,
- des composites élaborés avec des cendres de tronc de bambou contenant 4% en masse de fibres pyrolysées vieillis en bain aqueux à 23 °C ainsi que les composites contenant 2 et 4% en masse de fibres brutes.

L'augmentation des porosités accessibles à l'eau pourrait être due à une perte d'adhésion entre les fibres et la matrice cimentaire dans les composites vieillis en bain aqueux, ce qui entraînerait une augmentation de la porosité accessible à l'eau.

Pour les composites vieillis en enceinte climatique, quel que soit le type de cendres utilisé, l'âge n'a pas une influence significative sur les porosités accessibles à l'eau à l'exception :

- des composites élaborés avec des cendres de bagasse contenant 2 % en masse de fibres brutes,
- des composites élaborés avec des cendres de tronc de bambou contenant 4% en masse de fibres brute ainsi que les composites contenant 2 et 4% en masse de fibres pyrolysées.

- Effet du traitement des fibres

A 180 et 360 jours pour les données disponibles, en tenant compte des écarts-types, le traitement thermique des fibres de bagasse n'a pas d'influence significative sur les porosités accessibles à l'eau des composites vieillis en enceinte climatique, quel que soit le type de cendres utilisé.

Pour les composites vieillis en bain aqueux à 40 °C, le traitement thermique des fibres de bagasse diminue les porosités accessible à l'eau des composites élaborés avec des cendres de tronc de bambou à 180 jours. A cette date, le même comportement est constaté que pour une teneur de 2% en masse de fibres pour les composites élaborés avec des cendres de bagasse. A 360 jours, en tenant compte des écarts-types, le traitement thermique des fibres de bagasse n'a pas d'influence significative sur les porosités accessibles à l'eau des composites, à l'exception du composite élaboré avec des cendres de bagasse contenant 4% en masse de fibre.

A 180 jours pour les composites vieillis en bain aqueux à 23 °C, en tenant compte des écarts-types, le traitement thermique des fibres de bagasse n'a pas d'influence significative sur les porosités accessibles à l'eau des composites élaborés avec des cendres de tronc de bambou, à l'exception de ceux contenant 4 % en masse de fibres. Tandis que pour les composites élaborés avec des cendres de bagasse, le traitement thermique des fibres de bagasse diminue les porosités accessibles à l'eau des composites jusqu'à une teneur de 4% en masse de fibres. A 360 jours, le traitement thermique des fibres de bagasse diminue les porosités accessibles à l'eau des composites élaborés avec des cendres de tronc de bambou

jusqu'à une teneur de 4% en masse de fibres. Pour les composites élaborés avec des cendres de bagasse, cette teneur n'excède pas 2% en masse de fibres.

La diminution de la porosité accessible à l'eau pourrait être due à une meilleure adhésion des fibres pyrolysées à la matrice grâce à sa surface plus rugueuse observée au MEB Figure 3-1.

- Effet de l'environnement de vieillissement

A 180 jours, quel que soit le type de cendres utilisé, les porosités accessibles à l'eau les plus faibles sont obtenues pour les composites vieillis en bain aqueux. Dans ces conditions, il se pourrait qu'une quantité plus élevée de produits d'hydratation tels que les C-S-H soit formés en comparaison à un vieillissement en enceinte climatique. En présence d'eau, la cinétique de formation des C-S-H serait plus rapide pour les composites vieillis en bain aqueux que pour ceux vieillis en enceinte climatique. Les C-S-H remplissent donc les pores capillaires des composites, ce qui diminue la porosité.

A 360 jours, quel que soit le type de cendres utilisé, les porosités accessibles à l'eau les plus faibles sont obtenues pour les composites vieillis en enceinte climatique. Dans ces conditions, il se pourrait que les fibres soient moins détériorées en vieillissant en enceinte climatique, en comparaison à un vieillissement en bain aqueux.

Les porosités accessibles à l'eau des composites élaborés à partir des matrices modifiées POU15BAG5 et POU15BAM5 augmentent avec la teneur en fibres. Un vieillissement en enceinte climatique conduit aux composites ayant les porosités accessibles à l'eau les plus faibles.

3.2. Contraintes à la flexion des composites placés dans différents environnements

L'évolution des contraintes à la flexion des composites élaborés à partir des matrices modifiées POU15BAG5 et POU15BAM5 vieillis dans différents environnements est présentée sur la Figure 3-30.

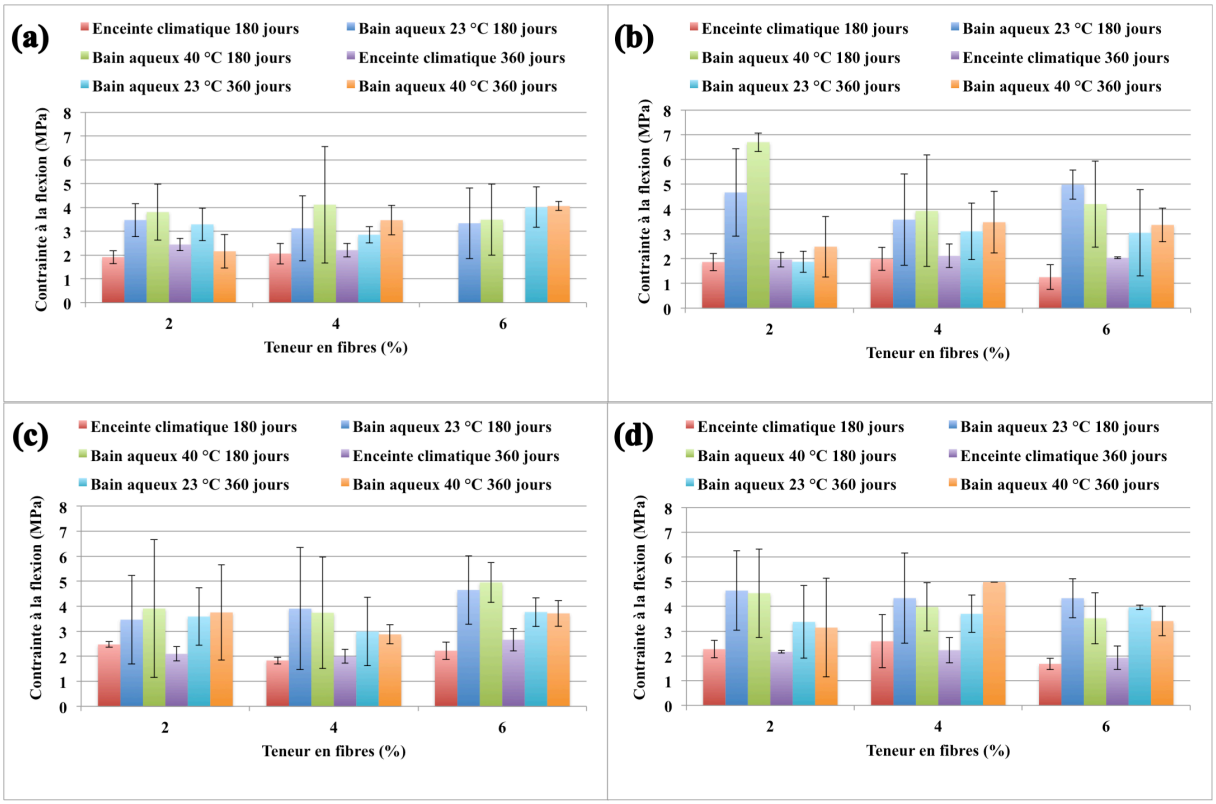

Figure 3-30. Contraintes à la flexion des composites élaborés à partir des matrices modifiées POU15BAG5 avec (a) des fibres brutes et (b) des fibres des pyrolysées et POU15BAM5 avec (c) des fibres brutes et (d) des fibres des pyrolysées, à 180 et 360 jours

- Effet de l'âge et de la teneur en fibres

Pour les composites contenant des fibres brutes, en tenant compte des écarts-types, quel que soit le type de cendres utilisé, l'âge et la teneur en fibres n'ont pas d'influence significative sur les contraintes à la flexion.

