



HAL
open science

La biomasse biosourcée pour l'élaboration et la caractérisation de matériaux: des complexes pour parois de micro-capsules aux composites pour l'habitat et la construction.

Cristel Onesippe Potiron

► **To cite this version:**

Cristel Onesippe Potiron. La biomasse biosourcée pour l'élaboration et la caractérisation de matériaux: des complexes pour parois de micro-capsules aux composites pour l'habitat et la construction.. Matériaux. Université des Antilles, 2020. tel-03228186

HAL Id: tel-03228186

<https://hal.univ-antilles.fr/tel-03228186>

Submitted on 18 May 2021

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

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



MEMOIRE

En vue de l'obtention de l'

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Délivrée par l'Université des Antilles

Présentée et soutenue par

Cristel ONESIPPE POTIRON

Le 01 décembre 2020

La biomasse biosourcée pour l'élaboration et la caractérisation de matériaux : des complexes pour parois de micro-capsules aux composites pour l'habitat et la construction

Mémoire provisoire

Ecole doctorale 589

Milieu insulaire tropical et à risque : protection, valorisation, santé et développement

Unité de recherche

Laboratoire COVACHIM-M2E EA 3592

Jury

Mme Marie-Ange ARSENE, PR, Université des antilles	Examinatrice
Mme Ketty BILBA, PR, Université des antilles	Garante HDR
M. Gilles ESCADEILLAS, PR, Université Toulouse-Paul Sabatier	Rapporteur
M. Serge LAGERGE, MCF HDR, Université Montpellier II	Rapporteur
M. Holmer SAVASTANO JUNIOR, PR, Universidad Sao Paulo	Rapporteur
M. Winston SOBOYEJO, PR, Worcester Polytechnic Institute	Examineur

TABLE DES MATIERES

Avant-propos.....	7
Partie 1- Elaboration et caractérisations de complexes tensioactifs/polymère à base chitosane pour des applications en tant que parois de micro-capsule.....	11
1- Contexte et objectifs.....	12
2- Le chitosane	14
3- Le chitosane modifié hydrophobe.....	15
4- Principaux résultats sur les Surfactant PolyElectrolytes Complexes (SPECs).....	15
5- Conclusions.....	37
Résumé de la production scientifique de la partie 1.....	39
Références bibliographiques.....	40
Partie 2- Elaboration et caractérisations de matériaux composites ayant des fibres végétales comme renfort pour des applications dans l'habitat et la construction.....	41
Introduction.....	42
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique sur les matériaux de l'étude.....	47
1-A- Les fibres végétales.....	47
1- Caractéristiques générales des fibres végétales.....	47
2- Contraintes des fibres végétales.....	59
3- Traitements des fibres végétales.....	62
1-B- La matrice minérale.....	70
1- Le ciment à l'état frais et à l'état durci.....	71
2- Les liants composés à base de ciment.....	82
1-C- La matrice organique.....	88
1- Les thermoplastiques.....	88
2- Les thermodurcissables.....	90
3- Valorisation des polymères naturels.....	91

Chapitre 2 : Amélioration de l'interface fibres végétales/matrice.....	96
1- Modification de la matrice cimentaire.....	99
2- Modification de la surface des fibres végétales.....	122
3- Composites à matrice cimentaire modifiée renforcée par des fibres végétales traitées.....	128
4- Conclusion partielle sur l'amélioration de l'interface fibres / matrice.....	139
5- Evaluation de la pertinence des stratégies.....	139
 Chapitre 3 : Compréhension du comportement thermique des matériaux composites à matrice minérale et de leurs constituants.....	146
1- Chaleur d'hydratation des liants modifiés.....	147
2- Conductivité thermique l et capacité calorifique Cp matériaux composites incluant des fibres végétales.....	154
3- Modélisation du comportement thermique des composites : estimation de la conductivité thermique des fibres végétales.....	166
4- Conclusion partielle.....	171
 Chapitre 4 : Vers un matériau composite plus vertueux et/ou mieux organisé.....	172
1- Vers une nouvelle matrice minérale.....	172
2- Nouveaux renforts de matrices.....	196
3- Conclusions.....	219
 Résumé de la production scientifique de la partie 2.....	220
Références bibliographiques.....	224
 Partie 3- Bilan et perspectives de recherche.....	242
 Annexe : Curriculum Vitae.....	251

Avant-propos

L'habilitation à diriger des recherches (HDR) représente un moment important dans ma vie de chercheur. La rédaction de ce mémoire a été l'occasion pour moi de prendre du recul sur mon activité de recherche. J'ai dû m'arrêter, me poser pour analyser, unifier, trouver un fil d'Ariane et donner sens à tous mes travaux entrepris depuis 2002. Cette période de rédaction m'a replongée dans mes souvenirs, je me suis remémorée de mon émerveillement face à une thématique nouvelle et inédite, de ma perplexité voire de mes doutes face à certains résultats et surtout de mes grandes joies quand j'effectuais même un petit progrès. L'HDR est aussi l'opportunité de définir la vision globale de ma recherche et le moment d'affirmer ma maturité scientifique : je serai responsable de mes choix scientifiques non seulement vis-à-vis de moi mais surtout vis-à-vis des étudiants que je serai amenée à encadrer. Une telle responsabilité pourrait être intimidante mais les challenges de porter, défendre des projets scientifiques qui me tiennent à cœur et d'avoir l'opportunité d'exprimer ma créativité se révèlent être bien supérieurs à ce sentiment.

Mon arrière – grand – père était un chimiste. Dès mon enfance, les tubes à essais, burettes et éprouvettes m'étaient familiers et naturellement, très tôt, j'ai décidé que je serais ingénieure chimiste « quand je serai grande ». Et pourtant, je me suis retrouvée bachelière de la série S option mathématiques par peur de l'enseignement de physique-chimie en spécialité ! Arrivée en première année du Premier Cycle des Etudes Médicales (PCEM1), le seul enseignement qui me plaisait réellement était celui d'Atomistique. Et en échouant au concours, mon seul leitmotiv était d'enseigner cette discipline à l'université. C'est donc ainsi que je me suis orientée vers une Licence de Chimie Fondamentale. En Maîtrise, j'ai découvert et me suis passionnée pour la chimie des matériaux et celle des polymères. En Diplôme d'Etudes Approfondies (DEA), j'ai poursuivi mon apprentissage de la science des matériaux et à l'occasion de mon stage, j'ai été co-encadrée par le Docteur Cathy NAUD (Attachée Temporaire d'Enseignement et de Recherche, à l'époque) qui m'a appris énormément en recherche : la méthodologie scientifique bibliographique et expérimentale, l'organisation et le rangement du laboratoire, la rigueur, la pugnacité, les remises en question, l'abnégation, comment savourer les succès aussi petits soient-ils, comment présenter de façon positive les « mauvais » résultats, ...

Je ne la remercierai jamais assez car c'est elle qui a été le point de départ de ma carrière de chercheur et c'est en partie grâce à elle que je garde ma motivation jusqu'à aujourd'hui.

Mes travaux de recherche se sont poursuivis en 2002 à l'occasion de ma thèse de doctorat à l'Université Montpellier 2, au laboratoire Laboratoire des Aggrégats Moléculaires et des Matériaux Inorganiques (LAMMI). Mon directeur de thèse était le Docteur HDR Serge LAGERGE, enseignant-chercheur aussi compétent qu'humain. Mon sujet de thèse était un OVNI au laboratoire, par conséquent Serge était mon seul rempart quand j'avais besoin d'aide. D'aussi loin que je me souviens, il m'a laissé une entière autonomie et une totale liberté dans mes choix de manipulations. Sa gentillesse, ses explications, son aide et son calme m'ont guidée pendant toute ma thèse. J'ai appris de lui l'éthique, la liberté et la défense de mes choix.

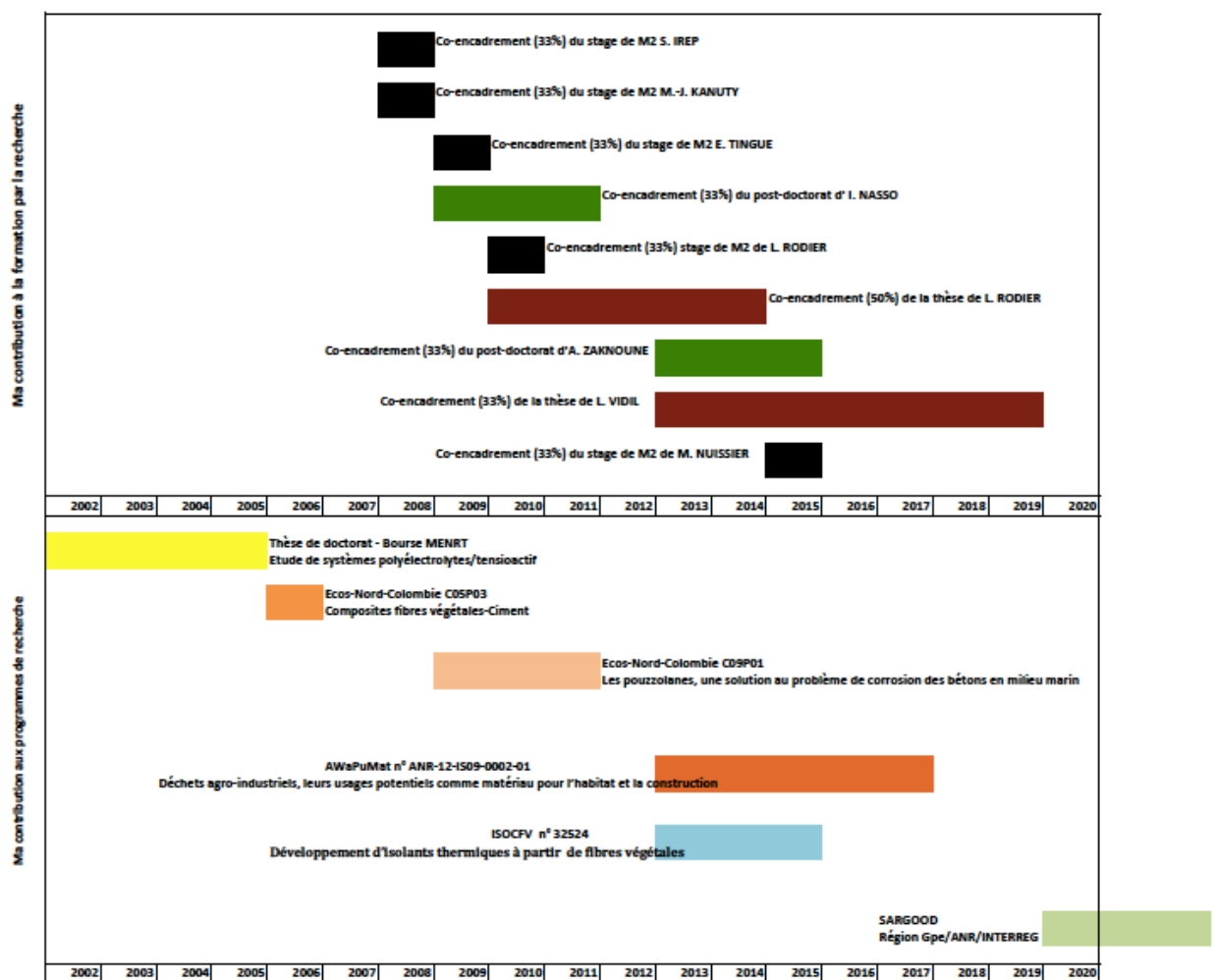
A la fin de mon doctorat, j'ai entamé un stage post-doctoral à l'Université des Antilles et de la Guyane au laboratoire CONnaissance et Valorisation : CHIMie des Matériaux, Environnement et Energie (COVACHIM-M2E). J'ai alors intégré la thématique des Composites renforcés par des Fibres Végétales (CFV) développée par les Professeures Marie-Ange ARSENE et Ketty BILBA, binôme très soudé et complémentaire scientifiquement. Il a fallu que je gagne leur confiance pour qu'elles m'accordent une autonomie. J'ai beaucoup appris et continue d'apprendre d'elles. C'est leur vision de l'institution et de l'enseignement et de la recherche qui m'a motivée à postuler sur un poste d'ATER et par la suite sur le poste de Maître de Conférences que j'occupe depuis 2009. Leur opiniâtreté en recherche, le travail en équipe et les co-encadrements auxquels elles m'ont toujours associée, nos réunions pour préparer les demandes de financement, leurs encouragements en toute circonstance, leur compréhension et leur respect de mon individualité m'ont amenée à aujourd'hui : je me sens capable de porter un sujet scientifique et de former par la recherche des doctorants.

Les deux laboratoires, au sein desquels j'ai évolué et évolue, étudient les matériaux mais à deux échelles différentes. En effet, durant mon doctorat j'ai fait des recherches sur la physico-chimie des systèmes polymères-tensioactif à l'échelle du micromètre voire du nanomètre tandis que depuis que j'ai intégré l'équipe COVACHIM-M2E et la thématique Composites à Fibres Végétales (CFV), j'étudie la physico-chimie,

les propriétés mécaniques et thermiques de matériaux applicables dans les domaines de l'habitat et de la construction, autrement dit à l'échelle macroscopique.

Afin de décrire au mieux mes activités de recherche, j'ai intitulé cette thèse : « La biomasse biosourcée pour l'élaboration et la caractérisation de matériaux : des complexes pour parois de micro-capsules aux composites pour l'habitat et la construction ».

Le diagramme ci-après est une synthèse de mon activité scientifique depuis 2002.



La thématique CFV du laboratoire COVACHIM-M2E, à laquelle je contribue, valorise la ressource végétale tropicale en élaborant et caractérisant des matériaux composites ayant majoritairement une matrice cimentaire. Au fur et à mesure des contrats de

recherche, de nos collaborations, des thèses co-encadrées, la modification de cette matrice cimentaire par des substituants d'origine végétale nous est apparue comme une évidence. Ainsi, durant la thèse soutenue de Loïc Rodier (2010-2014), nous avons étudié des liants composés ; durant la thèse soutenue de Valéry Ratiarisoa (2013-2018), nous avons étudié des matrices exemptes de ciment. Enfin, la thèse soutenue de Lisa Vidil (2013-2019), nous a permis d'étudier des matériaux composites à matrice polymère.

Ce manuscrit est divisé en trois parties, qui reflètent mon activité scientifique depuis 2002 :

- la partie 1, qui traite de l'élaboration et des caractérisations de complexes tensioactifs/polymère à base de chitosane pour des applications en tant que parois de micro-capsules. Cette partie regroupe mes travaux de thèse ;
- la partie 2, qui traite de l'élaboration et des caractérisations de matériaux composites ayant des fibres végétales comme renfort pour des applications dans les domaines de l'habitat et de la construction. Cette partie regroupe mes travaux en tant que post-doctorante, ATER et Maître de Conférences ;
- la partie 3 qui aborde les nouvelles thématiques et les perspectives qui s'appuient sur le potentiel technique du laboratoire COVACHIM-M2E et sur mes connaissances et savoir-faire acquis depuis le doctorat pour étudier et explorer des voies nouvelles et intéressantes la Guadeloupe en termes de valorisation ou de technologie.

En annexe, se trouve mon Curriculum Vitae (CV) scientifique regroupant mes activités de recherche et d'encadrement scientifique, mes activités d'enseignement et la liste des publications dont je suis co-auteur.

Ce manuscrit retranscrit en particulier l'activité de recherche que j'ai développée depuis que j'ai intégré l'athématique CFV. Il s'agit avant tout d'un travail collaboratif auquel des chercheurs et la technicienne de laboratoire, Corine Jean-Marius ont apporté leur concours. Ces travaux sont aussi les résultats des travaux de plusieurs étudiants (doctorants et stagiaires) et de post-doctorants que j'ai eu la chance d'encadrer ou de co-encadrer.

Partie 1

Elaboration et caractérisations de complexes tensioactifs/polymère à base de chitosane pour des applications en tant que parois de micro-capsules

1- Contexte et objectifs

Au cours des dernières décennies, les transporteurs colloïdaux de taille de l'ordre du micromètre ou du nanomètre ont eu un intérêt grandissant pour les milieux scientifiques et industriels.

Les composés bioactifs sont couramment appliqués dans de nombreuses industries telles que l'alimentation, la pharmaceutique, les cosmétiques, l'agriculture et les matériaux fonctionnels. Pourtant, ces composés sont généralement hydrophobes, faciles à être hydrolysés et sensibles à la dégradation dans l'environnement externe.

La microencapsulation, en leur offrant une barrière protectrice, un profil de libération adapté et une compatibilité avec différents milieux, favorise la mise en œuvre des composés bioactifs (Tang et al., 2020).

La coacervation complexe est un système de microencapsulation particulièrement prometteur (Timilsena et al., 2019).

Coacervation est un terme utilisé en chimie colloïdale pour désigner le processus de séparation de phases associatives induit par la modification d'une propriété du milieu (pH, force ionique, température, solubilité) dans des conditions contrôlées (Timilsena et al., 2019).

La coacervation complexe est un processus de séparation de phases où une phase non miscible est produite principalement par des interactions électrostatiques entre deux polymères de charges opposées (par exemple des protéines cationiques et des polysaccharides anioniques). La microencapsulation par coacervation complexe présente un grand intérêt dans de nombreux secteurs industriels, notamment dans l'automobile, en raison des charges utiles (différences entre la masse maximale admissible et le poids à vide) élevées réalisables et des possibilités de libération contrôlée (Tang et al., 2020).

Au début de ma thèse, notre choix s'est porté sur l'élaboration de paroi ou membrane de micro-capsules (Figure 1) par un procédé inspiré de la coacervation complexe en associant un biopolymère ionique à un tensioactif de charge opposée. En effet, si un polyélectrolyte est associé, en solution, à un tensioactif de charge opposée, il y a formation d'un complexe polyélectrolyte/tensioactif appelé Surfactant PolyElectrolyte Complex (SPEC).

Ce SPEC peut être la paroi/membrane d'une capsule renfermant une substance hydrophobe. Ces capsules peuvent notamment être utilisées dans l'industrie agro-alimentaire ou encore l'industrie pharmaceutique en tant que vecteurs de substances lipophiles à action ciblée, comme expliqué plus haut.

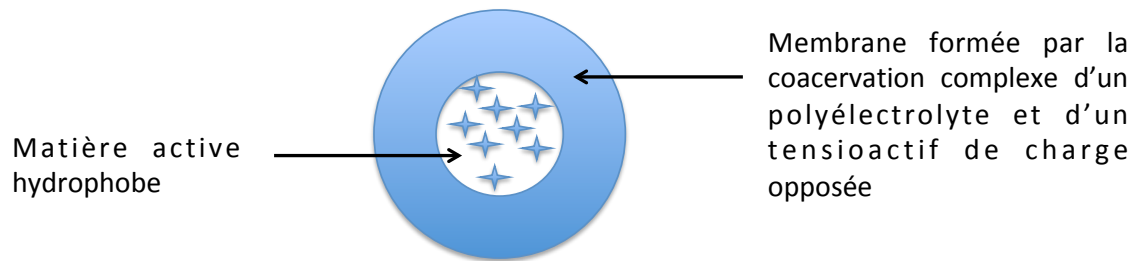


Figure 1 : Schéma d'une micro-capsule

Le point commun de tous les systèmes biopolymère/tensioactif que j'ai étudiés a été le tensioactif, le Dodecyl Sulfate Sodium ou Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) (Figure 2). Ce tensioactif, anionique en solution quelque soit le pH, a été choisi comme tensioactif de référence car ce dernier est considéré dans la littérature comme un tensioactif modèle (Wolowicz et Starszak, 2019).

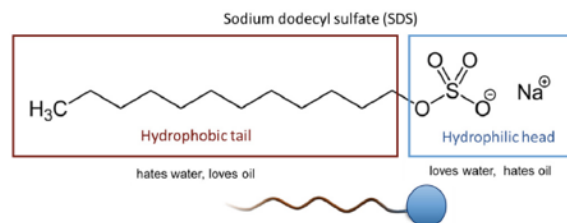


Figure 2 : Structure chimique du SDS (Wolowicz and Staszak, 2019)

Les systèmes biopolymère/tensioactif que j'ai étudiés sont les systèmes chitosane/SDS, chitosane alkylé/SDS et gélatine A¹/SDS. Tous ces biopolymères choisis sont cationiques en milieu acide.

La gélatine A et les SPECs formés à partir de la gélatine A étant bien connus dans la littérature (Onésippe and Lagerge, 2009), l'étude de ce SPEC m'a permis de valider les

¹ La gélatine est obtenue à partir de l'hydrolyse du collagène, généralement dérivé de la peau de porc, des peaux et des os de porc et des os de bovins. Selon le processus de production de gélatine, la gélatine est divisée en deux types: type A et type B. La gélatine de type A fait référence au produit obtenu par le processus d'extraction acide tandis que le produit de gélatine extrait par un alcali est appelé type B, présentant des propriétés physicochimiques individuelles.

hypothèses émises concernant la complexation des SPECs à base de chitosane et de chitosane modifié hydrophobe (alkylé).

Les objectifs qui m'ont été confiés durant ma thèse étaient de :

- caractériser le chitosane alkylé ;
- élaborer et caractériser des complexes chitosane/SDS, chitosane alkylé/SDS, gélatine A/SDS;
- établir et interpréter les scénarii de complexation de ces SPECs ;
- valider les hypothèses émises en comparant les SPECs suscités aux SPECs gélatine A/SDS ;
- enfin, appréhender l'utilisation des SPECs à base de chitosane et chitosane alkylé en tant que parois de capsules.

2- Le chitosane

Le chitosane est un polysaccharide linéaire naturel (Desbrières and Babak, 2010). C'est un copolymère formé d'unités constitutives N-acétyl-glucosamine et D-glucosamine (Figure 3 b). Il est l'unique polymère cationique biosourcé, obtenu par la désacétylation de la chitine qui est le deuxième biopolymère le plus abondant dans la nature. En effet, la chitine (Figure 3 a) est un dérivé des exosquelettes des crustacés tels que les crevettes ou encore le homard. Le Degré d'Acétylation (DA) est le pourcentage d'unités acétylées par rapport au nombre total d'unités. La frontière entre le chitosane et la chitine correspond à un DA de 0,5 : en deçà, le composé est nommé chitosane, au-delà, chitine. Le chitosane est soluble en milieu acide, tandis que la chitine est insoluble (Desbrières and Babak, 2010).

Le chitosane est non-toxique, biocompatible, biodégradable et de faible immunogénicité (Palacio et al., 2019) faisant de lui un matériau renouvelable, durable et abordable.

En outre, sa structure chimique particulière lui confère des propriétés physico-chimiques et biologiques attrayantes telles que la bioadhésivité et l'aptitude à former un film sur la peau et les muqueuses, de bonnes propriétés d'écoulement et une activité anti-bactérienne (Frank et al., 2020). En milieu aqueux acide, le chitosane de $DA < 0,5$ est soluble et se comporte alors comme un polyélectrolyte cationique (Desbrières and Babak, 2010).

Le chitosane étudié durant ma thèse, m'avait gracieusement été fourni par J. Desbrières (IPREM, Université de Pau et des Pays de l'Adour). Sa masse molaire viscosimétrique était de 190000 g/mol et son degré d'acétylation de 0,16. Par conséquent ce polymère était soluble en milieu acide (puisque $DA < 0,5$) et se comportait alors comme un polyélectrolyte cationique.

3- Le chitosane modifié hydrophobe

Afin d'optimiser la compatibilité du chitosane avec les molécules hydrophobes, ce polyélectrolyte peut être « modifié hydrophobe », c'est-à-dire modifié dans le but d'augmenter son caractère hydrophobe, par un greffage de chaînes alkyl sur les groupements amine (Zhang et al., 2019).

Dans le cadre de ma thèse de doctorat, j'ai caractérisé et élaboré des complexes à partir d'un chitosane alkylé (Figure 3 c), donc modifié hydrophobe, par un greffage de chaînes alkyl en C12 (qui avait été synthétisé par le laboratoire INEOS, Nesmeyanov Institute, Moscou). La répartition des groupements hydrophobes était homogène le long de la chaîne macromoléculaire, conduisant à une meilleure reproductibilité de la structure et des propriétés (Desbrières and Babak, 2010).

4- Principaux résultats sur les Surfactant PolyElectrolyte Complexes

Les articles « Study of the complex formation between sodium dodecyl sulfate and chitosan » et « Study of the complex formation between sodium dodecyl sulfate and hydrophobically modified chitosan » co-écrits par Serge Lagerge et moi-même présentent les résultats des caractérisations des polyélectrolytes chitosane et chitosane alkylé ainsi que les scénarii de complexation des SPECs formés avec le tensioactif tant du point de vue thermodynamique, que des points de vue interfacial et en volume.

Pour établir les isothermes de complexation en utilisant les électrodes sélectives, il a fallu que je fasse appel à mes connaissances en élaboration de membranes, connaissances acquises durant mon stage de D.E.A.

L'approche thermodynamique de la complexation des SPECs était inédite dans la littérature. Elle a contribué à l'identification des différentes étapes de la complexation.

Les concentrations caractéristiques des SPECs en volume ont été déterminées ainsi que les domaines de concentrations pour que les SPECs soient utilisés en tant que parois de micro-capsules.

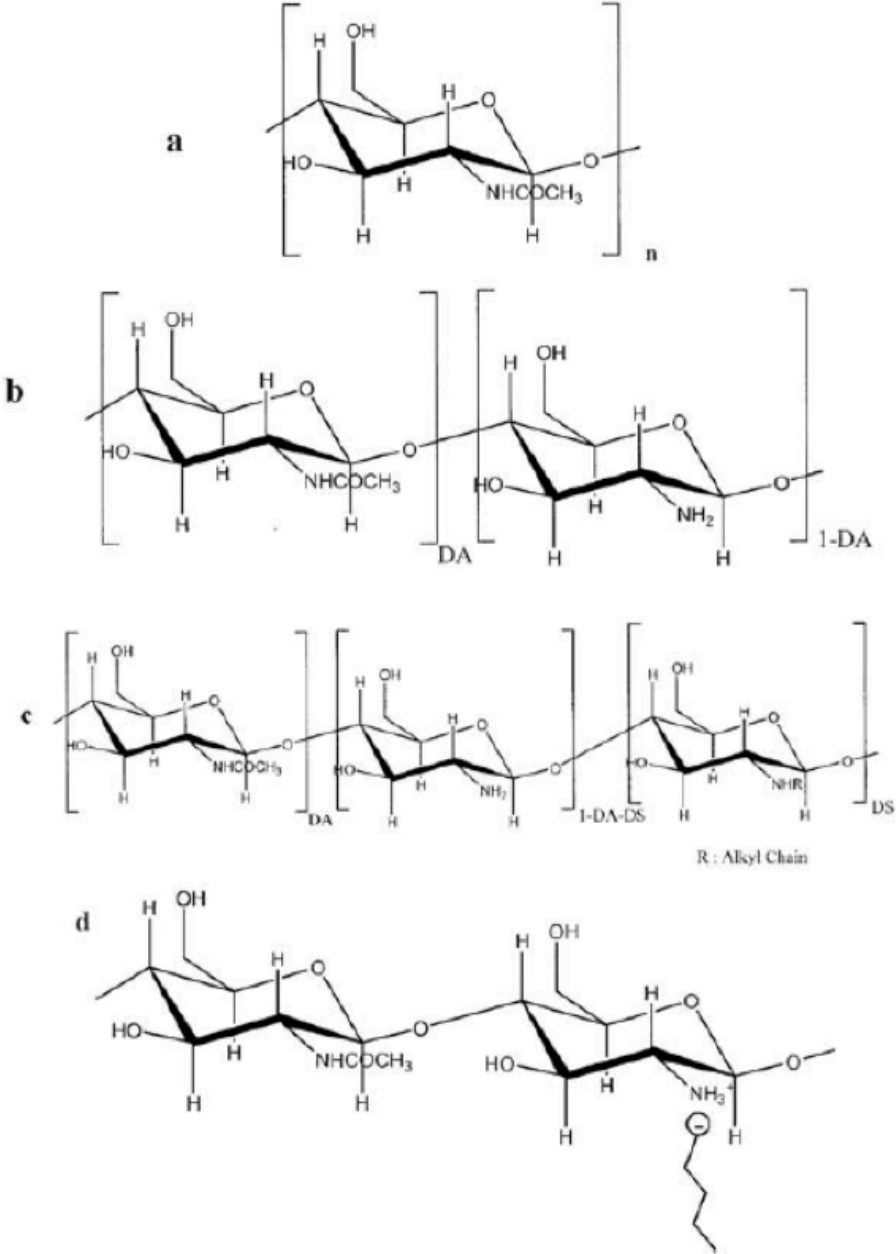


Figure 3 : Structures chimiques (a) de la chitine ; (b) du chitosane, DA étant le degré d'acétylation ; (c) du chitosane alkylé, DS étant le degré de substitution ; (d) du SPEC formé entre le chitosane et un tensioactif anionique (Desbrières and Babak, 2010).

Study of the complex formation between sodium dodecyl sulfate and chitosan

Cristel Onesippe*, Serge Lagerge

Laboratoire des agrégats moléculaires et Matériaux Inorganiques, CNRS UMR – 5072, Fédération de Laboratoires GERHARDT (FR 1878 CNRS), Université Montpellier II, Case 015, Place E. Bataillon 34095, Montpellier Cedex 05, France

Received 7 December 2006; received in revised form 1 October 2007; accepted 1 October 2007

Available online 12 October 2007

Abstract

This paper reports some experimental results about the binding of Sodium Dodecyl Sulfate to cationic chitosan ($M_w = 190,000$ g/mol, acetylation degree = 0.16) in aqueous solution. Polymer–surfactant complexes have been investigated at room temperature (298 K). Binding isotherms of SDS with chitosan have been correlated with surface tension measurements. Turbidity and zeta potential measurements have also been studied, so as to obtain information on the structure of the complexes in the bulk phase. Finally, isothermal titration calorimetry (ITC) allowed some conclusions to be drawn concerning the extent of the hydrophobic interactions.

This study provides information about optimal ionic ratio and our system appears to be eligible as wall material for capsules using the coacervation process. That type of capsules may be useful for the design of chitosan-based food ingredients with specific functional characteristics.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Chitosan; Sodium dodecyl sulphate; Isothermal titration calorimetry (ITC); Surfactant Selective Electrode (SSE); Surface tension

1. Introduction

Chitosan is a non-toxic, biodegradable polysaccharide which is obtained from chitin [1]. The native polymer chitin is a structural nonhydrosoluble polysaccharide found in the skin or shell of most of the arthropods. Chitosan is the main derivative hydrosoluble polyelectrolyte which is obtained by fully or partially *N*-deacetylation of chitin. It is soluble in acidic conditions due to the protonation of amino groups [2]. Both chitin and chitosan are copolymers of (1 → 4) linked 2-amino-2-deoxy- β -D-glucopyranose units (Fig. 1). As a result, chitosans are characterized by their degree of acetylation (DA) which is the average molar ratio of *N*-acetyl-D-glucosamine units in the macromolecular chain. It is commonly accepted that chitin are copolymers with $DA > 0.5$ while chitosan are those with $DA < 0.5$. Chitosans are therefore a group of linear cationic

polymers in acidic solutions. At relatively low pH (<6.5), they are water-soluble and display a polycationic character because of the protonation of amino groups (pK_a value equal to 6.5 [2]). At higher pH, they tend to lose their charge and may precipitate from solution. Consequently, it is evident that the properties of chitosan in dilute aqueous solutions depend on its molecular weight and its degree of acetylation, as well as the pH and ionic strength of the solution. For environmental reasons and its unique nutritional and physicochemical properties, chitosan has many applications in the food, cosmetics and pharmaceutical industries. A great number of studies have shown that chitosan can also be used for heavy metal chelation, wastewater treatment, cholesterol lowering, texture modification, or artificial skin colour removal from textile mill effluent [1,3].

Surfactants may associate with polyelectrolytes through electrostatic interactions, giving rise to supramolecular aggregates called surfactant polyelectrolyte complexes (SPECs). The interaction between surfactants and polymers in aqueous solutions is the subject of a very intensive research. This association is highly co-operative and starts at a defined concentration known as the critical aggregation concentration (CAC), which

* Corresponding author. Permanent address: Laboratoire COVACHIMM EA 3592, UFR SEN, Université des Antilles et de la Guyane, BP 250, 97157 Pointe-à-Pitre Cedex, Guadeloupe. Tel.: +590 590 48 30 59; fax: +590 590 48 30 72.

E-mail address: cristel.onesippe@univ-ag.fr (C. Onesippe).

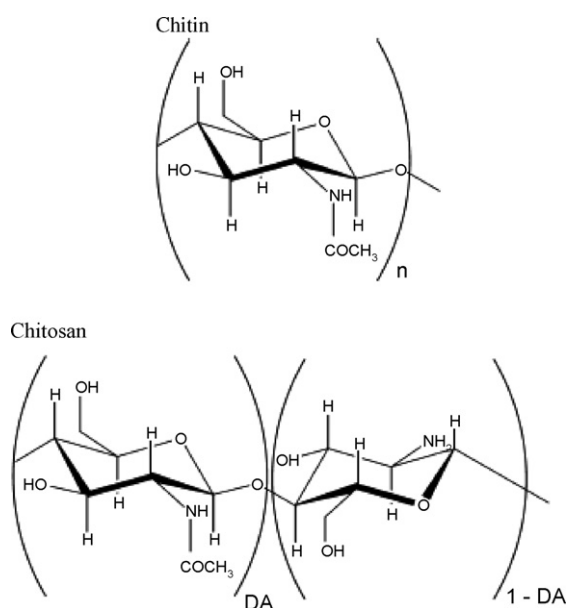


Fig. 1. Chitin and chitosan.

is usually well below the critical micelle concentration (CMC) of the surfactant [4].

Several analytical methods were used to investigate the nature of oppositely charged polyelectrolyte-surfactant interactions: turbidity measurements, surfactant selective electrode (SSE) [5,6], zeta potential coupled with surface tension [7], isothermal titration calorimetry (ITC) [5,6,8]. SDS is well characterized so it is considered as a model anionic surfactant. It is involved in many investigations about surfactant/polyelectrolyte complexes [5,6,8].