Pour les composites contenant des fibres pyrolysées, en tenant compte des écarts-types, quelque soit le type de cendres utilisé, la teneur en fibres n'a pas d'effet significatif sur les contraintes à la flexion, excepté pour les composites vieillis 180 jours en bain aqueux à 40 °C. Dans ces conditions, la contrainte la plus élevée est observée pour une teneur de 2 % massique.

De plus, l'âge n'a pas d'effet significatif sur les contraintes à la flexion des composites vieillis en enceinte climatique, en bain aqueux à 23 et 40 °C quel que soit le type de cendres utilisé à l'exception :

- du composite élaboré avec des cendres de bagasse contenant 6% en masse de fibres pyrolysées brutes vieillis en enceinte climatique. Ce comportement pourrait être dû à

la formation de C-S-H lors de l'hydratation du ciment qui sont responsables des propriétés mécaniques améliorées des matériaux cimentaires, la détermination de la teneur en C-S-H par thermogravimétrique pourrait confirmer cette affirmation.

- des composites élaborés avec des cendres de bagasse contenant 2% en masse de fibres pyrolysées vieillis en bain aqueux à 23 et 40 °C. Ces comportements pourraient être causés par la détérioration des fibres dans la matrice provoquant une diminution de l'adhésion entre la fibre et la matrice [Savastano et al., 1999].

• Effet du traitement des fibres

A 180 jours, en tenant compte des écarts-types, le traitement des fibres de bagasse n'a pas une influence significative sur les contraintes à la flexion des composites, quel que soit le type de cendres utilisé, excepté pour le composite élaboré avec des cendres de bagasse contenant 2% en masse de fibres vieillis en bain aqueux à 40 °C. Ce comportement pourrait être dû soit à une meilleure adhésion les fibres pyrolysées et la matrice, du fait de leur rugosité observée sur le cliché MEB (Figure 3-1), soit aux porosités moins élevées des composites contenant des fibres pyrolysées comparées à celles des composites contenant des fibres brutes.

A 360 jours, en tenant compte des écarts-types, le traitement des fibres de bagasse n'a pas une influence significative sur les contraintes à la flexion des composites, quel que soit le type de cendres utilisé, à l'exception :

- du composite élaboré avec des cendres de bagasse contenant 2% en masse de fibres vieilli en bain aqueux à 23 °C.
- du composite élaboré avec des cendres de tronc de bambou contenant 4% en masse de fibres vieilli en bain aqueux à 40 °C. Néanmoins, pour cette composition, seulement un échantillon a pu être testé d'où l'impossibilité de déterminer la dispersion des valeurs des contraintes à la flexion des composites contenant des fibres pyrolysées. Ce résultat est à confirmer.

• Effet de l'environnement de vieillissement

Pour une teneur de 2 % en masse de fibres :

- à 180 jours, en tenant compte des écarts-types, les composites vieillis en bain aqueux à 23 et 40°C présentent des contraintes à la flexion similaires. Celles-ci sont supérieures à celles des composites vieillis en enceinte climatique, à l'exception des composites

contenant des fibres brutes et des cendres de tronc de bambou, pour lesquels l'environnement n'a pas d'effet significatif sur les contraintes à la flexion.

- tandis qu'à 360 jours, en tenant compte des écarts-types, l'environnement n'a pas d'influence significative sur les contraintes à la flexion des composites contenant des fibres brutes ou pyrolysées, quel que soit le type de cendres utilisées.

Pour une teneur de 4% en masse de fibres :

- à 180 jours, en tenant compte des écarts-types, l'environnement n'a pas d'influence significative sur les contraintes à la flexion des composites, quel que soit le type de cendres,
- tandis qu'à 360 jours, en tenant compte des écarts-types, l'environnement n'a pas d'influence significative sur les contraintes à la flexion des composites contenant des fibres brutes, quel que soit le type de cendres. A cette même date, la contrainte à la flexion la plus élevée est obtenue pour le composite contenant des fibres pyrolysées et des cendres de tronc de bambou, vieillis en bain aqueux à 40 °C. Ce comportement n'est pas observé pour les composites contenant des fibres pyrolysées et des cendres de bagasse, pour lesquels on observe que l'environnement n'a pas d'influence significative sur les contraintes à la flexion des composites en tenant compte des écarts-types. Cependant pour le composite contenant 4% en masse de fibres pyrolysées vieilli en bain aqueux à 40°C, seulement un échantillon a pu être testé d'où l'impossibilité de déterminer la dispersion des valeurs. Ce résultat est donc à confirmer.

Pour une teneur de 6% en masse de fibres et pour les données disponibles :

- à 180 jours, en tenant compte des écarts-types, les composites contenant des fibres pyrolysées vieillis en bain aqueux à 23 et 40 °C présentent des contraintes à la flexion similaires, quel que soit le type de cendres. De plus, ces contraintes à la flexion sont plus élevées que celles des composites vieillis en enceinte climatique.
- tandis qu'à 360 jours, en tenant compte des écarts-types, l'environnement n'a pas d'influence sur les contraintes à la flexion, à l'exception des composites contenant des cendres de tronc de bambou et des fibres pyrolysées. Les composites vieillis en bain aqueux à 23 et 40 °C présentent des contraintes à la flexion similaires et supérieures à celles des composites vieillis en enceinte climatique.

Pour les trois teneurs massiques (2, 4 et 6%) et les deux types de fibres (brutes et pyrolysées), la température des bains aqueux ne semble pas influencer la résistance à la flexion des composites. Néanmoins, ces résultats doivent être pondérés du fait des écarts-types élevés.

Les contraintes à la flexion les plus élevées obtenues pour les composites vieillis en bain aqueux pourraient être dues au milieu. La cinétique de formation des C-S-H, serait plus rapide pour les composites vieillis en bain aqueux que pour ceux vieillis en enceinte climatique.

La teneur en fibres et le traitement thermique n'ont pas d'influence significative sur les contraintes à la flexion des composites élaborés à partir des matrices modifiées POU15BAG5 et POU15BAM5. Pour obtenir les contraintes de flexion les plus élevées l'environnement en bain aqueux est plus adapté pour le vieillissement des composites. De plus, pour les trois teneurs massiques (2, 4 et 6%) et les deux types de fibres (brutes et pyrolysées) la température des bains aqueux ne semble pas influencer la résistance à la flexion des composites. Quelque soit le type de cendres utilisé les composites présentent des contraintes à la flexion similaires.

Cependant, du fait des écarts-types élevés, les observations faites lors de cette étude doivent être pondérées. La découpe des plaques de composites avant la réalisation des tests de flexion a pu fragiliser les composites en créant des microfissures.

3.3. Propriétés thermiques des composites placés dans différents environnements

3.3.1. Conductivités thermiques des composites placés dans différents environnements

Les conductivités thermiques des composites ont été mesurées à 23 °C et 50 % d'humidité relative.

La Figure 3-31 montre l'évolution des conductivités thermiques à 180 et 360 jours des composites élaborés à partir des matrices modifiées POU15BAG5 et POU15BAM5 vieillis dans différents environnements.