2. Materials and methods

2.1. Materials

Polysaccharide chitosan was obtained from Desbrières. Its viscosity-average molar mass was determined to be equal to 190,000 g/mol. The degree of acetylation (DA), determined by ^1H NMR technique, is found to be equal to 0.16. Chemical structures of chitin and chitosan are shown in Fig. 1.

Analytical grade surfactant, sodium dodecyl sulphate (SDS) with a purity exceeding 99%, and acetic acid were purchased from Fluka (France). The water used throughout was distilled and deionized with a Millipore “Super Q” system. Water was buffered to pH 4 using acetic acid and has been used as a solvent without any other reagent.

The pH-measurements were performed with a Tacussel 3000 pH-meter with a glass electrode.

2.2. Preparation of polymeric solutions and surfactant solutions

The solvent used is a filtered (with a Minisart 0.45 μm cellulose acetate filter) aqueous solution of acetic acid at pH 4.0. A stock polymeric solution was prepared by dissolving a given

mass of chitosan in the acidic solvent. Once the desired concentration of polymer was reached, the solution was maintained under gentle magnetic stirring overnight at 298 K. Then the pH of the polymeric solution was adjusted to ≈ 4.0 using very small aliquots of 1 M acetic acid. Finally the solution was kept under relaxation for 1 day before any use. pH value was checked and eventually adjusted as above-described before any use. Concentrations are given in weight percent (%).

Surfactant solutions were prepared using the same procedure. Concentrations are expressed in mol/l.

2.3. ^1H NMR characterization of chitosan

The protocol defined by Desbrières et al. [9] was followed. A 5 g/l chitosan solution is prepared in deuterated water (D_2O) in the presence of deuterated acetic acid (AcOD) such as pH equal to 4. After freeze-drying, the recovered product is redissolved in a deuterated water solution in the presence of AcOD then is freeze-dried again. This stage is repeated three times to allow the exchange of the unstable protons of the hydroxyl groups of the polymer by deuterium atoms. The hydroxyl groups unstable protons vibrate at the same frequency, their exchange by deuterium atoms makes it possible to minimize the residual signal of light water (H_2O).

Fig. 2 represents a typical spectrum of ^1H NMR of a sample of chitosan purified obtained from a Bruker spectrometer advances DRX 400 at the frequency of resonance of 400.13 MHz and at 353 K. Pulses of 45° (5 ms) are applied with a time (DS) 40 s between accumulations and 256 accumulations to ensure of quantitative measurements. Several relations were established to determine the degree of acetylation (DA). The relation we used concerns H-1 and H'-1 protons as internal reference [10]. H-1 represents the anomeric protons of D-glucosamine units and H'-1 those of N-acetyl-D-glucosamine units. The degree of acetylation can thus be estimated by the following relation:

$$\text{DA} = \frac{I_{\text{CH}_3}/3}{I_{\text{H}-1} + I_{\text{H}'-1}} \quad (1)$$

where $I_{\text{H}-1}$, $I_{\text{H}'-1}$ and I_{CH_3} represent the integrals of the signals, respectively corresponding to the H-1, H'-1 and CH_3 pro-

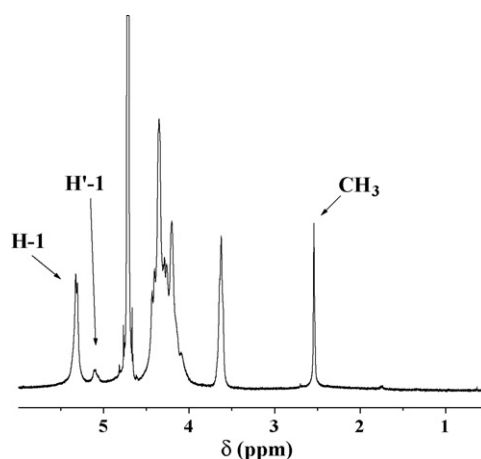
Fig. 2. ^1H NMR spectrum of chitosan at 353 K.

Table 1
Integration values of the different protons of polymer chitosan

	Int.
H – 1	100
H' – 1	11.75
–CH ₃	54.43

Int. = integration.

tons. ¹H NMR measurements were made at 353 K: the resolution of the signals of the H – 1 and H' – 1 protons is not obstructed by resonance of water (H₂O), Table 1 reports the integration of the signals corresponding to the various protons.

These values give us an estimation of the degree of acetylation, namely approximately 16%.

2.4. Turbidity measurements

Turbidity technique provides information about the formation of insoluble complexes. Turbidity measurements were made using a spectroscopic technique (Metrohm 662 photometer at 600 nm) in order to detect the aggregates formed between SDS and chitosan.

Small aliquots (50 μl) of pure SDS solution (0.04 mol/l) were injected stepwise, using an external syringe, into a baker containing 20 ml of a homogeneous polymeric solution at the desired concentration. After each injection, the system was kept under agitation during 5 min before measuring the turbidity change. It is thus possible to detect the turbidity changes associated with subsequent steps, i.e. occurring while introducing SDS in the polymeric solutions and to follow the phase behavior of the systems (solubilization process) step by step. The turbidity change was followed by measuring the tension U of the spectrodode after each injection. Thus typical solubilization curves could be constructed by plotting the evolution of the tension against the concentration of SDS in the medium, $U=f(C)$. The temperature of the system was maintained at $T=298 \pm 0.1$ K during all the process.

2.5. Surfactant selective electrode (SSE) measurements

Surfactant ion specific electrodes have been proved useful to follow the evolution of the binding between surfactant and polymer [6,11–13].

In this study, it was possible to estimate the binding isotherm of SDS with chitosan: it is a graph depicting the amount of SDS bound onto the polyelectrolyte as a function of free SDS concentration in solution. Changes of free SDS concentration in solution induce variation of the electromotive force (emf), hence the activity of the surfactant ion can be probed. A concentration cell according to Fig. 3 was constructed in our laboratory.

The SDS selective electrode was constructed using the procedure described in Ref. [14]. A membrane containing 0.25 g of poly(vinyl chloride) (PVC) and 1 g of bis(2-ethylhexyl)phthalate was prepared as follows: PVC and the plasticizer were mixed and dissolved in 3 ml of tetrahydrofuran (THF). The whole was

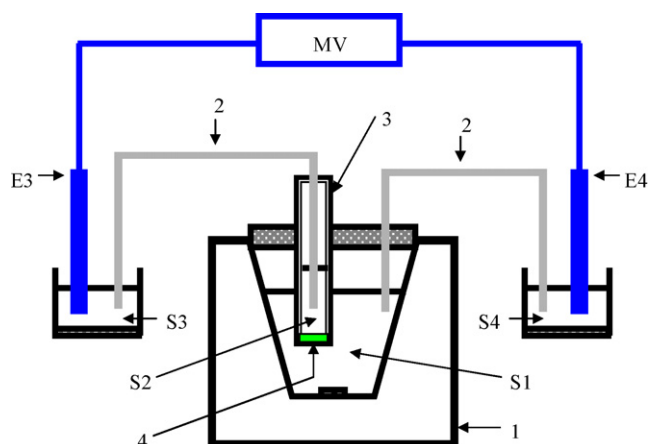


Fig. 3. Concentration cell for the determination of binding isotherms. MV: millivoltmeter; S1: studied solution; S2: internal reference (SDS solution); S3 and S4: NH₄Cl saturated solutions; E3 and E4: Calomel electrodes; 1: thermostated cell; 2: electrolytic bridges; 3: PVC tube; 4: PVC membrane with plasticizer.

heated at 333 K for about 5 min under gentle stirring to obtain a clear homogeneous and viscous solution. Then this mixture is quickly and homogeneously spread on a glass plate and the solvent (THF) was left to evaporate for a couple of days at ambient temperature under dry atmosphere. The resulting gel membrane was subsequently glued and cut on an alumina tube (9 mm inner diameter and 12 cm long). Finally, the electrode membrane obtained in this way was annealed at 323–328 K under reduced pressure overnight. Before the first use, the electrode was filled with a SDS solution at a concentration lower than the CMC and kept for 1 day in the same SDS solution. After 1 day, it was rinsed with pure deionised water.

Binding measurements were made using a potentiometric titration technique (Metrohm Titrino 751 GPD) in order to detect free SDS concentration in the polymeric solution. The titration procedure was carried out as follows. Small aliquots (100 μl) of micellar solution of SDS (0.04 mol/l) were injected stepwise, using an external syringe, into a baker initially containing 25 ml of either acetic acid solution, pH 4.0 (blank experiment) or an homogeneous chitosan solution at various weight percent in acetic acid (binding experiment). After each injection, the system was kept under stirring during 4 min before measuring the emf relative to a commercial Calomel electrode connected through a NH₄Cl bridge. It is thus possible to detect the emf changes associated with subsequent steps (i.e. occurring while introducing SDS in the polymeric solutions) and to follow the complexation behavior of the systems (binding process) step by step. The change in free SDS concentration was followed by measuring the emf of electrode after each injection. The concentration of free SDS in aqueous chitosan solution was therefore determined from a calibration curve of emf versus SDS concentration measured in the absence of chitosan under the same conditions (blank experiment). Measurements were carried out in duplicate. Thus typical binding curves could be constructed by plotting the evolution of the emf versus the free SDS concentration in the medium, $E=f([\text{SDS}])$. The temperature of the system was kept at $T=298 \pm 0.1$ K during all the binding process.

2.6. Surface tension measurements

Surface tension was measured at 298 K using the Wilhelmy plate method with K-12 tensiometer (from Krüss, Germany) with the accuracy of $\pm 0.3 \text{ mJ/m}^2$. We have investigated chitosan/SDS solutions of fixed polymer concentration and variable surfactant concentrations. These new solutions were left to mix during 1 week at 298 K.

2.7. Zeta potential measurements

The apparatus of microelectrophoresis used is a Malvern Zeta-Sizer HS3000. An alternative voltage is applied to the solution of particles contained in a measuring cell thanks to two electrodes causing the migration of the particles. The particles speed is evaluated by measurement of temporal fluctuation of the intensity diffused by the particle moving in the network of interferences.

The following relation calculates electrophoretic mobility:

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (2)$$

where μ is electrophoretic mobility $\text{cm}^2/\text{V s}$, v the velocity of the particles cm/s and E is the electrical field in V/cm .

2.8. Isothermal titration calorimetry (ITC) measurements

The enthalpy changes occurring while complexing chitosan by SDS were measured by an isothermal microcalorimetric batch technique that allowed small aliquots of surfactant to be introduced from the outside of the calorimeter into the calorimetric cell containing an homogeneous solution of chitosan. It is thus possible to follow the complexation process step by step and to detect enthalpy changes associated with subsequent steps. The differential molar enthalpies associated with these steps and thereby corresponding to any structural change of the SDS/chitosan complex during its formation were calculated from the experimentally measured enthalpy changes occurring while injecting $50 \mu\text{l}$ aliquots of the SDS stock solution. In each case, the measured heat effects are the sum of the heat due to the binding of SDS to chitosan (complexation) and the heat of dilution of the SDS stock solution. Consequently, a correction term arising from the dilution of the SDS injected into the calorimetric cell should be subtracted from the total enthalpic effect. Dilution enthalpies of the SDS stock solutions used for complexation were therefore also determined in order to correct the values measured during the complexation experiments for the heat of dilution. Data analysis by means of enthalpy and thermodynamic formulation of formation of surfactant–polymer complexes have been discussed in Refs. [15,16].

A SDS stock solution at a concentration of 0.02 mol/l was injected stepwise, using an external syringe, into the calorimetric cell containing 8.0 g of solvent for the dilution experiment or 8.0 g of polymeric solution (different weights percent) for the complexation experiment. The apparent differential molar enthalpies of dilution ($\Delta_{\text{dil}} \dot{h}$) and complexation ($\Delta_{\text{com}} \dot{h}$) corresponding to a given dilution or complexation step were evaluated

by means of the following approximations:

$$\Delta_{\text{dil}} \dot{h} = \frac{\Delta_{\text{exp}} H}{\Delta n_2^i} \quad (3)$$

$$\Delta_{\text{bind}} \dot{h} = \frac{\Delta_{\text{exp}} H - n_2^i \Delta_{\text{dil}} \dot{h}}{\Delta n_2^a} \quad (4)$$

where $\Delta_{\text{exp}} H$ is the experimentally measured enthalpy change, $\Delta_{\text{dil}} \dot{h}$ the differential molar enthalpy of dilution for the equilibrium concentration C of SDS in the calorimetric cell, n_2^i the number of moles of SDS injected into the calorimetric cell, Δn_2^a the change in the number of moles of SDS bound to the chitosan and is determined graphically with the aid of the binding isotherm, and $\Delta_{\text{dil}} \dot{h}$ is the molar integral enthalpy of dilution for the equilibrium concentration of SDS in the calorimetric cell. All the adsorption experiments were conducted at $T = 298 \text{ K}$.

It is important to remind that the total variation of the experimental enthalpy of binding (complexation) is an “apparent enthalpy” since it includes not only the binding energy of the surfactant molecule but also some other energetic contributions. These energetic contributions arise from the dehydration of some chemical functions of both the chitosan and the surfactant following the binding of SDS. Other energetic contributions are also to be considered in the enthalpy of complexation. These contributions arise from the following effects: (1) structuration/destructuration effects of the bound species on the polyion and in the bulk phase, (2) conformation changes of the polymer and (3) the aggregation of surfactant molecules into clusters when the concentration in the aqueous phase is upper than the critical aggregation concentration (CAC).

3. Results and discussion

3.1. Study of the formation of insoluble SPECS

In our pH and solvent conditions, SDS and chitosan are oppositely charged.

In the purpose to find the ratio ($n_{\text{SDS}}/n_{\text{chitosan}}$) corresponding to the precipitation of the SPECS, the SDS/chitosan solution bulk behavior has been studied. Indeed, this complexation causes an increase in the solution turbidity. Thus, by following the turbidity of polymeric solution while adding small aliquots of SDS (0.05 ml per 5 min), we have an estimation of the SDS concentration involving the peak of turbidity.

Results for a $0.01 \text{ weight percent (wt\%)}$ chitosan solution are shown in Fig. 4. We choose to express the normalized tension (tension/initial tension) according to SDS concentration.

In the absence of chitosan, SDS solution remains transparent in all the range of studied concentrations: no sufficiently large aggregate to diffuse the light is formed.

In the presence of chitosan, there is an increase of turbidity from $C_{\text{SDS}} = 0$ to 8 mmol/l , concentration where the normalized tension reaches a minimal value. Beyond this minimum, normalized tension increases very slightly until reaching a plate around CMC of pure SDS.

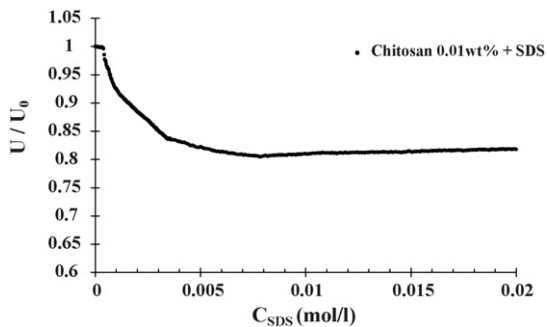


Fig. 4. Turbidity of a 0.01 wt% chitosan solution while progressive addition of SDS.

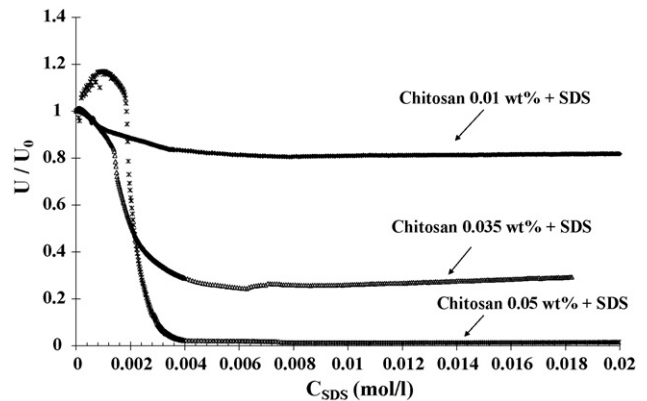


Fig. 6. Effect of the polyelectrolyte concentration on turbidity of SDS/chitosan solutions.

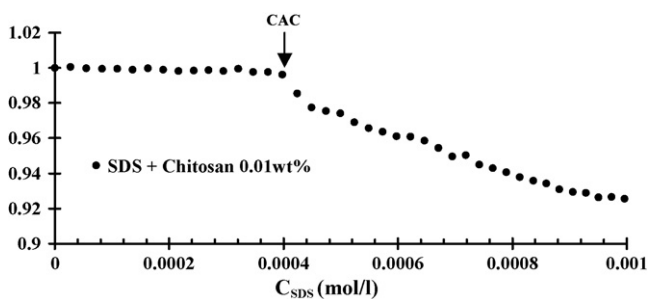


Fig. 5. Description of the determination of the CAC value by turbidity measurements.

First increase in turbidity is explained by the growing number of insoluble complexes sufficiently large to diffuse the light (or these complexes become increasingly large). Fig. 5 shows the beginning of the turbidity increase. This value is the critical aggregation concentration (CAC) that is to say the very first beginning of the hydrophobic interactions between the alkyl chains of SDS molecules electrostatically bound to chitosan according to Bai et al. [17]. These hydrophobic interactions between bound SDS monomers lead to the formation of micellar type aggregates onto the polymeric chain at higher concentrations than the CAC value.

There is a plate located before the total SDS concentration reaches the CAC; this no-variation of turbidity clearly indicates the presence of perfectly soluble complexes in solution. According to Li et al. [5], this behavior is characteristic for a strong polyelectrolyte binding to an oppositely charged ionic surfactant.

Fig. 6 presents the effect of polymer concentration: the more concentrated the polymeric solutions are, the more the turbidity increases. The more polymer in solution is, the larger the number of aggregates is. Addition of surfactant to chitosan solutions is most significant for the highest polymeric concentration, i.e. 0.05 wt%.

The following CAC values have been determined by turbidity measurements:

- $CAC_{0.01 \text{ wt}\%} \approx 0.42 \text{ mmol/l}$
- $CAC_{0.035 \text{ wt}\%} \approx 1.38 \text{ mmol/l}$
- $CAC_{0.05 \text{ wt}\%} \approx 1.8 \text{ mmol/l}$

3.2. Binding isotherms

The change of emf (electromotive force) when SDS was titrated into solvent and into chitosan in solvent is shown in Fig. 7. These curves are compared to the calibration curve (no polymer). These curves have a similar profile to those observed by Thongngam and McClements for chitosan/SDS system [16]. The difference between the two types of curves is due to the surfactant/polymer interactions.

Highest emf is observed for weakest SDS concentrations: amount of free SDS is strongly decreased. Added SDS interacts electrostatically with the polyelectrolyte. The pseudo-plate corresponds to the concentration range where the surfactant is strongly bound onto chitosan. Thus, the strong decrease of emf indicates the beginning of the second complexation (hydrophobic interactions), which is weaker than the first complexation. We locate the CAC at this change of slope.

The CAC values are in great agreement with turbidity measurement ones.

Free SDS quantities according to total SDS quantities are presented in Fig. 8. These curves are closer to those observed by Thongngam and McClements for similar system [16].

These curves are composed of two distinct parts: (1) a segment where free SDS quantities remain close to zero and (2) a second segment where free SDS quantities increase with

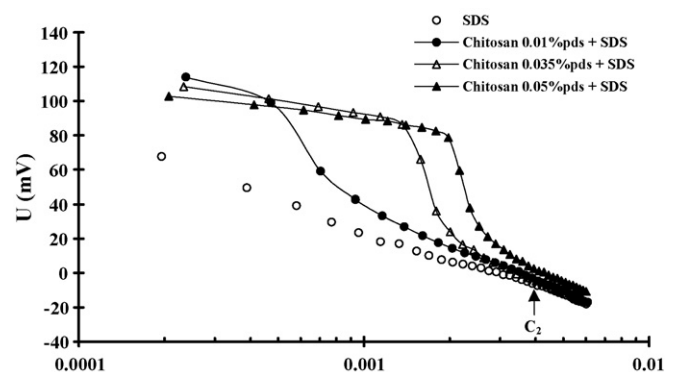


Fig. 7. Comparison of values of emf of SDS/chitosan solutions with various polymer concentrations.

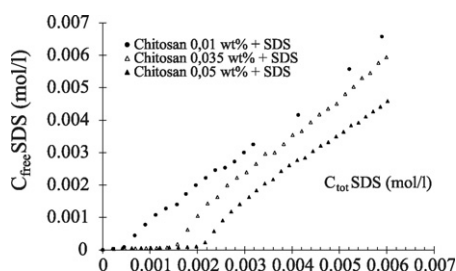


Fig. 8. Representation of SDS quantities not bound onto polymer according to the total SDS concentration. A comparison between the various polymer concentrations is proposed.

total SDS concentration. The first segment means that all the SDS injected into the medium is strongly complexed onto chitosan (first way of complexation characterized by electrostatic interactions): there is a very little free SDS in solution. The second segment characterizes the second way of complexation (beyond the CAC) where the interactions are weaker (hydrophobic interactions). The slope of this second part is higher than the first part one: we presume an incorporation process of freshly added surfactant molecules in already formed aggregates.

3.3. Formation of amphiphilic and neutral SPECs

In order to better understand the influence of surfactant concentration on SDS/chitosan SPECs, the charge of the complexes formed in solution has been evaluated. More precisely, we measured μ (zeta potential) directly dependent on the particles charge.

Fig. 9 reports CAC and C_2 (end of the interactions) values determined previously.

For the weakest SDS concentrations, the total charge of the SPECs is positive but decreases in absolute value when SDS concentration increases. This is related to chitosan neutralization by SDS. Thereafter, from the CAC value ($\approx 4.5 \times 10^{-4}$ mol/l), the complexes charge reaches a plate and there is a charge inversion when $C_{\text{SDS}} \approx 3$ mmol/l. The total charge of the complexes tends towards an excess of negative charges. The initial reduction in complexes positive charge shows that SDS binds gradually to chitosan.

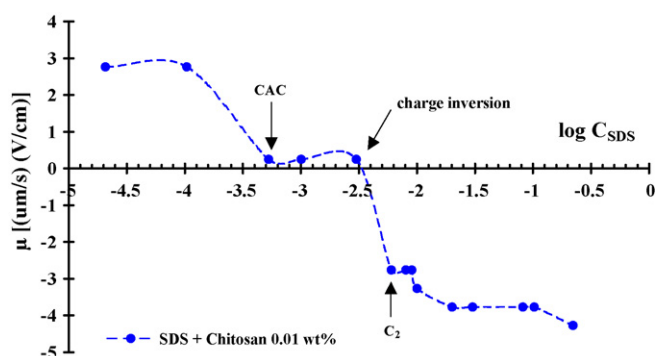


Fig. 9. variation of electrophoretic mobility with SDS concentration.

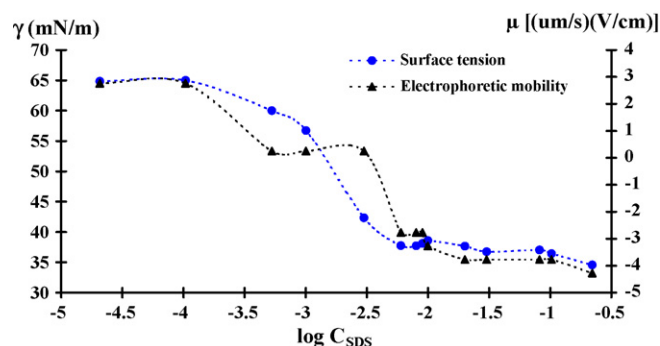


Fig. 10. Comparison of the evolutions of electrophoretic mobilities and the surface tension of SDS/chitosan solutions according to SDS concentration.

Fig. 10 is a comparison of electrophoretic mobilities measurements to adsorption isotherm at liquid/gas interface for 0.01 wt% chitosan/SDS system.

Surface tension of the solvent AcOH pH 4 is approximately 70 mN/m at $T = 298$ K [18]. The corresponding pure electrolyte solution reveal no surface activity.

Surface tension isotherm of the SPECs has a similar profile to that previously observed for the oppositely charged alginate and dodecyltrimethylammonium (DTAB) SPECs [19]. As described for similar systems [20–22], surface tension isotherm exhibits two break points; the first one is the critical aggregation concentration (CAC) and the second one corresponds to the critical micelle concentration (CMC).

At the weakest surfactant concentrations, the presence of SPECs is detected by the lowering of surface tension. These complexes, formed by electrostatic complexation of the surfactant monomers with polyelectrolyte cationic sites, are hydrophobic and localized at L/G interface. At CAC value, according to electrophoretic mobilities measurements the complexes are neutral and here, there is a strong decrease of surface tension value. This decrease is explained by bulk precipitation of SPECs and thus the surfactant monomers can locate and gradually saturate the interface. When the interface is saturated (~ 3 mmol/l), the adsorption isotherm reaches a plate and charge inversion occurs. Bulk SDS monomers cannot locate at the saturated interface; hence they penetrate inside the SPECs and contribute to their deployment and to the beginning of the second SDS complexation by hydrophobic interactions.

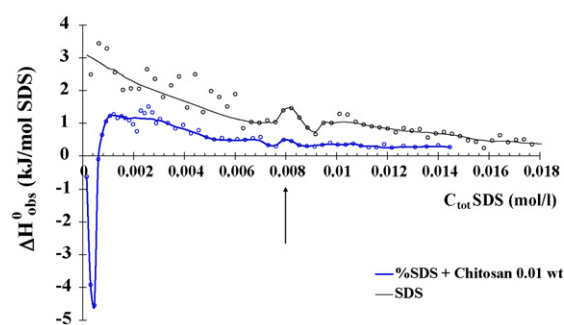


Fig. 11. Enthalpic curve of dilution of a micellar solution of SDS in a 0.01 wt% chitosan solution.

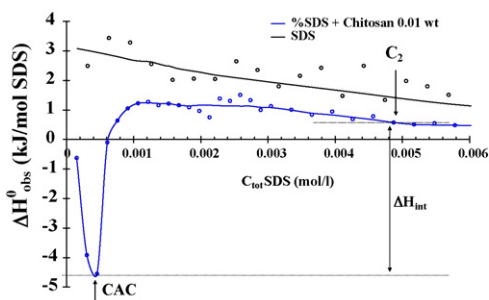


Fig. 12. Enlarging of the enthalpic curve of SDS dilution in a 0.01 wt% chitosan solution according to the weak surfactant concentrations.

3.4. Isothermal titration calorimetry measurements (ITC)

This method enables to determine nature of polymer/surfactant interactions from a thermodynamic point of view. Enthalpies associated to the binding of surfactant onto the polymer are directly measured.

Each measurement consisted in a series of 60 consecutives injections of a concentrated SDS solution (0.02 mol/l) in the measuring cell containing either pure solvent (AcOH pH 4), or a polymeric solution at the desired concentration.

The enthalpy measured in ITC experiments is the sum of several contributions [23] such as

- surfactant dilution and polymer dilution;
- changes of solvation of polymer and surfactant;
- complexation between the polymer and the surfactant (electrostatics, Van der Waals interactions. . .);
- auto-association of non bound surfactant molecules onto polymer.

Fig. 11 represents the variations of observed (apparent) differential molar enthalpy during the binding process between SDS and a 0.01 wt% chitosan solution. This curve is not corrected by the dilution effect nor normalized by the quantity of bound surfactant.

The enthalpy curve shows that SDS interacts with the polymer in two stages because there is a pronounced exothermic peak followed by an endothermic shoulder. These two stages are well identified in the literature and appear to be characteristic of oppositely charged polymer/surfactant systems [16,23].

At the lowest SDS concentrations (<0.45 mmol/l), there is a very strong exothermic peak that reaches the endothermic

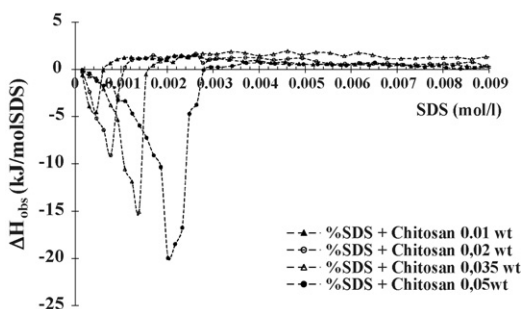


Fig. 13. Effect of polyelectrolyte concentration on the variations of the observed enthalpies during the dilution of a SDS micellar solution in the polymer solutions.

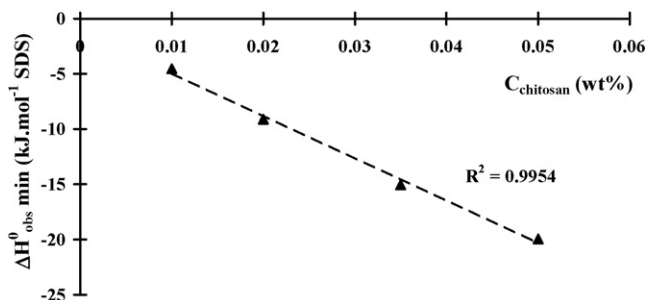


Fig. 14. Influence of polymer concentration on the minimal values of differential molar enthalpy of complexation.

values for intermediate SDS concentrations (~ 0.8 – 7.2 mmol/l). This exothermic peak corresponds to CAC value (see Fig. 12), which allows us to think that the increase towards endothermic values is related to the appearance of hydrophobic interactions (beyond the CAC value). As explained by Thongngam and McClements [16], this switch from exothermic to endothermic values suggests that the polymer is saturated by the surfactant and there is no more interaction between them.

Finally enthalpy values decrease (but remain endothermic) for SDS concentrations higher than 8 mmol/l (CMC). These endothermic enthalpy values are correlated with demicellization of SDS in aqueous solution [6,16,24]. This demicellization is smaller in the presence of SPECs: the enthalpy of the process is influenced by the SPECs.

The $\Delta H_{\text{int}}^{\circ}$ value corresponds to the variation of enthalpy between CAC and C_2 concentration (end of the interactions between polymer and surfactant): for the system 0.01 wt% chitosan/SDS, $\Delta H_{\text{int}}^{\circ} \approx -5.12$ kJ/mol. If one refers to the binding isotherms, it would seem that the C_2 concentration is located around the point where the enthalpic curve becomes constant.

Fig. 13 represents the observed differential molar enthalpy of complexation according to total SDS concentration for various chitosan/SDS systems (chitosan concentration ranging from 0.01 to 0.05 wt%). The shape of the curves is similar in all the cases and can be described like previously (Figs. 11 and 12).

In addition, the exothermic effect, more accentuated when polymer concentration increases, is proportional to polymer concentration (Fig. 14).

As long as SDS dilution curve in solvent is not merged with polymer dilution one, it means that the lately injected micelles are disturbed by the presence of polymer or SPECs.

Table 2 reports isothermal titration calorimetry results.

CAC and $\Delta G_{\text{int}}^{\circ}$ values obtained by ITC are in good agreement with the values determined by the other methods.

There is a dependence of $\Delta G_{\text{int}}^{\circ}$ on polymer concentrations of SDS/chitosan complexes. $\Delta G_{\text{int}}^{\circ}$ values are negative; consequently the formation of SPECs at CAC value is a thermodynamically favorable process. The following relation $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ allows us to calculate the entropy change associated with the interaction. By comparing these values, it appears obvious that the interaction between SDS and chitosan is controlled by an increase of entropy [15].

Table 2
Comparison of the results obtained by the different methods

C_{polymer} (wt%)	CAC (mmol/l)			$\Delta H_{\text{int}}^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta G_{\text{int}}^{\circ}$ (kJ/mol)		$T\Delta S_{\text{int}}^{\circ}$ (kJ/mol)	C_2 (mmol/l)
	ITC	Cond.	Turbi.		Cond.	ITC		
0.01	0.45	0.44	0.42	-5.12	-13.4	-13.5	8.4	4.8
0.02	0.77	0.79	0.74	-10.26	-10.7	-11	0.74	5.5
0.035	1.4	1.5	1.4	-16.65	-7.8	-8.3	-8.35	5.8
0.05	2.02	2	1.8	-20.63	-6.6	-6.6	-14.03	5.85

ITC = isothermal titration calorimetry measurements; Cond. = conductivity measurements; Turbi. = turbidity measurements.

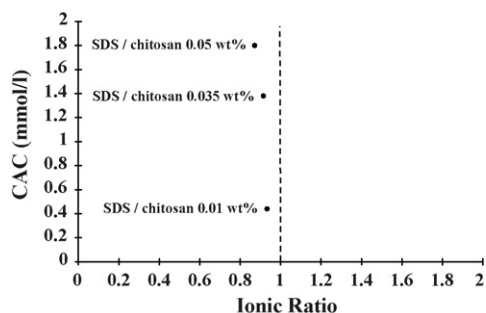


Fig. 15. Evolution of the CAC according to the ionic ratio.

3.5. Determination of optimal ionic ratio of chitosan/SDS system

This study is an investigation of conditions of neutrality of SDS/chitosan complexes in order to apply them to encapsulation process of hydrophobic molecules. Thus, it is necessary to express polymer and surfactant ionic concentrations.

One mole of SDS carries a negative charge that is not the case for the polymer because of the acetylation degree. According to calculations, a macromolecular chain of chitosan contains 938 D-glucosamine units which are the carriers of positive charge by protonation in acid medium.

The charge neutrality is obtained when the ionic ratio [SDS]/[chitosan] is equal to 1 (with [SDS] and [chitosan], respectively representing the ionic concentrations of surfactant and monomer).

From turbidity measurement results, Fig. 15 presents the ionic ratio values.

Whatever polymer concentration is, at CAC value, each polymer charge is compensated by surfactant one because ionic ratio is around one and there is a precipitation of the system.

4. Conclusion

Entropically controlled interactions between SDS and chitosan are very strong even for the weakest surfactant concentrations. CAC values proportionally increase with polymer concentration just as $\Delta H_{\text{int}}^{\circ}$. Thus, the initially hydrophobic complexes, precipitate in bulk when total neutralization is done. Then, the SPECS remain insoluble on a large range of surfactant concentration (see turbidity measurements and binding isotherms). Binding isotherms indicate very strong electrostatic affinity between SDS and chitosan since the weakest concentrations in SDS. This very strong affinity also results in a strong

enthalpy of interaction $\Delta H_{\text{int}}^{\circ}$. Beyond these SDS concentrations (corresponding to strong electrostatic affinity), surfactant affinity with chitosan remains very weak. Thus, when SDS concentration increases in the medium, there is a saturation of the solutions interface then inversion of polymer charge.