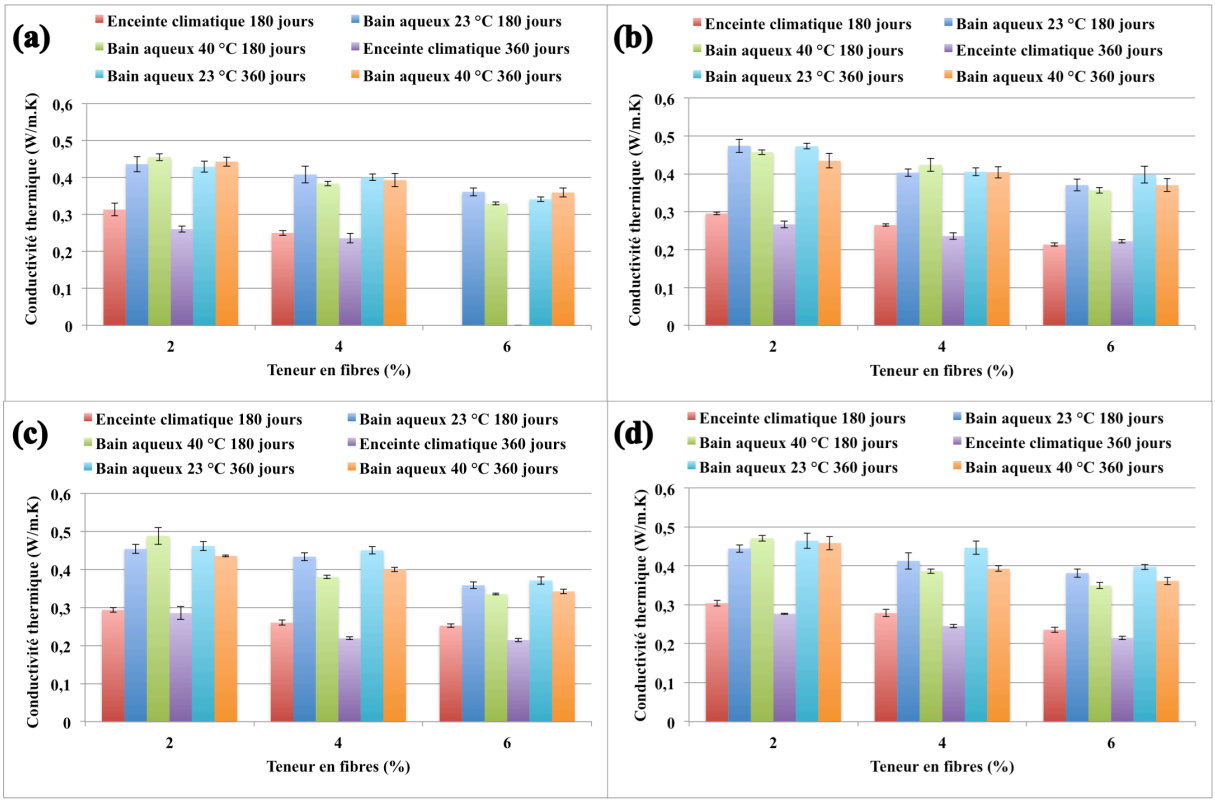

Figure 3-31. Conductivités thermiques des composite élaborés à partir des matrices modifiées POU15BAG5 avec (a) des fibres brutes et (b) des fibres des pyrolysées et POU15BAM5 avec (c) des fibres brutes et (d) des fibres des pyrolysées à 180 et 360 jours

- Effet de l'âge et de la teneur en fibres

A 180 et 360 jours, pour les composites contenant aussi bien des fibres brutes que des fibres pyrolysées, les conductivités thermiques diminuent avec la teneur en fibres. Ce comportement pourrait être dû à l'augmentation des porosités avec la teneur en fibres (Figure 3-29) [Kedhari et al., 2001].

Pour les composites à fibres brutes, en tenant compte des écarts-types, l'âge n'a pas une influence significative sur les conductivités thermiques des composites quel que soit le type de cendres utilisé, à l'exception :

- des composites élaborés avec des cendres de bagasse vieillis en bain aqueux à 23 et 40 °C contenant 6% en masse de fibres et ceux vieillis en enceinte climatique contenant 2% en masse de fibres,

- des composites élaborés avec des cendres de tronc de bambou vieillis en bain aqueux à 40 °C contenant 2 et 4% en masse de fibres et ceux vieillis en enceinte climatique contenant 4 et 6% en masse de fibres.

Pour les composites à fibres pyrolysées, en tenant compte des écarts-types, l'âge n'a pas une influence significative sur les conductivités thermiques des composites, quel que soit le type de cendres utilisé, à l'exception :

- des composites élaborés avec des cendres de bagasse vieillis en enceinte climatique contenant 2 et 4% en masse de fibres,
- des composites élaborés avec des cendres de tronc de bambou vieillis en enceinte climatique contenant 2, 4 et 6% en masse de fibres.

- Effet du traitement des fibres

A 180 jours, en tenant compte des écarts-types, le traitement des fibres de bagasse n'influe pas sur les conductivités thermiques des composites quel que soit le type de cendres utilisé, à l'exception :

- des composites élaborés avec des cendres de bagasse vieillis en bain aqueux à 40 °C contenant 4 et 6% en masse de fibres et du composite vieilli en enceinte climatique contenant 4%,
- des composites élaborés avec des cendres de tronc de bambou vieillis en bain aqueux à 23 et 40 °C contenant 6% en masse de fibres et des composites vieillis en enceinte climatique contenant 4 et 6% en masse de fibres.

Tandis qu'à 360 jours, en tenant compte des écarts-types, le traitement des fibres de bagasse n'influence pas sur les conductivités thermiques des composites quel que soit le type de cendres utilisé, à l'exception :

- des composites élaborés avec des cendres de bagasse vieillis en bain aqueux à 23 °C contenant 2 et 6% en masse de fibres,
- des composites élaborés avec des cendres de tronc de bambou vieillis en bain aqueux à 23 contenant 6% en masse de fibres, ceux vieillis en bain aqueux à 40 °C contenant 2 et 6% en masse de fibres et ceux vieillis en enceinte climatique contenant 4% en masse de fibres

- Effet de l'environnement de vieillissement

A 180 et 360 jours, quel que soit le type de cendres utilisé, les conductivités thermiques les plus faibles sont obtenues pour les composites vieillis en enceinte climatique à 23 °C et 50% d'humidité relative. Ce phénomène pourrait être dû aux porosités plus élevées des composites vieillis en enceinte climatique comparées à celles des composites vieillis en bain aqueux (Figure 3-29) [Kedhari et al., 2001].

Pour une teneur de 2 % en masse de fibres, en tenant compte des écarts-types, la température du bain n'a pas d'influence significative sur les conductivités thermiques des composites, quel que soit le type de cendres utilisé, à l'exception :

- des composites veillis 360 jours élaborés avec des cendres de bagasse et contenant des fibres pyrolysées,
- des composites élaborés avec des cendres de tronc de bambou, contenant des fibres pyrolysées et brutes, vieillis 180 et 360 jours respectivement.

Pour des teneurs de 4 et 6% en masse de fibres pour les données disponibles, en tenant compte des écarts-types, la température du bain n'a pas d'influence significative sur les conductivités thermiques des composites, quel que soit le type de cendres utilisé, à l'exception :

- des composites vieillis 180 jours élaborés avec des cendres de bagasse et contenant des fibres brutes,
- des composites élaborés avec des cendres de tronc de bambou, contenant des fibres brutes vieillis pendant 180 et 360 jours.

La conductivité thermique d'un matériau est fortement liée à sa porosité [Khedari et al., 2001]. Néanmoins, les porosités accessibles à l'eau montrées à la Figure 3-29 n'expliquent pas totalement les différences de comportements observés. Il existe une porosité non accessible à l'eau qui représente les pores non connectés [Benouis et al., 2008]. Ces derniers pourraient être responsables du comportement des différents composites.

A 180 et 360 jours, les conductivités thermiques des composites élaborés à partir des matrices modifiées POU15BAG5 et POU15BAM5 diminuent avec la teneur en fibres quelque soit l'environnement. Si le comportement observé à 28 et 90 jours se poursuivait à 180 et 360 jours, elles devraient être inférieures à celles des composites élaborés à partir du ciment commercial (CLA). Le traitement thermique des fibres de bagasse et le

type de cendres utilisé dans la matrice cimentaire n'ont pas d'influence significative sur les conductivités thermiques des composites élaborés.

3.3.2. Chaleurs spécifiques des composites placés dans différents environnements

La loi polynomiale de second ordre reliant les chaleurs spécifiques à la température ayant été déterminées, les chaleurs spécifiques des composites ont été calculées à 30 °C. Du fait du nombre élevé d'échantillons à analyser et de la durée de la mesure, nous avons choisi de déterminer les chaleurs spécifiques des composites vieillis 180 jours en enceinte climatique et en bain aqueux à 23 °C pour des teneurs de 2 et 6% en masse de fibres brutes et pyrolysées.

Le Tableau 3-11 montre les chaleurs spécifiques à 180 jours des composites élaborés à partir de la matrice POU15BAG5 dans différents environnements.

Tableau 3-11. Chaleurs spécifiques des composites élaborés à partir de la matrice modifiée POU15BAG5 à 180 jours

Environnements	Composites	Chaleurs spécifiques (J/g.K)
Bain aqueux 23 °C	POU15BAG5 2B	1,47 ± 0,03
	POU15BAG5 6B	1,52 ± 0,06
	POU15BAG5 2P	1,50 ± 0,01
	POU15BAG5 6P	1,44 ± 0,02
Enceinte climatique	POU15BAG5 2B	1,12 ± 0,04
	POU15BAG5 6B	1,11 ± 0,01
	POU15BAG5 2P	1,12± 0,01
	POU15BAG5 6P	1,12 ± 0,02

Les chaleurs spécifiques les plus faibles sont obtenues pour les composites vieillis en enceinte climatique. Elles sont toutes égales à 1,12 J/g.K pour les composites contenant 2 et 6% en masse des fibres brutes et pyrolysées. Pour des teneurs de 1,5 et 3% en masse de fibres pyrolysées, Onésippe et al. (2010) ont trouvé des chaleurs spécifiques de 0,5 et 0,45 J/g.K respectivement pour des composites fibres/matrice cimentaire contenant de la fumée de silice. [Onésippe et al, 2007]. Ces valeurs sont largement inférieures à celles obtenues.

Pour les composites vieillis 180 jours en bain aqueux à 23 °C, en tenant compte des écarts-types, la teneur en fibres n'a pas d'influence significative sur la chaleur spécifique. Il en est de même pour les composites en enceinte climatique.

De plus, le traitement thermique des fibres de bagasse n'a pas d'influence significative sur les chaleurs spécifiques des composites quelque soit l'environnement de vieillissement.

Les composites vieillis en enceinte climatique présentent les chaleurs spécifiques les plus faibles, ce sont ceux qui stockent le moins de chaleur. Pour un bon confort thermique dans la construction, un matériau doit stocker peu de chaleur. Le matériau composite le mieux adapté doit être vieillis en enceinte climatique et contenir une teneur minimale en fibres de 2% en masse pour réaliser des économies d'énergie et de consommables liés à au traitement thermique par pyrolyse.

4. Conclusions

Afin d'évaluer les propriétés thermiques et mécaniques des composites élaborés avec des fibres de bagasse, différents tests ont été menés.

Les travaux ont montré que le traitement thermique des fibres de bagasse à 200 °C pendant 2 heures sous flux d'azote (2L/h) permet de les rendre rugueuses et moins hygroscopiques, de modifier leurs structures chimiques, de dégrader préférentiellement l'hémicellulose, ce qui améliore la durée de vie des fibres dans la matrice.

L'incorporation de fibres de bagasse dans la matrice cimentaire augmente la masse volumique apparente et la porosité accessible à l'eau du composite. Le traitement thermique des fibres de bagasse conduit à la alléger les composites.

Du point de vue mécanique, l'incorporation de fibres de bagasse brutes ou pyrolysées dans la matrice cimentaire diminue les contraintes à la flexion des composites d'un facteur 2 à 5. Le composite élaboré à partir de la matrice ternaire (POU15BAG5) est moins fragilisées lorsque cette matrice est associée à des fibres brutes. La matrice ternaire dégrade moins les fibres brutes que si elles sont placées en présence du ciment commercial (CLA). Elle est donc plus compétitive que CLA du point de vue mécanique, particulièrement en présence de fibres brutes à 28 et 90 jours. A 180 à 360 jours, quel que soit le type de cendres les contraintes à la flexion des composites sont similaires. A ces âges, pour obtenir les contraintes à la flexion les plus élevées, le vieillissement en bain aqueux est le plus adapté.

L'incorporation de fibres de bagasse brutes ou pyrolysées dans la matrice cimentaire diminue les conductivités thermiques des composites. Le vieillissement des composites en enceinte climatique conduit à l'obtention des conductivités et chaleurs spécifiques faibles. Ainsi, pour disposer d'un certain confort thermique dans un logement, un matériau doit stocker le moins de chaleur possible et conduire le moins possible de chaleur, ce matériau vieilli en enceinte climatique serait constitué :

- **d'une matrice ternaire (ciment, pouzzolane et cendres de bagasse ou de tronc de bambou),**
- **de fibres de bagasse brutes.**

Du fait de ses bonnes propriétés thermiques et de ses mauvaises propriétés mécaniques, ce matériau pourrait servir pour l'élaboration de cloison intérieure ou être utilisé comme enduit extérieur de façade, par exemples.

III. Analyse statistisque des résultats

Une analyse de la covariance des résultats obtenus sur les composites fibres de bagasse/matrice cimentaire a été mené afin d'évaluer l'influence des variables quantitatives (teneur) et qualitatives (âge, traitement, environnement de vieillissement, type de cendres) sur les propriétés physiques (masse volumique apparente, porosité accessible à l'eau), mécaniques (contrainte de flexion) et thermiques (conductivité thermique) des composites.

Pour chacune de ces propriétés, l'analyse de la covariance fournit les paramètres suivants :

- l'estimation de la variable, elle peut être positive ou négative,
- l'écart-type associé à l'estimation de la variable,
- la statistique de test de student ou t test, est le test de nullité de chaque coefficient,
- la probabilité critique associée au test d'hypothèse, elle permet de confirmer l'influence de la variable sur la propriété étudiée. Elle doit être inférieure à 5% pour rejeter l'hypothèse de nullité de la variable, c'est-à-dire pour que la variable ait une influence significative sur la réponse.

1. Analyse statistique en environnement contrôlé

Le Tableau 3-12, présenté à titre d'exemple, montre l'analyse statistique en covariance des porosités accessibles à l'eau des composites en environnement contrôlé.

L'intercept est l'ordonnée à l'origine du modèle linéaire calculé par l'analyse de la covariance, c'est la valeur attendue des propriétés étudiées toutes variables confondues.