With regard to the application of such a system to the encapsulation, the determination of the ionic ratio enables us to affirm that the formed systems are almost neutral at CAC value in the studied range of chitosan concentration. Measurements of surface tension of 0.01 wt% chitosan/SDS system (fixed polymer concentration), allow us to establish that, moreover neutrality, formed SPECS are amphiphilic until this CAC value.

We can thus conclude that this system is eligible for the encapsulation under our conditions of study. This insoluble surfactant/polyelectrolyte complex could be the wall of microcapsules formed by complex coacervation.

References

- [1] M.N.V. Ravi Kumar, A review of chitin and chitosan applications, *React. Funct. Polym.* 46 (2000) 1–27.
- [2] M. Rinaudo, G. Pavlov, J. Desbrières, Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan, *Polymer* 40 (1999) 7029–7032.
- [3] M.N.V. Ravi Kumar, R.A.A. Muzzarelli, C. Muzzarelli, H. Sashiwa, A.J. Domb, Chitosan chemistry and pharmaceutical perspectives, *Chem. Rev.* 104 (2004) 6017–6084.
- [4] D.Y. Chu, J.K. Thomas, Effect of cationic surfactants on the conformational transition of poly(methacrylic acid), *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6270–6276.
- [5] Y. Li, R. Xu, S. Couderc, D.M. Bloor, J. Warr, J. Penfold, J.F. Holzwarth, E. Wyn-Jones, Structure of the complexes formed between sodium dodecyl sulfate and a charged and uncharged ethoxylated polyethyleneimine: small-angle neutron scattering, electromotive force, and isothermal titration calorimetry measurements, *Langmuir* 17 (2001) 5657–5665.
- [6] M. Thongngam, D.J. McClements, Influence of pH, ionic strength, and temperature on self-association and interactions of sodium dodecyl sulfate in the absence and presence of chitosan, *Langmuir* 21 (2005) 79–86.
- [7] C. Monteux, C.E. Williams, J. Meunier, O. Anthony, V. Bergeron, Adsorption of oppositely charged polyelectrolyte/surfactant complexes at the air/water interface: formation of interfacial gels, *Langmuir* 20 (2004) 57–63.
- [8] M.A. Winnik, S.M. Bystryak, C. Chassenieux, Study of interaction of poly(ethylene imine) with sodium dodecyl sulfate in aqueous solution by light scattering, conductometry, NMR, and microcalorimetry, *Langmuir* 16 (2000) 4495–4510.
- [9] J. Desbrières, C. Martinez, M. Rinaudo, Hydrophobic derivatives of chitosan: characterization and rheological behaviour, *Int. J. Biol. Macromol.* 19 (1996) 21–28.
- [10] M. Rinaudo, M. Milas, P. Le Dung, Characterization of chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion, *Int. J. Biol. Macromol.* 15 (1993) 281–285.

- [11] Y. Vinetsky, S. Magdassi, Formation and surface properties of microcapsules based on gelatin–sodium dodecyl sulphate interactions, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 122 (1996) 227–235.
- [12] S. Magdassi, Y. Vinetsky, Microencapsulation of O/W emulsions by formation of a protein–surfactant insoluble complex, *J. Microencapsulation* 12 (1995) 537–545.
- [13] Y. Li, C.T. Kwak, Rheology and binding studies in aqueous systems of hydrophobically modified acrylamide and acrylic acid copolymers and surfactants, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 225 (2003) 169–180.
- [14] A. Carlsson, B. Lindman, T. Watanabe, K. Shirahama, Polymer–surfactant interactions. Binding of *N*-tetradecylpyridinium bromide to ethyl(hydroxyethyl)cellulose, *Langmuir* 5 (1989) 1250–1252.
- [15] A.G.S. Prado, J.L. Macedo, S.C.L. Dias, J.A. Dias, Calorimetric studies of the association of chitin and chitosan with sodium dodecyl sulfate, *Colloids Surf. B* 35 (2004) 23–27.
- [16] M. Thongngam, D.J. McClements, Characterization of interactions between chitosan and an anionic surfactant, *J. Agric. Food Chem.* 52 (2004) 987–991.
- [17] G. Bai, L.M.N.B.F. Santos, M. Nichifor, A. Lopes, M. Bastos, Thermodynamics of the interaction between a hydrophobically modified polyelectrolyte and sodium dodecyl sulfate in aqueous solution, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 405–413.
- [18] *Handbook of Chemistry and Physics*, 52nd ed., CRC, 1971–1972.
- [19] V.G. Babak, E.A. Skotnikova, I.G. Lukina, S. Pelletier, P. Hubert, E. Del-lacherie, Hydrophobically associating alginate derivatives: surface tension properties of their mixed aqueous solutions with oppositely charged surfactants, *J. Colloid Interf. Sci.* 225 (2000) 505–510.
- [20] C. Stubenrauch, P.-A. Albouy, R. von Klitzing, D. Langevin, Polymer/surfactant complexes at the water/air interface: a surface tension and X-ray reflectivity study, *Langmuir* 16 (2000) 3206–3213.
- [21] E.D. Goddard, Polymer/surfactant interaction: interfacial aspects, *J. Colloid Interf. Sci.* 256 (2002) 228–235.
- [22] V. Babak, I. Lukina, G. Vikhoreva, J. Desbrières, M. Rinaudo, Interfacial properties of dynamic association between chitin derivatives and surfactants, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 147 (1999) 139–148.
- [23] C. Wang, K.C. Tam, New insights on the interaction mechanism within oppositely charged polymer/surfactant systems, *Langmuir* 18 (2002) 6484–6490.
- [24] M. Thongngam, D.J. McClements, Isothermal titration calorimetry study of the interactions between chitosan and a bile salt (sodium taurochlorate), *Food Hydrocolloid* 19 (2005) 813–819.



Contents lists available at ScienceDirect

Carbohydrate Polymers

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbpol

Study of the complex formation between sodium dodecyl sulfate and hydrophobically modified chitosan

Cristel Onesippe^{a,b,*}, Serge Lagerge^{b,1}^a Laboratoire COVACHIMM EA 3592, UFR SEN, Université des Antilles et de la Guyane, BP 250, 97157 Pointe-à-Pitre Cedex, Guadeloupe, France^b Laboratoire des agrégats moléculaires et Matériaux Inorganiques, CNRS UMR 5072, Fédération de Laboratoires GERHARDT (FR 1878 CNRS), Université Montpellier II, Case 015, Place E. Bataillon 34095 Montpellier Cedex 05, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 October 2007

Received in revised form 22 February 2008

Accepted 14 April 2008

Available online 22 April 2008

Keywords:

Chitosan

Hydrophobically modified polymer

Sodium dodecyl sulfate

Surfactant selective electrode (SSE)

Isothermal titration calorimetry (ITC)

ABSTRACT

The cationic biopolymer chitosan has many applications in the food, cosmetic and pharmaceutical industries. In this paper, grafted alkylated side chains on the chitosan backbone hydrophobically modify this water-soluble polymer. In this study, cationic HMP is characterized (acetylation degree and substitution degree) and polymer–surfactant complexes formed with anionic surfactant Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) are investigated. Solvent is a pH 4 acetic acid solution $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Binding isotherms and surface tension measurements have been made. The structure of the complexes in the bulk phase has been studied by turbidity and zeta potential measurements. Isothermal titration calorimetry (ITC) allowed some conclusions to be drawn concerning the extent of the hydrophobic interactions.

It is concluded from the determination of optimal ionic ratio shows that the alkylated chitosan/SDS system could be used as wall material for capsules using the coacervation process.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Chitin, the second most abundant natural polysaccharide after cellulose, is found in crustacean shells. Chitosan is the main derivative water-soluble polymer: it is obtained by partially or fully N-deacetylation of chitin. Chitosan is interesting in many applications such as food, cosmetics or pharmaceutical industries because it is a non-toxic, biodegradable polymer and soluble in acidic conditions due to the protonation of amino groups (Ravi-Kumar, 2000; Rinaudo, Pavlov, & Desbrières, 1999).

Chitin and chitosan are copolymers of (1 → 4) linked 2-amino-2-deoxy-β-D-glucopyranose and 2-acetamino-2-deoxy-β-D-glucopyranose units (Fig. 1). These copolymers are characterized by their degree of acetylation (DA) that is the average molar ratio of N-acetyl-D-glucosamine units in the macromolecular chain. It is commonly accepted that chitosan has DA < 0.5. At relatively low pH (< 6.5), it is water-soluble and displays a polycationic character because of the protonation of amino groups (pK_a value equal to 6.5) (Rinaudo et al., 1999).

* Corresponding author. Address: Laboratoire COVACHIMM EA 3592, UFR SEN, Université des Antilles et de la Guyane, BP 250, 97157 Pointe-à-Pitre Cedex, Guadeloupe, France. Tel.: +33 590 590 48 30 59; fax: +33 590 590 48 30 72.

E-mail addresses: cristel.onesippe@univ-ag.fr (C. Onesippe), slagerge@univ-montp2.fr (S. Lagerge).

¹ Tel.: +33 0 4 67 14 46 20; fax: +33 0 4 67 14 33 04.

The introduction of alkyl side chains on the polymer backbone chemically modifies chitosan, thus forming a hydrophobically modified chitosan (alkylated chitosan).

Hydrophobically modified polymers (HMP) or so-called associative polymers, are widely used in technical formulations such as cosmetics or food due to their hydrophilicity, biodegradability and antibacterial properties. Because of the coexistence of both hydrophobic and hydrophilic parts, these associative polymers are amphiphilic: in an aqueous solution, hydrophobic parts assemble into micelle-like aggregates in order to avoid contact with water, whereas hydrophilic parts are exposed to water.

The interactions between polymers and surfactants in aqueous solutions have been a subject of intensive research as well as fundamental scientific studies. It is usually accepted that the main driving force for association in polymer-surfactant aqueous solution is the hydrophobic interaction (Onésippe & Lagerge, 2008). Previous studies have shown that chitosan can interact with anionic surfactants to form soluble or insoluble complexes (Thongngam & McClements, 2004; Vikhoreva, Babak, Galich, & Gal'braikh, 1997). These complexes are stabilized by electrostatic and hydrophobic interactions and can be formed when the surfactant concentration is well below its critical micelle concentration (CMC).

Few studies are dedicated to surfactant complexation with oppositely charged hydrophobically modified polyelectrolytes (Babak et al., 2000; Guillemet & Piculell, 1995; Magny, Iliopoulos, Zana, & Audebert, 1994). In general, these systems exhibit similar characteristics to surfactant/oppositely charged polyelectrolyte one.

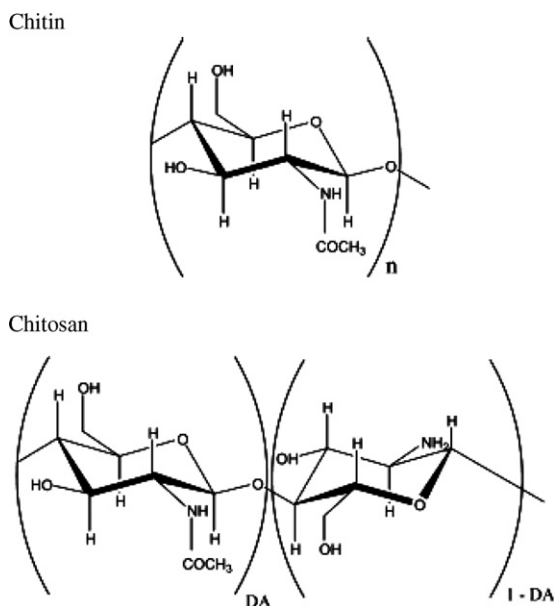


Fig. 1. Chemical structures of chitin and chitosan. DA is the degree of acetylation.

They form Surfactant Polyelectrolyte Complexes (SPECs). There are two critical concentrations: the critical aggregation concentration (CAC), which is usually well below the critical micelle concentration (CMC) of the surfactant (Chu & Thomas, 1986).

CAC is the concentration of the beginning of the hydrophobic interactions between surfactant molecules electrostatically bound to polymer according to Bai, Santos, Nichifor, Lopes, and Bastos (2004). In surfactant/polyelectrolyte of opposite charges, the CAC is generally identifiable as the beginning of the plateau in the surface tension isotherms (Ritacco & Kurlat, 2003). A saturation concentration C_2 can also be determined: it corresponds to the surfactant concentration when free micelles start to form after the polymer is fully saturated with bound surfactant (Prado, Macedo, Dias, & Dias, 2004). As described by Guillemet and Piculell (1995) the binding isotherms of oppositely charged polymer/surfactant system have a shape that may be divided into three parts: (1) a non-cooperative (electrostatic) high-affinity binding of surfactant, (2) an extended region of anti-cooperative binding and then (3) a region of cooperative binding.

This paper reports the study of interactions and nature of interactions between SDS and oppositely charged alkylated chitosan. The anionic surfactant SDS is involved in many studies of complexation with polyelectrolytes (Li et al., 2001; Thongngam & McClements, 2004; Vikhoreva et al., 1997). In our conditions (pH 4 medium; acetic acid solution is used as solvent), alkylated chitosan is a cationic polyelectrolyte because of the protonation of amino groups.

Results obtained by several methods such as turbidity measurements, surfactant selective electrode (SSE), zeta potential coupled with surface tension, isothermal titration calorimetry (ITC) are presented in order to better to explain the nature of interaction between hydrophobically modified chitosan and oppositely charged SDS.

2. Experimental

2.1. Materials

Alkylated chitosan (C12 alkyl chains), have a viscosity-average molar mass of about 300,000 g/mol. It was obtained by reductive amination according to the protocol defined by Yalpani and Hall

(1984) and improved by Desbrières, Martinez, and Rinaudo (1996). The structure of the modified unit is shown in Fig. 2. The degree of acetylation (DA) and degree of substitution (DS), determined by ¹H NMR technique, are found to be equal to 0.25 and 0.068, respectively.

A preliminary study allows the calculation of C^* (critical covering concentration i.e., limit between the dilute and semi-dilute regimes): C^* was found equal to 0.0148 wt%. Beyond C^* (semi-dilute regime), HMP forms intermolecular hydrophobic domains but it happens sometime that these domains are present slightly before this critical concentration (Philippova et al., 2001).

Analytical grade surfactant, Sodium Dodecyl Sulphate (SDS) with a purity exceeding 99%, and acetic acid solution were purchased from Fluka (France). The water used throughout was distilled and deionized with a Millipore "Super Q" system.

2.2. Preparation of solutions

Water, buffered to pH \approx 4 by acetic acid solution (1 mol/l), has been used as the solvent without any other reagent. The pH-measurements were performed with a Tacussel 3000 pH-meter with a glass electrode. Before use the solvent is filtered with a Minisart 0.45 μ m cellulose acetate filter.

A polymeric stock solution was prepared by dissolving a mass of alkylated chitosan, to the desired concentration, in the acidic solvent. The solution was maintained under gentle magnetic stirring overnight at 25 °C, then the pH of the polymeric solution was adjusted to 4.0 using very small aliquots of 1 mol/l acetic acid solution. Finally the solution was kept under relaxation for one day before any use. pH value was checked and eventually adjusted as above described before any use. Concentrations are given in weight percent (%).

Surfactant solutions were prepared using the same procedure. Concentrations are expressed in mol/l.

2.3. ¹H NMR characterization of alkylated chitosan

As described by others (Desbrières et al., 1996), a 5 g/l alkylated chitosan solution is prepared in deuterated water (D₂O) buffered with deuterated acetic acid (AcOD) solution such as pH is equal to 4. After freeze-drying, the recovered product is redissolved in a deuterated water solution in the presence of AcOD then is freeze-dried again. This stage is repeated three times to allow the exchange of the unstable protons of the hydroxyl groups of the polymer by deuterium atoms. The hydroxyl groups unstable protons vibrate at the same frequency, their exchange by deuterium atoms makes it possible to minimize the residual signal of light water (H₂O).

Fig. 3 represents a typical spectrum of ¹H NMR of a sample of purified hydrophobic chitosan obtained from a Bruker spectrometer advances DRX 400 at a frequency of resonance of 400.13 MHz

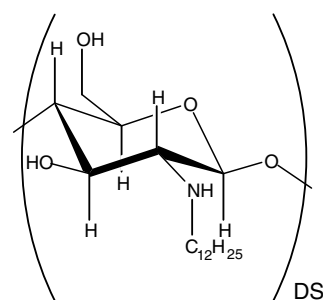


Fig. 2. Chemical structure of the modified unit of alkylated chitosan. DS is the degree of substitution.