Tableau 3-12. Analyse statistique de la covariance des porosités accessibles à l'eau des composites en environnement contrôlé

		Estimations	Ecarts-types	Statistiques de test	Probabilités critiques	
	(Intercept)	32,2633	1,8244	17,684	<2,00E-16	***
	Age (90 jours)	-1,9933	2,5801	-0,773	0,44302	
	Teneur (2%)	13,8267	2,5801	5,359	1,63E-06	***
	Teneur (4%)	19	2,5801	7,364	8,66E-10	***
	Teneur (6%)	43,9	2,5801	17,015	<2,00E-16	***
	Traitement thermique	-15,55	2,5801	-6,027	1,37E-07	***
	Matrice modifiée (POU15BAG5)	5,6067	2,5801	2,173	0,034024	*
Interactions entre les variables	Age (90 jours):Teneur (2%)	0,6333	3,6488	0,174	0,862828	
	Age (90 jours):Teneur (4%)	5,86	3,6488	1,606	0,113899	
	Age (90 jours):Teneur (6%)	-8,88	3,6488	-2,434	0,018163	*
	Age (90 jours):Traitement thermique	16,14	3,6488	4,423	4,53E-05	***
	Teneur (2%):Traitement thermique	13,0033	3,6488	3,564	0,000756	***
	Teneur (4%):Traitement thermique	18,6833	3,6488	5,12	3,89E-06	***
	Age (90 jours):Matrice modifiée (POU15BAG5)	7,6433	3,6488	2,095	0,04073	*
	Teneur (2%):Matrice modifiée (POU15BAG5)	3,0133	3,6488	0,826	0,4124	
	Teneur (4%):Matrice modifiée (POU15BAG5)	7,4167	3,6488	2,033	0,046843	*
	Teneur (6%):Matrice modifiée (POU15BAG5)	-3,1633	3,6488	-0,867	0,38967	
	Traitement thermique:Matrice modifiée (POU15BAG5)	7,3133	3,6488	2,004	0,049883	*
	Age (90 jours):Teneur (2%):Traitement thermique	-14,6733	5,1602	-2,844	0,006217	**
	Age (90 jours):Teneur (4%):Traitement thermique	-21,6733	5,1602	-4,2	9,66E-05	***
	Age (90 jours):Teneur (2%):Matrice modifiée (POU15BAG5)	0,7867	5,1602	0,152	0,879381	
	Age (90 jours):Teneur (4%):Matrice modifiée (POU15BAG5)	-2,1267	5,1602	-0,412	0,681819	
	Age (90 jours):Teneur (6%):Matrice modifiée (POU15BAG5)	4,4333	5,1602	0,859	0,393927	
	Age (90 jours):Traitement thermique:Matrice modifiée (POU15BAG5)	-14,4867	5,1602	-2,807	0,006861	**
	Teneur (2%):Traitement thermique:Matrice modifiée (POU15BAG5)	-6,8333	5,1602	-1,324	0,190804	
	Teneur (4%):Traitement thermique:Matrice modifiée (POU15BAG5)	-18,8033	5,1602	-3,644	0,000589	***
	Age (90 jours):Teneur (2%):Traitement thermique:Matrice modifiée (POU15BAG5)	12,3267	7,2976	1,689	0,096755	.
	Age (90 jours):Teneur (4%):Traitement thermique:Matrice modifiée (POU15BAG5)	21,58	7,2976	2,957	0,00454	**

L'analyse statistique de la covariance (Tableau 3-12) indique d'une part que :

- les teneurs en fibres de 2, 4 et 6% en masse,
- la matrice modifiée (POU15BAG5),
- les doubles interactions âge (90 jours)-traitement thermique, teneurs (2, 4% en masse)-traitement thermique, âge (90 jours)-matrice modifiée (POU15BAG5) et teneur (4% en masse)-matrice modifiée (POU15BAG5) ainsi que traitement thermique-matrice modifiée (POU15BAG5),
- la quadruple interaction âge (90 jours)-teneur (4% en masse)-traitement thermique-matrice modifiée (POU15BAG5) ont un effet positif significatif, c'est-à-dire que ces variables et ces combinaisons de variables augmentent les porosités accessibles à l'eau des composites.

Et d'autre part que :

- le traitement thermique par pyrolyse,
- la double interaction âge (90 jours)-teneur (6% en masse),

- les triples interactions âge (90 jours)-teneurs (2 et 4% en masse)-traitement thermique, teneur (4% en masse)-traitement thermique-matrice modifiée (POU15BAG5) ainsi que âge (90 jours)-traitement thermique-matrice modifiée (POU15BAG5) ont un effet négatif significatif, c'est-à-dire que ces variables et ces combinaisons de variables diminuent les porosités accessibles à l'eau des composites.

Le même type d'analyse a été effectué sur les masses volumiques apparentes des composites. Les résultats indiquent d'une part que :

- l'âge (90 jours),
- les teneurs (2, 4 et 6% en masse),
- la matrice modifiée (POU15BAG5),
- les doubles interactions âge (90 jours)-teneur (4% en masse), âge (90 jours)-traitement thermique et teneurs (2 et 4% en masse)-traitement thermique ainsi que traitement thermique-matrice modifiée (POU15BAG5),
- la triple interaction âge (90 jours)-teneur (6% en masse)-matrice modifiée (POU15BAG5) ont un effet positif significatif, c'est-à-dire que ces variables et ces combinaisons de variables augmentent les masses volumiques apparentes des composites.

Et d'autre part que :

- le traitement thermique par pyrolyse,
- les triples interactions âge (90 jours)-teneur (4% en masse)-traitement thermique et âge (90 jours)-traitement thermique-matrice modifiée (POU15BAG5) ont un effet négatif significatif, c'est-à-dire que ces variables et ces combinaisons de variables diminuent les masses volumiques apparentes des composites.

Concernant les contraintes à la flexion des composites, l'analyse statistique de la covariance indique d'une part que :

- les doubles interactions teneurs (2,4 et 6% en masse)-matrice modifée ont un effet positif significatif, ce qui implique que ces combinaisons de variables augmentent les contraintes à la flexion des composites.

Et d'autre part que :

- la matrice modifiée POU15BAG5,

- les teneurs en fibres 2, 4 et 6% en masse,
- la double interaction teneur (4% en masse)-traitement thermique ont un effet négatif significatif, c'est-à-dire que ces variables et ces combinaisons de variables diminuent les contraintes à la flexion des composites.

Concernant les conductivités thermiques des composites, l'analyse statistique de la covariance indique d'une part que :

- la matrice modifiée (POU15BAG5),
- les doubles interactions âge (90 jours)-teneur (6% en masse), âge (90 jours)-matrice modifiée (POU15BAG5) et teneurs (2,4 et 6% en masse)-matrice modifiée,
- les triples interactions âge (90 jours)-teneur (4% en masse)-traitement thermique, âge (90 jours)-traitement thermique-matrice modifiée (POU15BAG5) et teneur (4% en masse)-traitement thermique-matrice modifiée (POU15BAG5) ont un effet positif significatif, c'est-à-dire que ces variables et ces combinaisons de variables augmentent les conductivités thermiques des composites.

Et d'autre part que :

- les teneurs en fibres 2, 4 et 6% en masse,
- les doubles interactions teneurs (2 et 4% en masse)-matrice modifiée,
- la triple interaction âge (90 jours)-teneur (6% en masse)-matrice modifiée (POU15BAG5),
- les quadruples interactions âge (90 jours)-teneurs (2 et 4% en masse)-traitement thermique-matrice modifiée (POU15BAG5) ont un effet négatif significatif, c'est-à-dire que ces variables et ces combinaisons de variables diminuent les conductivités thermiques des composites.

Selon l'analyse statistique en environnement contrôlé, le composite idéal serait élaboré à partir de la matrice modifiée (POU15BAG5) et contiendrait 4% en masse de fibres pyrolysées.

2. Analyse statistique dans différents environnements

Le Tableau 3-13, présenté à titre d'exemple, montre l'analyse statistique de la covariance des masses volumiques apparentes des composites placés dans différents environnements.