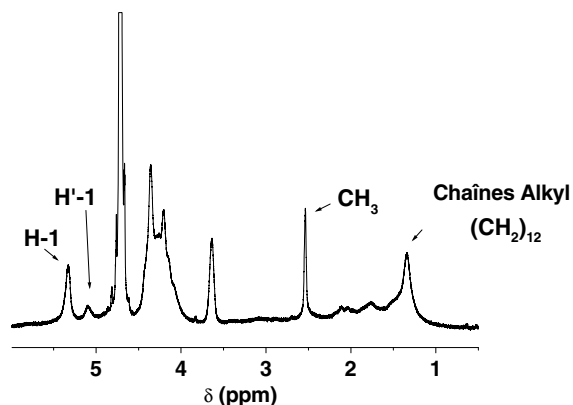


Fig. 3. ^1H NMR spectrum of hydrophobically modified chitosan at 80 °C.

and at 80 °C. It allows the evaluation of DA and DS (DS is the percentage of alkylated chains grafted onto the polymer backbone).

Pulses of 45° (5 ms) are applied with a time (DS) 40 s between accumulations and 256 accumulations to ensure of quantitative measurements. The calculation of DA is based on H-1 and H'-1 protons as internal reference (Rinaudo, Milas, & Le Dung, 1993); H-1 are the anomeric protons of D-glucosamine units and H'-1 those of N-acetyl-D-glucosamine units:

$$DA = \frac{I_{\text{CH}_3}}{I_{\text{H}-1} + I_{\text{H}'-1}} \quad (1)$$

$I_{\text{H}-1}$, $I_{\text{H}'-1}$ and I_{CH_3} represent the integrals of the signals of, respectively, H-1, H'-1 and CH_3 protons.

^1H NMR measurements were made at 80 °C: the resolution of the signals of the H-1 and H'-1 protons is not obstructed by resonance of water (H_2O). Table 1 reports the integration of the signals corresponding to the various protons. These values give an approximate DA of 25%. By using the following expression (Esquenat, 2003),

$$DS = \frac{I_{(\text{CH}_2)_{12}}}{I_{\text{H}-1} + I_{\text{H}'-1}} \quad (2)$$

where $I_{\text{H}-1}$, $I_{\text{H}'-1}$ and $I_{(\text{CH}_2)_{12}}$ represent integrations of the signals of, respectively, H-1 protons (anomeric protons of D-glucosamine units), H'-1 (anomeric protons of N-acetyl-D-glucosamine units) and protons of grafted alkyl chain. Thus, we calculate $DS \approx 6.8\%$.

The determination of DA and DS allow the calculation of the proportions of the various types of units for hydrophobic chitosan, values that are useful to determine polymer concentrations in monomol/kg for the estimation of ionic ratios.

2.4. Isothermal titration calorimetry (ITC) measurements

Enthalpy and kinetic data relating to SDS/alkylated chitosan binding can be obtained by direct calorimetric measurement, which is a valuable and independent experimental method. We used a new "Calostar" batch microcalorimeter, which is an improved version of "Montcal 3" microcalorimeter (Partyka, Lindheimer, Zaini, Keh, & Brun, 1986). Aliquots (50 μl) of the surfactant stock solution with concentration of 0.02 mol/l were injected stepwise, using an external syringe, into the calorimetric cell containing 8 g of solvent (blank experiment) or 8.0 g of polymeric solution (binding experiment). The differential molar enthalpies

Table 1
Integrations of protons in alkylated chitosan

	H-1	H'-1	-CH ₃	-(CH ₂) ₁₂
Integration	100	16.68	87.18	190.34

associated with these steps and thereby corresponding to any structural change of the SDS/alkylated chitosan complexes during their formation were calculated from the experimentally measured enthalpies changes occurring while injecting SDS solution. The measured heat effects are the sum of the heat of binding of SDS to polymer and the heat of dilution of the SDS stock solution. Consequently, a correction term arising from the dilution of the SDS injected into the calorimetric cell should be subtracted from the total enthalpic effect. Dilution enthalpies of the SDS stock solutions used for complexation were therefore also determined in order to correct the values measured during the complexation experiments for the heat of dilution. Data analysis by means of enthalpy and thermodynamic aspects of formation of surfactant-polymer complexes have been discussed in the literature (Prado et al., 2004; Thongngam & McClements, 2004).

The apparent differential molar enthalpies of dilution ($\Delta_{\text{dil}} \dot{h}$) and complexation ($\Delta_{\text{com}} \dot{h}$) corresponding to a given dilution or complexation step were evaluated by means of the following equations:

$$(\Delta_{\text{dil}} \dot{h}) = \frac{\Delta_{\text{exp}} H}{\Delta n_2^i} \quad (3)$$

$$\Delta_{\text{bind}} \dot{h} = \frac{\Delta_{\text{exp}} H - n_2^i \Delta_{\text{dil}} \dot{h}}{\Delta n_2^a} \quad (4)$$

Where $\Delta_{\text{exp}} H$ is the experimentally measured enthalpy change, $\Delta_{\text{dil}} \dot{h}$ is the differential molar enthalpy of dilution for the equilibrium concentration C of SDS in the calorimetric cell, n_2^i is the number of moles of SDS injected into the calorimetric cell, Δn_2^a is the change in the number of moles of SDS bound to the polymer and is determined graphically from the binding isotherm, and $\Delta_{\text{dil}} \dot{h}$ is the molar integral enthalpy of dilution for the equilibrium concentration of SDS in the calorimetric cell. All the adsorption experiments were conducted at $T = 25$ °C.

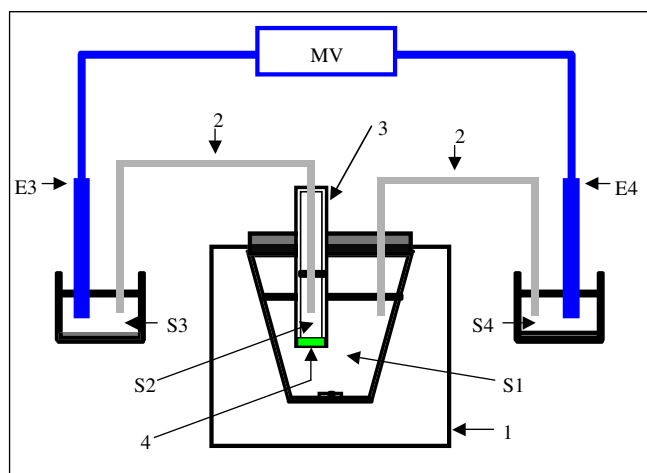
2.5. Turbidity measurements

Observation of turbidity provides information about the formation of insoluble complexes. Turbidity measurements were made using a spectroscopic technique (Metrohm 662 photometer at 600 nm) at 25 ± 0.1 °C. Aliquots (50 μl) of surfactant solution (0.04 mol/l) were injected, using an external pump, into a beaker initially containing 20 ml of polymeric solution at the desired concentration. After each injection, the system was kept under agitation for 5 min before measuring the turbidity change. Measurements were carried out three times and the change of turbidity was followed by measuring the spectrodension (U) after each injection. This tension U is normalized by the initial tension U_0 . Thus typical solubilization curves could be constructed by plotting normalized tension according to SDS concentration, $U/U_0 = f(C_{\text{SDS}})$.

2.6. Surfactant selective electrode (SSE) measurements

Surfactant ion specific electrodes have been proved useful to follow the evolution of the binding between surfactant and polymer (Li & Kwak, 2003; Magdassi & Vinetsky, 1995; Thongngam & McClements, 2005a, 2005b; Vinetsky & Magdassi, 1996) by measuring variation in the electromotive force (emf) due to the changes in SDS concentration in solution.

In this study, it was possible to estimate the binding isotherm of SDS with alkylated chitosan: it is a graph depicting the amount of SDS bound onto the polyelectrolyte as a function of free SDS concentration in solution. A SDS selective electrode was elaborated following the procedure described in the literature (Carlsson, Lindman, Watanabe, & Shirahama, 1989) and a concentration cell (Fig. 4) was constructed in our laboratory (Onésippe & Lagerge, 2008).



MV: Millivoltmeter
 S1: Studied solution
 S2: internal reference (SDS solution)
 S3 and S4: NH_4Cl saturated solutions
 E3 and E4: Calomel electrodes
 1 = Thermostated cell
 2 = Electrolytic bridges
 3 = PVC tube
 4 = PVC membrane with plasticizer.

Fig. 4. Concentration cell for the determination of binding isotherms.

This surfactant selective electrode allows accurate measurements of SDS concentrations only in a limited concentration range of $1 \times 10^{-5} \text{ mol/l} - 6 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$.

Binding measurements were carried out in duplicate, using a potentiometric titration technique (Metrohm Titrino 751 GPD) at $T = 25 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$. Small aliquots ($100 \mu\text{l}$) of micellar solution of SDS (0.04 mol/l) were injected stepwise, using an external syringe, into a beaker initially containing 25 ml of either acetic acid solution, $\text{pH} \approx 4.0$ (blank experiment) or an homogeneous hydrophobically modified chitosan solution at various weight percent in acetic acid (binding experiment). After each injection, the system was kept under stirring for 4 min before measuring the emf relative to a commercial Calomel electrode connected through a NH_4Cl bridge. Changes in free SDS concentration were followed by measuring the emf after each injection. Typical binding curves could be constructed by plotting changes in emf according to free SDS concentration, $E = f([\text{SDS}])$. The free SDS concentration in aqueous chitosan solution was determined from the linear range of the calibration curve.

2.7. Surface tension measurements and Zeta potential measurements

Surface tension was measured at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ using the Wilhelmy plate method with K-12 tensiometer (Krüss, Germany) with the accuracy of $\pm 0.3 \text{ mJ/m}^2$.

The zeta potential was calculated by measuring the electrophoretic mobility, using the Smoluchowsky approximation:

$$\mu = \frac{e\zeta}{\eta} \quad (5)$$

where

- ζ is zeta potential
- μ is electrophoretic mobility
- ϵ is dielectric constant
- η is viscosity.

The of microelectrophoresis apparatus used is a Malvern Zeta-Sizer HS3000.

For both measurements, we have investigated alkylated chitosan/SDS solutions of fixed polymer concentration and variable surfactant concentrations (these solutions were left to mix during one week at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ before any measurement).

3. Results

3.1. ITC measurements

Thermodynamic aspects of polyelectrolyte/surfactant interactions are investigated by this method. Enthalpies associated with the binding of surfactant onto the polyelectrolyte are directly measured.

The experiment is a series of 60 consecutive injections of a concentrated SDS solution (0.02 mol/l) in the measuring cell containing either pure solvent (blank experiment), either a polymeric solution at the desired concentration (binding experiment).

Variations of observed (apparent) differential molar enthalpy during the binding process between SDS and a $0.01 \text{ wt}\%$ ($< C^*$) alkylated chitosan solution are presented in Fig. 5a. This curve is not corrected by the dilution effect nor normalized by the quantity of bound surfactant. At the lowest SDS concentrations ($< 0.5 \text{ mmol/l}$), there is a very strong exothermic peak (while dilution of SDS into solvent is endothermic) that reaches the endothermic values for intermediate SDS concentrations ($\sim 0.5 - 8 \text{ mmol/l}$). The exothermic peak corresponds to CAC value (see Fig. 5b) and the increase of enthalpy towards endothermic values is related to the appearance of hydrophobic interactions (beyond the CAC value). Finally enthalpy values decrease (but remain endothermic) for SDS concentrations higher than 5.3 mmol/l (C_2 , end concentration of interaction), where the two curves are similar.

Fig. 5c represents the observed differential molar enthalpy of complexation according to total SDS concentration for various alkylated chitosan/SDS systems (HMP concentrations ranging from $0.01 \text{ wt}\%$ to $0.05 \text{ wt}\%$). The curves are similar and can be described as previously. The exothermic peak is more accentuated when polymer concentration increases and CAC values are not proportional to HMP concentration. We define the value ΔH_{int}^0 as the enthalpy change between CAC value and C_2 concentration. This value tends to be the same in the semi-dilute regime whatever the polymeric concentration.

Table 2 reports isothermal titration calorimetry results.

3.2. Turbidity measurements

Results for 0.01 and 0.02 weight percent ($\text{wt}\%$) alkylated chitosan solutions are showed in Fig. 6a. In the absence of chitosan or alkylated chitosan, SDS solution remains transparent: no sufficiently large aggregates to diffuse the light are formed. In the presence of alkylated chitosan, there is a decrease of the transmittance to a minimum ($C_{\text{SDS}} = 0$ to $C_{\text{SDS}} = 3.2 \text{ mmol/l}$) and then a slight and progressive increase. Complexation of SDS and oppositely charged alkylated chitosan produces an insoluble complex (large enough to scatter the light), which in turn increases the turbidity. The fact that the normalized tension reaches a minimal value suggests that the HMP is saturated with SDS. Fig. 6b highlights the beginning of the experiment and shows a horizontal part then a break. This break corresponds to the concentration when SDS has neutralized a given fraction of the positive charges of HMP; hence it is possible to find $n_{\text{SDS}}/n_{\text{alkylated chitosan}}$ ratio corresponding to the precipitation of the SPECS.

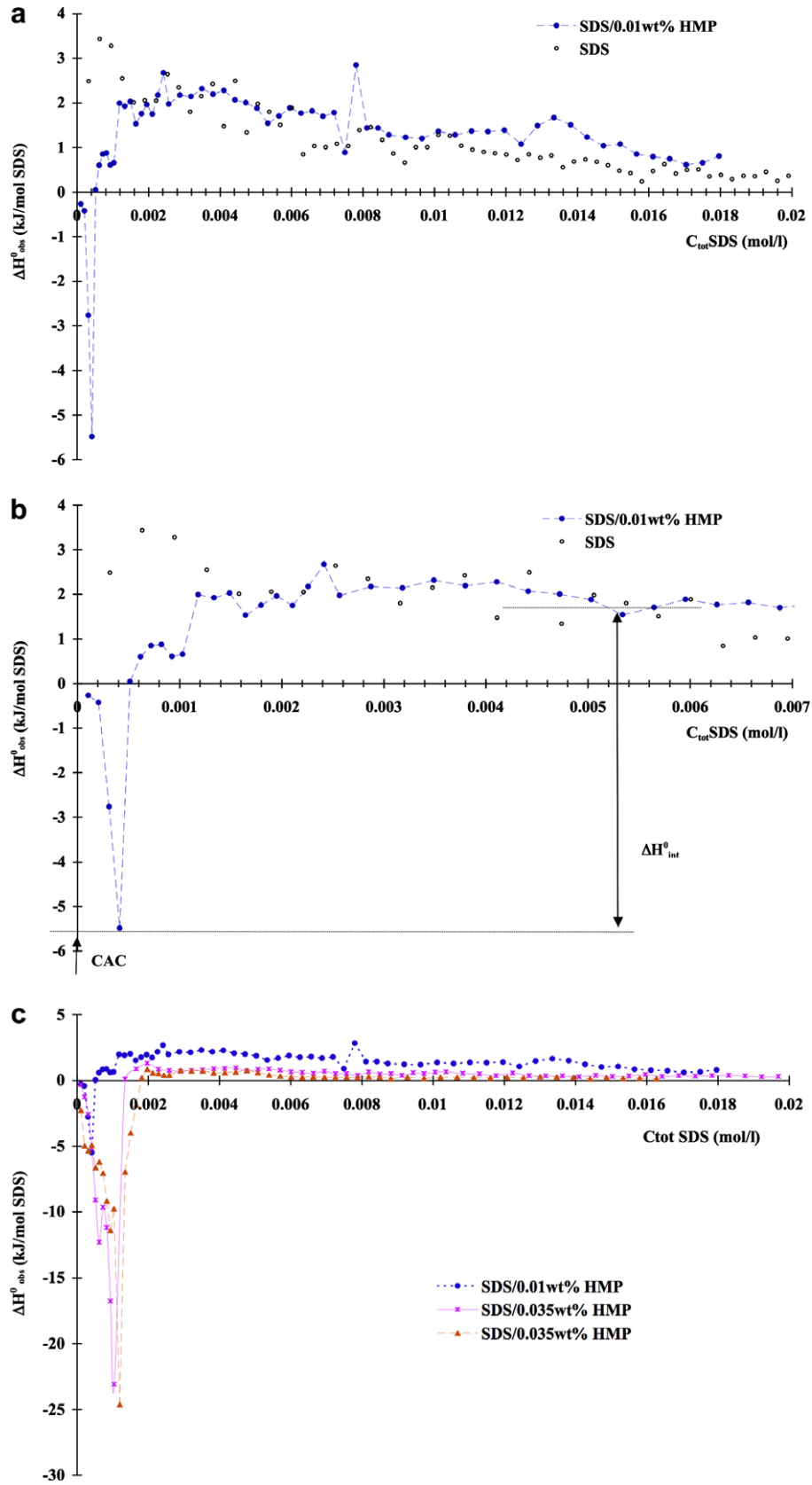


Fig. 5. (a) Enthalpic curve of dilution of a micellar SDS solution in 0.01 wt% HMP solution. (b) Expansion of (a). (c) Effect of HMP concentration on the variation of observed enthalpies occurring when a micellar SDS solution is diluted into HMP solution.