Tableau 3-13. Analyse statistique de la covariance des masses volumiques apparentes des composites placés dans différents environnements

		Estimations	Ecarts-types	Statistiques de test	Probabilités critiques	
	(Intercept)	1,770135	0,024596	71,969	<2,00E-16	***
	Age (360 jours)	-0,017194	0,032707	-0,526	0,59978	
	Teneur (4%)	0,080057	0,033641	2,38	0,01843	*
	Teneur (6%)	0,218407	0,036442	5,993	1,19E-08	***
	Traitement thermique	-0,07444	0,033641	-2,213	0,02824	*
	Cendres de tronc de bambou	-0,012285	0,033641	-0,365	0,71544	
	Bain aqueux 40 °C	0,022917	0,011214	2,044	0,04253	*
	Enceinte climatique	-0,070303	0,012401	-5,669	5,99E-08	***
Interactions entre les variables	Age (360 jours):Teneur (4%)	-0,003654	0,046236	-0,079	0,9371	
	Age (360 jours):Teneur (6%)	-0,132806	0,050781	-2,615	0,00971	**
	Age (360 jours):Traitement thermique	0,069966	0,046236	1,513	0,13207	
	Teneur (4%):Traitement thermique	0,04887	0,047576	1,027	0,30578	
	Teneur (6%):Traitement thermique	-0,039176	0,049596	-0,79	0,43068	
	Age (360 jours):Cendres de tronc de bambou	0,018827	0,046236	0,407	0,68438	
	Teneur (4%):Cendres de tronc de bambou	0,018468	0,047576	0,388	0,69837	
	Teneur (6%):Cendres de tronc de bambou	0,022285	0,051388	0,434	0,66509	
	Traitement thermique:Cendres de tronc de bambou	0,067418	0,047576	1,417	0,15829	
	Age (360 jours):Teneur (4%):Traitement thermique	-0,061191	0,065387	-0,936	0,35068	
	Age (360 jours):Teneur (6%):Traitement thermique	0,052619	0,068677	0,766	0,44463	
	Age (360 jours):Teneur (4%):Cendres de tronc de bambou	-0,021783	0,065387	-0,333	0,73944	
	Age (360 jours):Teneur (6%):Cendres de tronc de bambou	0,033982	0,070127	0,485	0,6286	
	Age (360 jours):Traitement thermique:Cendres de tronc de bambou	-0,070417	0,065387	-1,077	0,28303	
	Teneur (4%):Traitement thermique:Cendres de tronc de bambou	-0,068408	0,067283	-1,017	0,31072	
	Teneur (6%):Traitement thermique:Cendres de tronc de bambou	-0,104338	0,07003	-1,49	0,13809	
	Age (360 jours):Teneur (4%):Traitement thermique:Cendres de tronc de bambou	0,050875	0,092472	0,55	0,58292	
	Age (360 jours):Teneur (6%):Traitement thermique:Cendres de tronc de bambou	0,101481	0,095882	1,058	0,29137	

L'analyse statistique de la covariance indique d'une part que :

- les teneurs en fibres de 4 et 6% en masse,
- le vieillissement en bain aqueux à 40 °C ont un effet positif significatif, c'est-à-dire que ces variables augmentent les masses volumiques apparentes des composites.

Et d'autre part que :

- le traitement thermique par pyrolyse,
- le vieillissement en enceinte climatique,
- la double interaction âge (360 jours)-teneur (6% en masse) ont un effet négatif significatif sur les masses volumiques apparentes des composites, c'est-à-dire que ces variables et combinaisons de variables diminuent les masses volumiques apparentes des composites.

Le même type d'analyse a été effectué sur les résultats de porosités accessibles à l'eau des composites. Il ressort que la teneur (6% en masse) et le vieillissement en enceinte climatique ont un effet positif significatif, c'est-à-dire que ces variables augmentent les porosités accessibles à l'eau des composites.

Concernant les contraintes à la flexion des composites, l'analyse statistique de la covariance indique que le vieillissement en enceinte climatique a un effet négatif significatif, c'est-à-dire qu'il diminue les conductivités thermiques de composites.

L'analyse statistique de la covariance des conductivités thermiques indique d'une part que la triple interaction âge (360 jours)-teneur (6% en masse)-traitement thermique a un effet positif significatif, c'est-à-dire que cette combinaison de variables augmente les conductivités thermiques des composites.

Et d'autre part que :

- les vieillissements en enceinte climatique et en bain aqueux à 40 °C,
- la quadruple interaction âge (360 jours)-teneur (6% en masse)-traitement thermique-cendres de tronc de bambou ont un effet négatif significatif, c'est-à-dire que ces variables ou combinaisons de variables diminuent les conductivités thermiques des composites.

Selon l'analyse statistique dans différents environnements, le composite idéal serait vieilli 360 jours en enceinte climatique et contiendrait 6 % en masse de fibres pyrolysées.

IV. Références

Aboyade A.O., Hugo T.J., Carrier M., Meyer E.L., Stahl R., Knoetze J.H., Gorgens J.F., Non-isothermal kinetic analysis of the devolatilization of corn cobs and sugar cane bagasse in an inert atmosphere. Thermochimica Acta, 517 (1-2) (2011), pp. 81-89

Acker P., Techniques de l'ingénieur, Prise et durcissement des bétons - Les effets thermomécaniques - C2235, Editions T.I. [Paris, France], Référence 42221210, 1998

Aiman S., Stubington J.F., The Pyrolysis Kinetics of Bagasse at Low Heating Rates. Biomass and Bioenergy, 5 (2) (1993), pp.113-120

Al-Amoudi O.S.B., Maslehuddin M., Saadi M.M., Effect of magnesium sulfate sodium on the durability performance of plain and blended cements. ACI Materials Journal (92) (1995), pp. 15–24

Al-Dulaijan S.U., Maslehuddin M., Al-Zahrani M.M., Sharif A.M., Shameem M., Ibrahim M., Sulfate resistance of plain and blended cements exposed to varying concentrations of sodium sulfate. Cement and Concrete Composites, (25) (2003), pp. 429–437

Arsène M.-A., Bilba K., Okwo A.S., Soboyejo A.B., Soboyejo W.O., Tensile strength of vegetable fibres: effect of chemical and thermal treatments. Materials and Manufacture Processes Special Issue, 22 (2) (2007), pp. 214-227

Balandin A.A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau C.N. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. Nano letters, 8 (3) (2008), pp. 902-907

Balayssac J.P., Detriche H., Grandet J., Intérêt de l'essai d'absorption d'eau pour la caractérisation du béton d'enrobage. Materials and Structures, (1993), pp. 226-230

Benezet J.C. and Benhassainne A., Grinding and pozzolanic reactivity of quartz powders. Powder Technology, 105 (1999), pp. 167-171

Benouis A., Grini A., Labrouki B., Estimation de la porosité des bétons par ultrasons. Colloque National : Pathologie des Constructions : Du Diagnostic à la Réparation Département de Génie Civil, Université Mentouri Constantine - 25 et 26 Novembre 2008

Bentur A., Mindless S., Fiber-Reinforced Cementitious Composites, 2 ed., Taylor & Francis, London, 2007

Bentz D.P, Garboczi E.J., HAECKER C.J., JENSEN O.M, Effects of cement particle size distribution on performance properties of Portland cement-based materials. Cement and Concrete Research, 29 (199), pp. 1663-1671

Bilba K., Ouensanga A., Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation of sugarcane bagasse. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 38 (1996), pp. 61-73

Bilba, K., Arsène M.A., Silane treatment of bagasse fiber for reinforcement of cementitious composites. Composites Part A, 39 (9) (2008), pp. 1488-1495

Boustingorry P., Grosseau P., Guyonnet R., Guilhot B., The influence of wood aqueous extractives on the hydration kinetics of plaster. Cement and Concrete Research, 35 (2005), pp. 2081-2086

Byrne C.E., Nagle D.C., Carbonization of Wood for Advanced Materials Applications. Carbon, 35 (2) (1996), pp. 259-266

Cassidy P., Ashton S., Ash content. In: Hubbard, W.; L. Biles; c. Mayfield; S. Ashton (eds.).

2007. Sustainable Forestry for Bioenergy and Bio-based Products: trainers curriculum notebook. Athens, GA: Southern Forest research Partnership, Inc, pp. 201-202, 2007

Chandara C., Azizli K.A.M., Ahmad Z.A., Hashim S.F.S., Sakai E., Heat of hydration of blended cement containing treated ground palm oil fuel ash. Construction and building Materials, 27 (1) (2012), pp. 78-81

Chen W.H., Kuo P.C., Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass. Energy, 36 (2) (2011), pp. 803-811

Chengzhi Z., Aiqin W., Mingshu T., Xiaoyu L., The filling role of pozzolanic material Cement and Concrete Research, 26 (6) (1996), pp. 943-947

Chusilp N., Jaturapitakkul C., Kiattikomol K., Effects of LOI ground bagasse ash on the compressive strength and sulfate resistance of mortars. Construction and Building Materials, 23 (2009), pp. 3523-3531

Çolak A., Characteristics of pastes from a Portland cement containing different amounts of natural pozzolan. Cement and Concrete Research, 33 (4) (2003), pp. 585-593

Cordeiro G.C., Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto, [D.Sc. thesis]. COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brazil, 2006

Cordeiro G.C., Filho R.D.T., Tavares L.M., Fairbairn E.M.R., Hempel S., Influence of particle size and specific surface area on the pozzolanic activity of residual rice husk ash. Cement and Concrete Composites, 33 (2011), pp. 529-534

Cordeiro G.C., Toledo Filho R.D., Tavares L.M., Fairbairn E.M.R., Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. Cement Concrete Composites, 30 (5) (2008), pp. 410-418

Cordeiro G.C., Toledo Filho R.D., Tavares L.M., Fairbairn E.M.R., Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in concrete. Cement and Concrete Research, 39 (2009), pp. 110-115

Cordeiro G.C., Toledo Filho R.D., Tavares L.M., Fairbairn E.M.R., Effeect of calcination tempereature on the pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash. Construction and building Materials, 23 (10) (2009), pp. 3301-3303

Day K.W., Aldred J., Hudson B., Concrete Mix Design, Quality Control and Specification, Fourth Edition, CRC Press, Boca Raton, 2013

De Oliveira, D.C.G., Rodirgues M.S., Dos Santos S.F., Savastano J.H., Characterization and use of swine deep bedding ashes in cementitious composites. Engenharia Agrícola, (32) (5) (2012), pp. 810-821

De Schutter G., Audenaert K., Report 38 : Durability of Self-Compacting Concrete - State-of-the-Art Report of RILEM Technical Committee 205-DSC, RILEM Publication S.A.R.L, Bagneux, 2007

Della V.P., Kühn I., Hotza D., Rice Husk Ash an Alternate Source for Active Silica Production, Materials Letters, 57 (4) (2002), pp. 818-821

Dwivedi V.N., Singh N.P., Das S.S., Singh N.B., A new pozzolanic material for cement industry : Bamboo leaf ash. Internatonal Journal of physical Sciences, 1 (3) (2006), pp. 106-111

Frías M., Savastano H., Villar E., Sánchez de Rojas M.I., Santos S., Characterization and properties of blended cement matrices containing activated bamboo leaf wastes. Cement and Concrete Composites, 34 (9) (2012), pp. 1019-1023

Frías M., Villar E., Savastano H., Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture. Cement Concrete Composites, 33 (2011), pp. 490-496

Frias M., Villar-Cociña E., Valencia-Morales E., Characterisation of sugar cane straw waste as pozzolanic material for construction: Calcining temperature and kinetic parameters. Waste Management, 27(4) (2007), pp. 533-538

Gan M.S.J., Cement and Concrete, Chapman & Hall, London, 1997

Ganesan K., Rajagopal K., Thangavel K. Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material. Cement and Concrete Composites, 29 (6) (2007), pp. 515-524

Guimarães J.I., Frollini E., Silva C.G., Wypych F., Satyanarayana K.G., Characterization of Banana, Sugarcane Bagasse and Sponge Gourd Fibers of Brazil. Industrial Crops and Products, 30 (2009), pp.407-415

Hamdan H., Mohd Muhid M.N., Endud S., Listiorini E., Ramli Z., Si MAS NMR, XRD and FESEM Studies of Rice Husk Silica for The Synthesis of Zeolites, Journal of Non Crystalline Solids, 211 (1997), pp. 126-131

Institut technique tropical, manuel du planteur, 2011

Janjaturaphan S., Wansom S., Pozzolanic activity of industrial sugar cane bagasse ash. Suranaree Journal of Science and Technology, 17 (4) (2010), pp. 349-357

Khedari J., Suttisonk B., Pratinthong N., Hirunlabh J., New lightweight composite construction materials with low thermal conductivity. Cement and Concrete Composites, 23 (1) (2001), pp. 65-70

Khorami M., Ganjian E., Comparing flexural behaviour of Fibre - Cement Composites reinforced baggasse, wheat and eucalyptus. Construction and Building Materials, 25 (9) (2011), pp. 366-366

Lawrence P., Cyr M., Ringot E., Mineral admixture in mortars Effect of inert materials on short-term hydration. Cement and Concrete Research, 33 (2003), pp. 1939-1947

Marcilla A., Conesa J.A., Asensio M., Garcia-Garcia S.M., Thermal treatment and foaming of chars obtained from almond shells : kinetic study. Fuel, (79) 2000, pp. 829-836

Mohr B.J., El.Ashkar N.H.A, Kurtis K.E., Fiber-cement composites for housing construction : state of the art review. NSF Housing Research Agendaa Workshop, Orlando, Florida, USA, pp. 112-128, 2004

Mortari D.A., Ávila I., Dos Santos A.M., Crnkovic P.M., Study of thermal decomposition and ignitipn temperature of bagasse, coal and their blend. Thermal Engineering, 9 (01-02) (2010), pp. 81-88

Mostafa N.Y., Brown PW., Heat hydration of high reactive pozzolans in blended cements : isothermal conduction calorimetry. Thermochimica Acta, 435 (2) (2005), pp. 162-167

Muller A.C., Scrivener K.L., Gajewicz A.M., McDonald P.J., Densification of C–S–H measured by 1H NMR relaxometry. The Journal of Physical Chemistry C, 117 (1) (2012), pp. 403-412

Norme ASTM C 150, Standard specification for portland cement, 2002.

Norme ASTM C 618, Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete, Philadelphia, 2008

Onésippe C., Passe-Coutrin N., Toro F., Delvasto S., Bilba K., Arsène MA., Sugar cane bagasse fibres reinforced cement composites: thermal considerations. Composites Part A: Applied Sciences and Manufacturing, 44 (1) (2010), pp. 549-556

Ouensanga A., Picard C., Thermal Degradation of Sugar Cane Bagasse. Thermochimica Acta, 125 (1988), pp. 89-97

Pasangulapati V., Ramachandriya K.D., Kumar A., Wilkins M.R., Jones C.L., Huhnke R.L., Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass. Bioresource Technology, 114 (2012), pp. 663-669

Pereira C.L., Savastano Jr. H., Payá J., Santos S.F., Borrachero M.V., Monzo J., Soriano L., Use of highly reactive rice husk ash in the production of cement matrix reinforced with green coconut fiber, Industrial crops and products, 49 (2013), pp. 88-96

Pereira P.H.F., Voorwald H.C.J., Cioffi M.O.H., Mullinari D.R., Da Luz S.M., Da Silva M. L.C.P., Sugarcane bagasse pulping and bleaching: Thermal and chemical characterization. BioResources, 6 (3) (2011), pp. 2471-2482

Rasheeduzzafar Dakhil F.H., Al-Gahtani A.S., Al-Saadoun S.S., Bader M.A., Influence of cement composition on the corrosion of reinforcement and sulfate resistance of concrete, ACI Materials Journal, 87 (153) (1990), pp. 114–122

Raverdy M., Brivot F., Paillère A.M., Bron R., Appréciation de l'activité pouzzolanique de constituents secondaires. In: Proceedings of 7e Congrès International de la Chimie des Ciments, Paris, France; 1980.