Table 2
Calorimetric results for various HMP/SDS systems

C_{HMP} (wt%)	CAC (mmol/l)	ΔH_{int}^0 (kJ/mol)	ΔG_{int}^0 (kJ/mol)	$T\Delta S_{\text{int}}^0$ (kJ/mol)	C_2 (mmol/l)
0.01	0.41	-7.4	-13.9	6.5	5.5
0.035	1.03	-24	-9.7	-14.3	5.7
0.05	1.2	-24.8	-9	-15.8	5.7

3.3. Binding isotherms

Fig. 7 shows the changes in emf, when SDS was titrated into solvent in the absence (calibration curve) and the presence of HMP 0.01 wt%. In the absence of HMP, there is an approximately linear decrease in EMF with increasing SDS concentration. The difference between the two types of curves is due to the surfactant/polymer interactions (Thongngam & McClements, 2004). In the presence of alkylated chitosan, the highest emf is observed at low SDS concentrations where the amount of free SDS is low. Added SDS interacts electrostatically with the polyelectrolyte. There is a continuous decrease up to a second region where the decrease is much more pronounced, starting about 0.8 mmol/l. We associate the CAC with the beginning of the change of slope.

Free SDS quantities according to total SDS quantities are presented in Fig. 8. This curve is similar to those observed by others (Thongngam & McClements, 2004) for similar system. It is composed of two distinct parts: a segment where free SDS quantities remain close to zero and a second segment where free SDS quantities increase with total SDS concentration.

Binding isotherm of 0.01 wt% alkylated chitosan/SDS is presented by Fig. 9a. It is a representation of bound SDS per gram of polymer according to free SDS concentration in solution. Its shape is similar to the one observed by others (Guillemet & Piculell, 1995; Lynch, Sjostrom, & Piculell, 2005). Effect of HMP concentration is shown in Fig. 9b. All binding isotherms have similar trend than 0.01 wt% HMP/SDS one.

3.4. Surface tension and electrophoretic mobility measurements

Behavior of polymeric solutions at liquid/gas interface is presented in Fig. 10a. The surface tension of acetic acid (solvent) is 70 mN/m (Esquenet, 2003) It is obvious that alkylated chitosan solutions show an amphiphilic character because the hydrophobic side chains tend to locate at the interface (Babak, Lukina, Vikhoreva, Desbrières, & Rinaudo, 1999).

Surface tension isotherms of HMP/surfactant systems were elaborated with volume-to-volume SDS/alkylated chitosan solutions, the constant polymer concentration was chosen to be 0.01 wt% (Fig. 10b). At this concentration, pure alkylated chitosan solution does not have any surface activity. For a better understanding, the surfactant solutions isotherm is also presented in Fig 10b. At low ionic strength (pH 4, AcOH) and without any polymer, the critical micelle concentration (CMC) of SDS is observed around 8 mmol/l, a value that is consistent with literature data (Aniansson et al., 1976). The difference between SDS and SDS/alkylated chitosan curves is characteristic of systems containing an associative polymer as described for alginate amphiphilic derivatives/SDS system (Babak et al., 2000).

This synergistic effect is due to the formation of highly surface-active SPECS. CAC is found at $C_{\text{SDS}} \approx 0.4$ mmol/l (break in the curve).

Fig. 10c is a comparison of electrophoretic mobility measurements to adsorption isotherm at liquid/gas interface for 0.01 wt% alkylated chitosan/SDS system. Electrophoretic mobility μ is correlated to particles charge. SPECS are almost neutral between the

beginning of the experiment (lower SDS concentrations) and concentrations around CAC value. Charge inversion occurs at $C_{\text{SDS}} = 0,6$ mmol/l. Beyond this value, the global charge of the complexes tends towards an excess of negative charges.

4. Discussion

ITC measurements allow a thermodynamic study of complexation between SDS and alkylated chitosan and the determination of CAC and C_2 concentrations (Table 2). Polyelectrolyte/surfactant interactions are shown by the difference between the two curves (Fig. 5): SDS interacts with the polymer in two stages because there is a pronounced exothermic peak followed by an endothermic shoulder. These two stages are well identified in the literature and are characteristic of oppositely charged polymer/surfactant systems (Thongngam & McClements, 2004; Wang & Tam, 2002). As long as SDS dilution curve in solvent is not merged with polymer dilution one, it means that the lately injected micelles are disturbed by the presence of polymer or SPECS.

As explained by others (Thongngam & McClements, 2004), this switch from exothermic to endothermic values suggests that the polymer is saturated by the surfactant; there is no longer a hydrophobic interaction between them. These endothermic enthalpy values are correlated with demicellization of SDS in aqueous solution (Thongngam & McClements, 2005b).

ΔG_{int}^0 values are negative; consequently the formation of SPECS at CAC value is a thermodynamically favorable process. The following relation $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ allows us to calculate the entropy change associated with the interaction. This change shows that the interaction is governed by a gain of entropy.

The results from turbidity measurements provide valuable insights into the formation of insoluble complexes between SDS and alkylated chitosan. Complexation between SDS and HMP processes in two steps as explained previously (Magny et al., 1994): first, there is an electrostatic interaction an then hydrophobic interactions.

The EMF curve is composed of two distinct segments (Fig. 7). The first segment means that all the SDS injected into the medium is bound onto chitosan or that there is no measurable free SDS in the solution. It is the first way of complexation characterized by electrostatic interactions: there is few free SDS in solution because it is a region of strong affinity between surfactant and polymer. The second segment characterizes the second way of complexation i.e. hydrophobic interactions (beyond the CAC), which are weaker. The slope of this second part is higher than the first part one: we presume an incorporation process of freshly added surfactant molecules in already formed aggregates.

The isotherm describing the binding of SDS to alkylated chitosan (Fig. 9) is composed of three parts. (1) The non-cooperative binding is very strong up to charge neutralization. (2) At $\Gamma = 9 \cdot 10^{-3}$ mol/g, there is a plateau where bound SDS quantity does not change over a large range of SDS concentrations. The beginning of the plateau has to be correlated to the point where free SDS concentrations increase in Fig. 8. The plateau indicates a region of anti-cooperative binding because free SDS concentration increases while binding is quasi-constant. In this domain, added surfactant hardly incorporates into negatively charged mixed micelles. At the end of the plate ($C_{\text{freeSDS}} = 1.05$ mmol/l thus $C_{\text{totSDS}} = 2$ mmol/l), anti-cooperative binding is done. Then, the cooperative binding begins when adding SDS in the medium. Freshly added SDS monomers have hydrophobic interactions with already bound monomers onto alkylated chitosan. The beginning of the second plateau indicates end of cooperative binding and moreover the end of interactions between HMP and SDS.

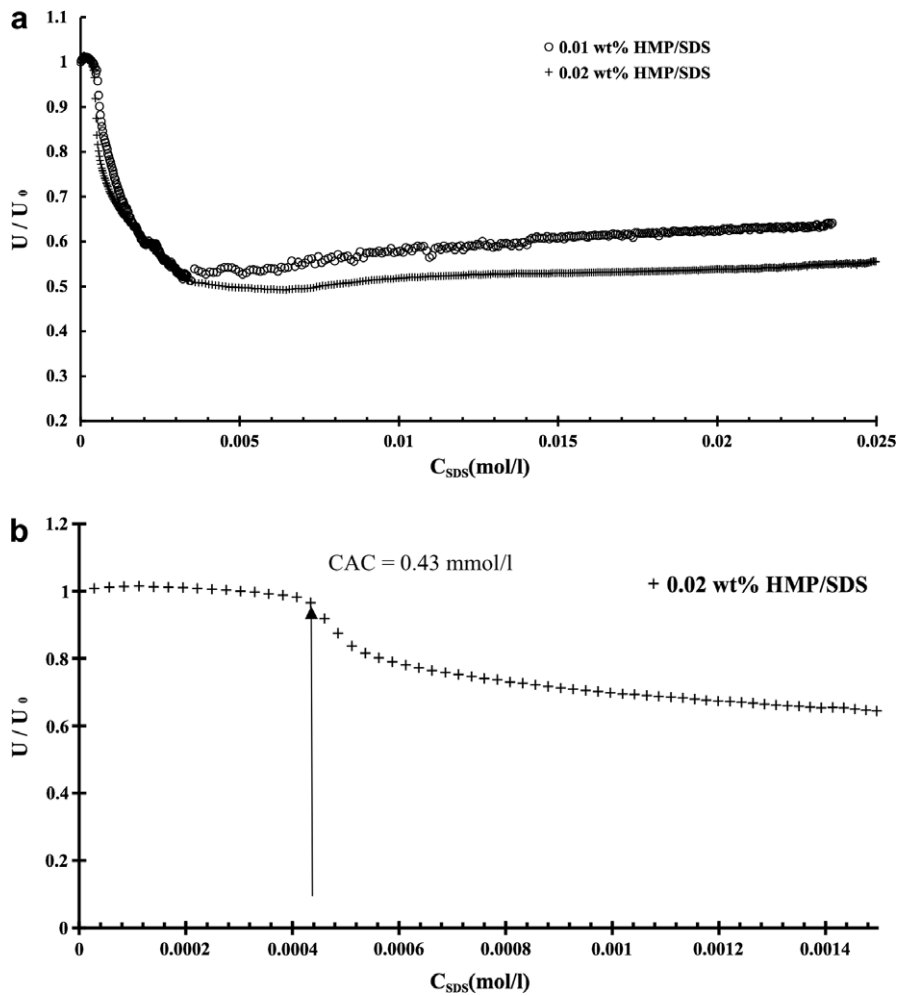


Fig. 6. (a) Change in turbidity according surfactant concentration. (b) Expansion of the beginning of the turbidity curves.

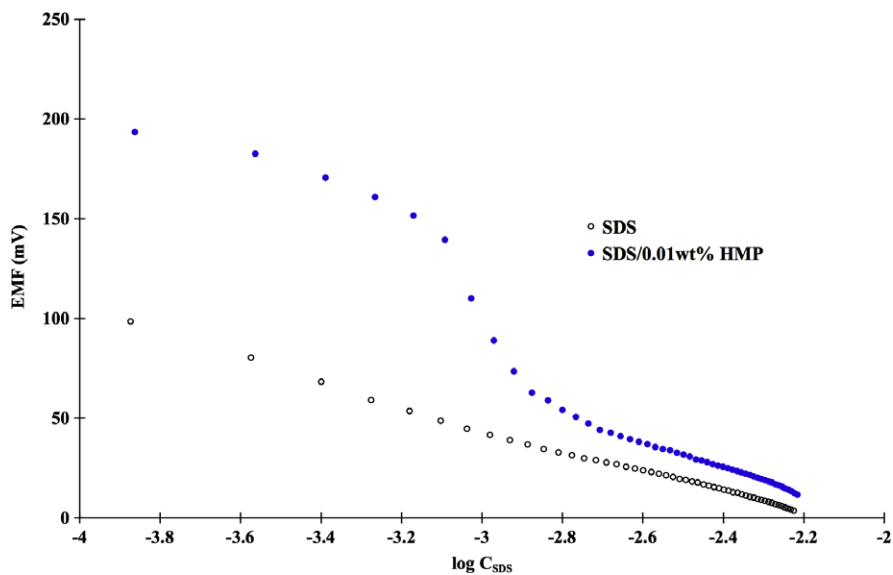


Fig. 7. Variation of SDS solution emf in the presence and absence of HMP.

While increasing polymeric concentration, bound SDS (plate region) decreases (Fig. 9b). Actually, 0.02 wt% and 0.035 wt% concentrations belong to the semi-dilute regime where we think there a

decrease of surfactant affinity for HMP probably due to the presence of intermolecular hydrophobic inaccessible nano-domains in the polymer.

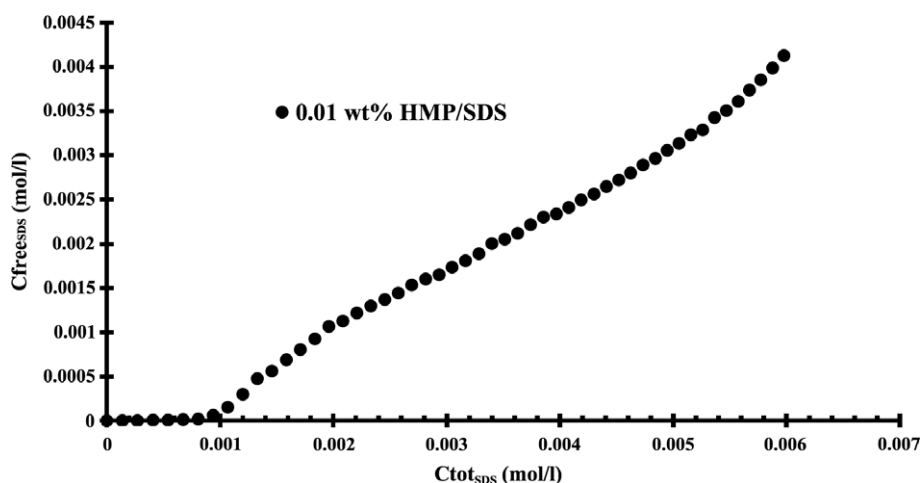


Fig. 8. Variation of amount of monomers according to total SDS concentration.

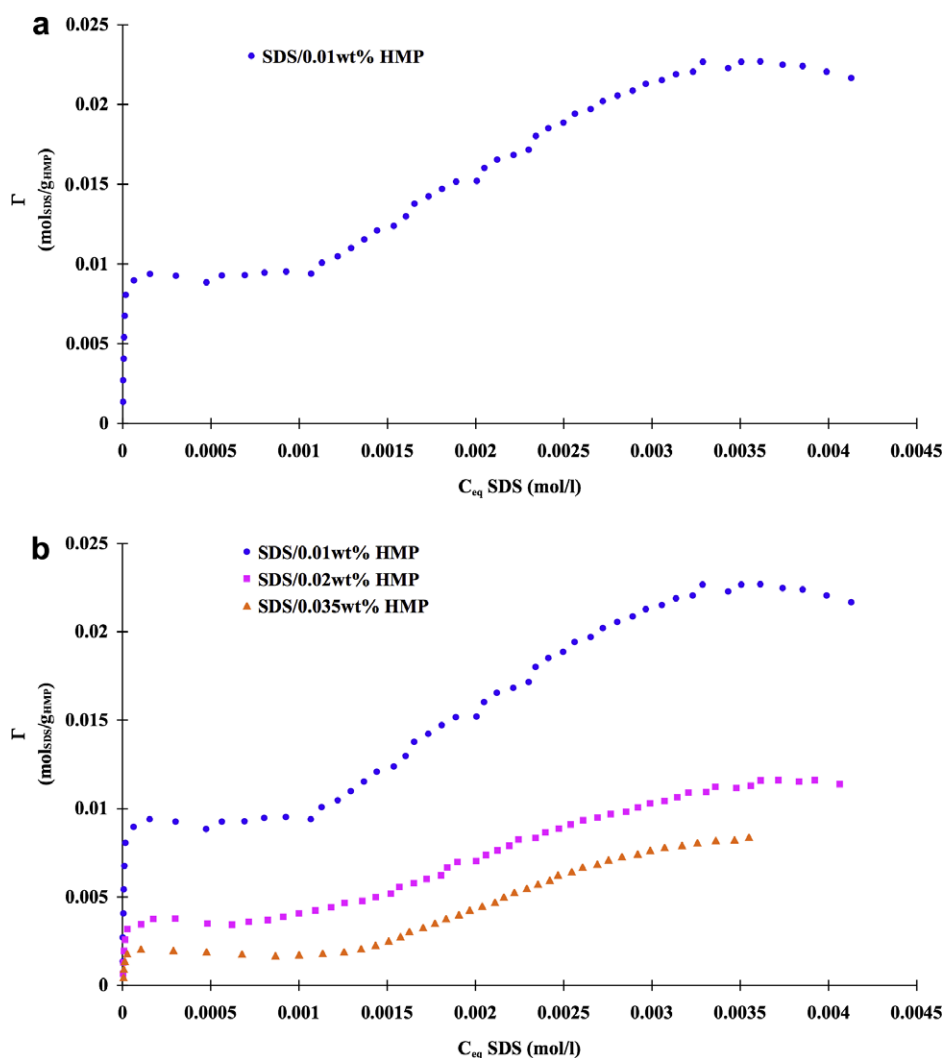


Fig. 9. (a) Binding isotherm for 0.01 wt% HMP/SDS system. (b) Binding isotherms for different concentrations of HMP in HMP/SDS systems.