Sahmaran M., Kasap O., Duru K., Yaman I.O., Effects of mix composition and water–cement ratio on the sulfate resistance of blended cements. Cement and Concrete Composites, 29 (3) (2007), pp. 159-167

Savastano Jr.H., Agopyan V., Transition zone studies of vegetable fibre–cement paste composites. Cement and Concrete Composites, 21 (1) (1999), pp. 49-57

Senhadji Y., Escadeillas G., Mouli M., Khelafi H., Benosman, Influence of natural pozzolan, silica fume and limestone fine on strength, acid resistance and microstructure of mortar. Powder Technology, 254 (2014), pp. 314-323

Shafizadeh F., Introduction to pyrolysis of biomass. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 3 (1982), pp. 283-305

Shannag M.J., High strength concrete containing natural pozzolan and silica fume. Cement and Concrete Composites, 22 (6) (2000), pp. 399-406

Singh N. B., Das S.S., Singh, N.P., Dwivedi V.N., Hydration of bamboo leaf ash blended Portland cement. Indian journal of engineering and materials sciences, 14 (2007), pp. 69-76

Singh N.B., Singh V.D., Rai S., Hydration of bagasse ash-blended Portland cement. Cement and Concrete Research, 30 (9) (2000), pp. 1485-1488

Suliman M.E., Almola S.M.F., The use of sugarcane bagasse ash as an alternative local pozzolanic material : study of chemical composition. Science Vision, 16-17 (2010-2011)

Sylva G.S., Breen J.E., Burns N.H., Feasibility of utilizing high-performance lightweight concrete in pretensioned bridge girders and panels, Research Report 1852-2, Texas Department of Transportation, January 2002

Taylor H.F.W., Thomas Telford Services Ltd. (Ed.), Cement Chemistry (2nd ed.), Thomas Telford Publishing, London 1997

Villar-Cociña E., Frías M., Valencia-Morales E., Sugar cane wastes as pozzolanic materials: application of mathematical model. ACI Materials Journal, 105 (3) (2008), pp. 258-264

Villar-Cociña E., Morales E.V., Santos S.F., Savastano Jr. H., Frías M., Pozzolanic behavior of bamboo leaf ash: Characterization and determination of the kinetic parameters. Cement and Concrete Composites, 33 (1) (2011), pp. 68-73

Vu X. H., Malecot Y., Daudeville L., Buzaud E., Effect of the water/cement ratio on concrete behavior under extreme loading. International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics, 33 (17) (2009), pp. 1867-1888

Xu Y., Chung D.D.L., Cement of high specific heat and high thermal conductivity, obtained by using silane and silica fume as admixtures. Cement and Concrete Research, 30 (7) (2000), pp. 1175-1178

Zang C., Wang A., Tang M., The filling role of pozzolanic material. Cement and Concrete Research, 26 (6) (1996), pp. 943-947

Conclusion générale et perspectives

L'objet de ce travail était l'étude des potentialités de sous-produits agro-industriels (bagasse de canne à sucre) ou de matériaux naturels (tronc de bambou et pouzzolane naturelle) en substitution ou en addition à la une matrice cimentaire, en vue d'obtenir des matériaux pour la construction isolants thermiques répondant aux contraintes naturelles de la région.

Dans un premier temps, la substitution du ciment par des dérivés agro-industriels ou naturels, et par de la pouzzolane naturelle a été envisagée. Ainsi, des cendres de bagasse de canne à sucre et de tronc de bambou ont été élaborées, puis caractérisées, de même que la pouzzolane naturelle. Cette étude a permis de montrer que ces matériaux peuvent être considérés comme des matériaux pouzzolaniques, c'est-à-dire qu'en présence d'humidité, ces matériaux finement broyés réagissent avec l'hydroxyde de calcium produit lors de l'hydratation du ciment pour former des composés possédant des propriétés liantes.

L'ensemble des résultats obtenus du point de vue des propriétés mécaniques et de la durabilité de la matrice cimentaire modifiée nous ont permis de montrer que les cendres les plus intéressantes étaient à ce stade de l'étude celles de bagasse de canne à sucre et qu'elles pouvaient remplacer partiellement le ciment par une teneur de 10% en masse.

En Guadeloupe, environ 600 000 tonnes de cannes sont récoltées chaque année. Sachant que la bagasse représente environ 30% du poids de la canne à sucre et que le rendement de calcination de la bagasse à 600 °C est de 4%, la production annuelle de cendres serait de 7200 tonnes. Ce tonnage en cendres serait insuffisant pour répondre à la demande de remplacement partiel (5 ou 10% en masse) des 240 000 tonnes annuelles de ciment produit. Pour se faire, il faudrait au minimum doubler la production de canne à sucre.

Dans un second temps, l'addition de sous-produits agricoles (fibres de bagasse) dans une matrice cimentaire modifiée, par remplacement du ciment par de la pouzzolane naturelle et des cendres de bagasse ou de tronc de bambou, a été évaluée thermiquement et mécaniquement. Les contraintes à la flexion, conductivités thermiques et chaleurs spécifiques des composites ainsi élaborés ont été comparées à celles de composites préparés à partir d'un ciment commercial.

Pour disposer d'un certain confort thermique dans un logement, le matériau utilisé pour la construction doit stocker et conduire le moins possible de chaleur. Les résultats obtenus nous ont permis de conclure que le matériau idéal serait constitué d'une matrice ternaire (ciment,

pouzzolane et cendres de bagasse ou de tronc de bambou), contiendrait des fibres de bagasse brutes et vieillirait en enceinte climatique. Du fait de ses propriétés thermiques intéressantes et de ses mauvaises propriétés mécaniques limitées, ce matériau pourrait être utilisé comme cloison intérieure ou enduit de façade à ce stade de l'étude.

Les travaux de thèse ont montré que la bagasse est un atout en substitution ou addition à la matrice cimentaire. Ainsi, une partie des 180 000 tonnes de bagasse produites chaque année serait utilisable pour élaborer des matériaux de construction usant moins de ciment, donc moins coûteux et aussi plus respectueux de l'environnement.

En terme de perspectives, des études complémentaires devront être menées afin d'approfondir l'influence des cendres de bagasse de canne à sucre sur la durabilité des mortiers exposés aux ions chlorures et sulfates.
Concernant les composites, des études sur l'interface fibre-matrice cimentaire et l'influence de l'orientation et la longueur des fibres sur les propriétés mécaniques des composites devront être menées afin de connaître les facteurs influençant l'adhésion fibre-matrice cimentaire et ceux influençant le comportement mécanique des composites. De plus, en améliorant la technique d'élaboration des composites, il serait possible d'améliorer leurs propriétés mécaniques afin qu'elles soient supérieures à celles d'un composite sans ajout de fibres.

Dans une optique d'application industrielle et de transmission du savoir-faire, ces nouveaux matériaux devront être normalisés afin de pouvoir répondre aux exigences de qualité et de sécurité des matériaux de construction.

Annexes

Annexe 1 : Système cristallin de C_3S et C_2S

Température (°C)	**<620**	**620 - 920**	**920 - 980**	**980 - 990**	**990 - 1060**	**1060 - 1070**	**>1070**
Système cristallin C_3S	Triclinique			Monoclinique			Rhomboédrique

Température (°C)	**<500**	**500 - 690**	**690 - 1160**	**1160 - 1425**	**>1425**
Système cristallin C_2S	γ orthorhombique	β monoclinique	α'_L orthorhombique	α'_H orthorhombique	α hexagonal

L = low ; H = high

Annexe 2 : Composition chimique en oxydes du ciment commercial CEM II A/P 32,5R

Composés	**CaO**	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**SO_3**	**MgO**	**K_2O**	**Na_2O**
Teneur massique (%)	54,25	25,13	7,08	5,12	3,04	1,86	0,41	0,27

Annexe 3 : Variétés allotropiques du quartz

Température (°C)	**<573**	**573**	**870**	**1470**
Variété allotropique	Quartz α	Quartz β	Tridymite γ	Cristobalite β
Système cristallin	Orthorhombique	Cubique	Orthorhombique	Cubique