Surface tension measurements give the information about surface properties of SPECS. At concentrations above the CAC, there is formation of surfactant aggregates (bound on the polymer) by a

cooperative process. As explained by Magny et al. (1994), this binding is supposed to occur close to the polyelectrolyte alkyl side chains and some mixed hydrophobic clusters form and start to

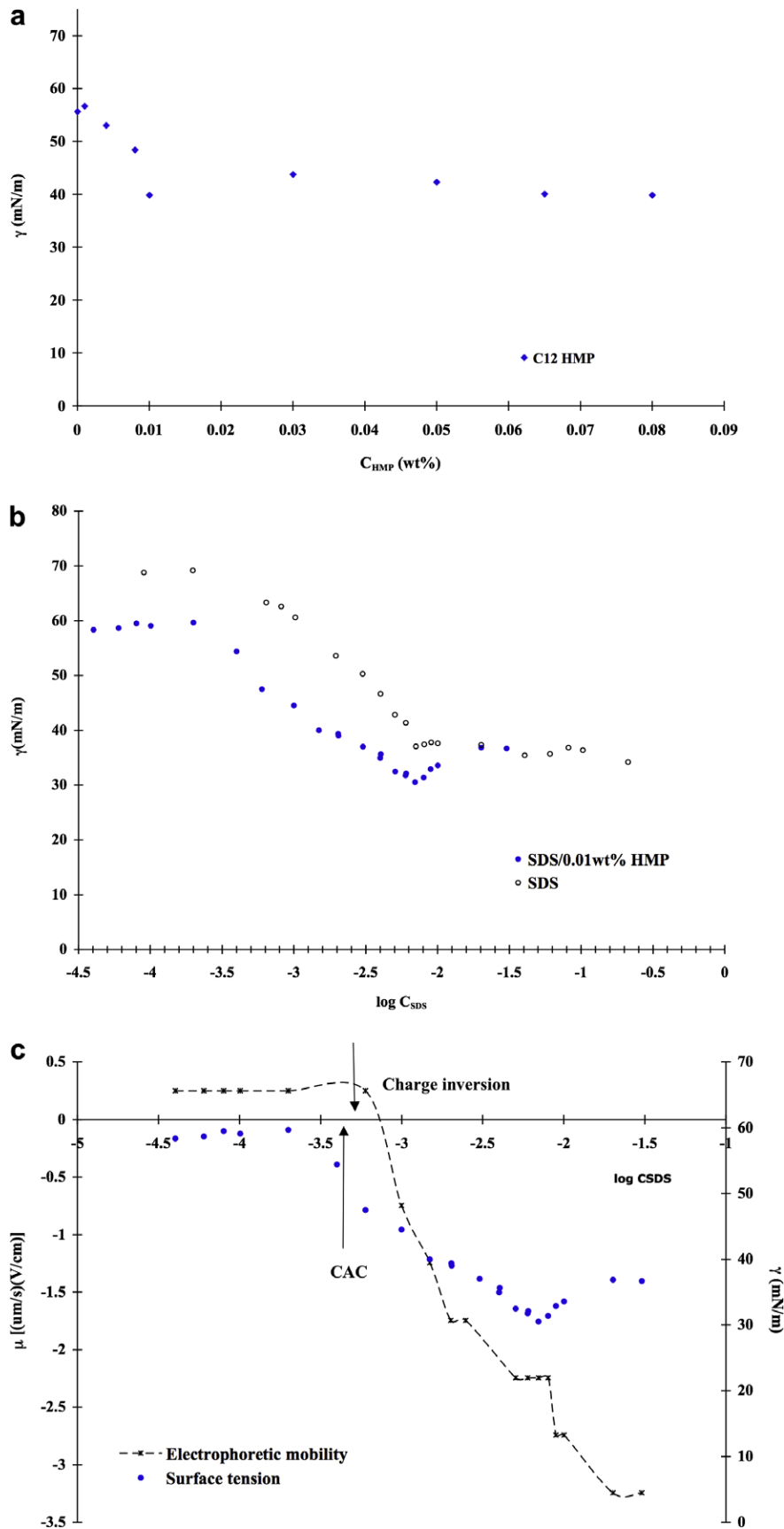


Fig. 10. (a) Adsorption isotherm of alkylated chitosan at liquid/gas interface. (b) Adsorption isotherm of 0.01 wt% HMP/SDS complexes at liquid/gas interface. (c) Comparison of adsorption isotherm at liquid/gas interface and variation of electrophoretic mobility according to SDS concentration for 0.01 wt% HMP/SDS system.

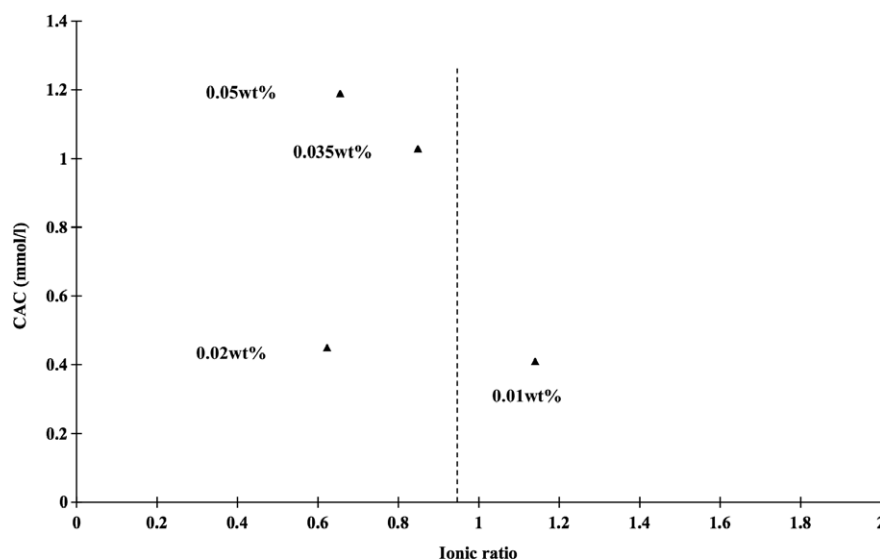


Fig. 11. Evolution of CAC values according to ionic ratios.

cross-link the polymer chains. Upon increasing SDS concentrations, the surface tension of alkylated chitosan solutions gradually decreases, giving evidence of the formation of high surface activity aggregates.

We explain the small rise in the surface tension before the two curves by the fact that up to a certain value of the SDS/chitosan ratio, the complexes are more amphiphilic than SDS alone. At $\log C_{\text{SDS}} \approx -2.2$, SDS aggregates form about the macromolecule and the complexes become more hydrophilic. They are therefore displaced from the interface by SDS molecules, up to the concentration where the bulk SDS activity does not increase any more, at the CMC where the two curves merge ($\log C_{\text{SDS}} \approx -1.8$). At the end of the experiment, binding and blank experiment curves merge because surfactant molecules saturate the water/gas interface; all SPECs are located in bulk. Electrophoretic mobility measurements indicate that beyond the CAC value, the SPECs are neutral.

4.0.1. Determination of optimal ionic ratio of alkylated chitosan/SDS system

In order to apply alkylated chitosan/SDS complexes to the encapsulation process of hydrophobic molecules, it is necessary to investigate the conditions of neutrality and thus express polymer and surfactant ionic concentrations.

One mole of SDS carries a negative charge while it is not the case of the polymer because of the acetylation and substitution degrees. According to previous calculations, a macromolecular chain of alkylated chitosan contains 1095 D-glucosamine units, carriers of positive charge by protonation in acid medium.

The charge neutrality is obtained when the ionic ratio $\frac{[\text{SDS}]}{[\text{alkylated chitosan}]}$ is equal to 1 (with [SDS] and [alkylated chitosan], respectively, representing the ionic concentrations of surfactant and monomer).

From turbidity measurements results, Fig. 11 shows the ionic ratio values. The ionic ratio is close to 1 when polymer concentration is around 0.01 wt% (dilute regime), that is to say that one HMP charge is compensated by one surfactant charge. When HMP concentration is 0.01 wt%, surface tension isotherm probes that SPECs are amphiphilic until CAC. Thus, this system seems to be eligible for the desired encapsulation process.

5. Conclusion

In our conditions of solvent and pH, surfactant/polyelectrolyte interactions start before CAC value. SDS bounds strongly onto oppositely charged and hydrophobically modified chitosan in two stages as probed by binding isotherms and ITC measurements. First, there is a very strong electrostatic binding, followed by a non-binding region and then there is a cooperative binding. When polymeric concentrations are getting greater, there is a non-proportional increase of CAC values; we explain this behavior as due to the conformation change of HMP when it is in semi-dilute regime. More particularly, hydrophobic domains those are inaccessible to SDS, limit CAC values in semi-dilute regime. As cited in literature CAC value is 1–2 orders of magnitude lower than CMC (Magny et al., 1994).

A focus is made on 0.01 wt% HMP/SDS system. The SPECs formed are closer to the neutrality according to ionic ratios and are almost neutral at CAC value according to electrophoretic mobilities measurements. Surface tension isotherm of 0.01 wt% alkylated chitosan/SDS system establishes that, moreover neutrality, formed SPECs are amphiphilic until this CAC value. With regard to encapsulation process, this insoluble system (0.01 wt% HMP/surfactant) is eligible as a wall material for capsules made by complex coacervation, for example.

Acknowledgements

This work was supported by Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (France). The authors thank Valery Babak for providing the alkylated chitosan.

References

- Aniansson, E. A. G., Wall, S. N., Almgren, M., Hoffmann, H., Kielmann, I., Ulbricht, W., et al. (1976). Theory of the kinetics of micellar equilibria and quantitative interpretation of chemical relaxation studies of micellar solutions of ionic surfactants. *Journal of Physical Chemistry*, 80, 905–922.
- Babak, V., Lukina, I., Vikhoreva, G., Desbrières, J., & Rinaudo, M. (1999). Interfacial properties of dynamic association between chitin derivatives and surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 147, 139–148.
- Babak, V. G., Skotnikova, E. A., Lukina, I. G., Pelletier, S., Hubert, P., & Dellacherie, E. (2000). Hydrophobically associating alginate derivatives: surface tension properties of their mixed aqueous solutions with oppositely charged surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 225, 505–510.

- Bai, G., Santos, L. M. N. B. F., Nichifor, M., Lopes, A., & Bastos, M. (2004). Thermodynamics of the interaction between a hydrophobically modified polyelectrolyte and sodium dodecyl sulfate in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry, Part B*, 108, 405–413.
- Carlsson, A., Lindman, B., Watanabe, T., & Shirahama, K. (1989). Polymer–surfactant interactions. Binding of *N*-tetradecylpyridinium bromide to ethyl(hydroxyethyl)cellulose. *Langmuir*, 5, 1250–1252.
- Chu, D. Y., & Thomas, J. K. (1986). Effect of cationic surfactants on the conformational transition of poly(methacrylic acid). *Journal of American Society*, 108, 6270–6276.
- Desbrières, J., Martinez, C., & Rinaudo, M. (1996). Hydrophobic derivatives of chitosan: Characterization and rheological behaviour. *International Journal of Biological Macromolecules*, 19, 21–28.
- Esquenet, C. (2003). Propriétés structurales et dynamiques des solutions de polyelectrolytes rigides et semi-rigides et de polysaccharides associatifs. *Academic thesis*.
- Guillemet, F., & Piculell, L. (1995). Interactions in aqueous mixtures of hydrophobically modified polyelectrolyte and oppositely charged surfactant. Mixed micelle formation and associative phase separation. *Journal of Physical Chemistry*, 99, 9201–9209.
- Li, Y., & Kwak, C. T. (2003). Rheology and binding studies in aqueous systems of hydrophobically modified acrylamide and acrylic acid copolymers and surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 225, 169–180.
- Li, Y., Xu, R., Couderc, S., Bloor, D. M., Warr, J., Penfold, J., et al. (2001). Structure of the complexes formed between sodium dodecyl sulfate and a charged and uncharged ethoxylated polyethyleneimine: small-angle neutron scattering, electromotive force, and isothermal titration calorimetry measurements. *Langmuir*, 17, 5657–5665.
- Lynch, I., Sjöström, J., & Piculell, L. (2005). Reswelling of polyelectrolyte hydrogels by oppositely charged surfactants. *Journal of Physical Chemistry, Part B*, 109, 4258–4262.
- Magdassi, S., & Vinetsky, Y. (1995). Microencapsulation of O/W emulsions by formation of a protein-surfactant insoluble complex. *Journal of Microencapsulation*, 12(5), 537–545.
- Magny, B., Iliopoulos, I., Zana, R., & Audebert, R. (1994). Mixed micelles formed by cationic surfactants and anionic hydrophobically modified polyelectrolytes. *Langmuir*, 10, 3180–3187.
- Onésippe, C., & Lagerge, S. (2008). Study of the complex formation between sodium dodecyl sulfate and chitosan. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 317, 100–108.
- Partyka, S., Lindheimer, M., Zaini, S., Keh, E., & Brun, B. (1986). Improved calorimetric method to investigate adsorption processes from solution onto solid surfaces. *Langmuir*, 2, 101–105.
- Philippova, O. E., Volkov, E. V., Sitnikova, N. L., Khokhlov, A. R., Desbrières, J., & Rinaudo, M. (2001). Two types of hydrophobic aggregates in aqueous solutions of chitosan and its hydrophobic derivative. *Biomacromolecules*, 2, 483–490.
- Prado, A. G. S., Macedo, J. L., Dias, S. C. L., & Dias, J. A. (2004). Calorimetric studies of the association of chitin and chitosan with sodium dodecyl sulfate. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 35, 23–27.
- Ravi-Kumar, M. N. V. (2000). A review of chitin and chitosan applications. *Reactive & Functional Polymers*, 46, 1–27.
- Rinaudo, M., Milas, M., & Le Dung, P. (1993). Characterization of chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion. *International Journal of Biological Macromolecules*, 15, 281–285.
- Rinaudo, M., Pavlov, G., & Desbrières, J. (1999). Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan. *Polymer*, 40, 7029–7032.
- Ritacco, H., & Kurlat, D. H. (2003). Critical aggregation concentration in the PAMPS (10%)/DTAB system. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 218, 27–45.
- Thongngam, M., & McClements, D. J. (2004). Characterization of interactions between chitosan and an anionic surfactant. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 52, 987–991.
- Thongngam, M., & McClements, D. J. (2005a). Influence of pH, ionic strength, and temperature on self-association and interactions of sodium dodecyl sulfate in the absence and presence of chitosan. *Langmuir*, 21, 79–86.
- Thongngam, M., & McClements, D. J. (2005b). Influence of pH, ionic strength, and temperature on self-association and interactions of sodium dodecyl sulfate in the absence and presence of chitosan. *Langmuir*, 21, 79–86.
- Vikhoreva, G. A., Babak, V. G., Galich, E. F., & Gal'braikh, L. S. (1997). Complex formation in the sodium dodecyl sulfate-chitosan system. *Polymer Science, Series A*, 39(6), 617–622.
- Vinetsky, Y., & Magdassi, S. (1996). Formation and surface properties of microcapsules based on gelatin–sodium dodecyl sulphate interactions. *Colloid and Surface, Part A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 122, 227–235.
- Wang, C., & Tam, K. C. (2002). New insights on the interaction mechanism within oppositely charged polymer/surfactant systems. *Langmuir*, 18, 6484–6490.
- Yalpani, M., & Hall, L. D. (1984). Some chemical and analytical aspects of polysaccharide modifications. 3. Formation of branched-chain, soluble chitosan derivatives. *Macromolecules*, 17, 272–281.

5- Conclusions

Ce type d'étude était innovant et inédit dans mon laboratoire de thèse. La seule personne ressource pour répondre à mes interrogations sur le sujet était mon directeur de thèse, le Docteur habilité à diriger des recherches Serge LAGERGE.

Les principales avancées de ce travail ont été les suivantes.

- J'ai optimisé les conditions de concentration et de nature du solvant afin que les polymères soient de charge opposée à celle du SDS et ai caractérisé le comportement physico-chimique du tensioactif (SDS) dans de telles conditions de solvant. Le $\text{pH} = 4$ en solvant acide acétique (chitosane et chitosane modifié hydrophobe) et en solvant acide chlorhydrique (gélatine A) a permis d'atteindre des conditions d'opposition de charge entre le polymère et le tensioactif.

- Le protocole de détermination des degrés d'acétylation des chitosanes par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton à la température de 80°C a été mis au point. La connaissance des degrés d'acétylation de ces polyélectrolytes nous a permis d'établir les conditions de neutralité de charge du SDS.

- J'ai déterminé les propriétés rhéologiques (régimes de concentration, détermination de la concentration critique de recouvrement C^*) des solutions de polymères.

- Les mesures de turbidité sur les trois systèmes polyélectrolytes/tensioactif ont permis de mettre en évidence la formation d'agrégats insolubles; ainsi les concentrations critiques d'agrégation (CAC), c'est-à-dire le début des interactions hydrophobes entre les chaînes alkyl des monomères de tensioactif complexés sur le polyélectrolyte ont pu être calculées.

- Les mesures de conductimétrie m'ont permis de mettre en évidence les deux modes de complexation polymère/tensioactif (CAC et CMC - Concentration Micellaire Critique). Ces mêmes mesures ont été utilisées pour calculer le degré d'association du tensioactif aux différents polyélectrolytes.

- Les SPECS formés se sont avérés amphiphiles dans une certaine plage de concentration (mesures de tension de surface par la lame de Wilhelmy) et grâce à la détermination des mobilités électrophorétiques, la charge de ces SPECS au voisinage de la CAC a été mesurée.

→ Ainsi pour les trois systèmes étudiés, j'ai déterminé les conditions d'éligibilité (concentrations optimales en polymère et en tensioactif, conditions de neutralité et de comportement amphiphile) pour que les SPECs choisis constituent la paroi de micro-capsules.

L'originalité de ce travail de thèse réside dans :

- La fabrication et l'utilisation d'électrodes (à membrane) spécifiques au SDS afin de déterminer les isothermes de complexation du tensioactif aux polyélectrolytes. Ces isothermes nous ont renseigné sur les quantités exactes de SDS complexé et ont mis en relief le premier mode de quasi totale complexation.

- Les mesures de microcalorimétrie de titration m'ont permis de représenter le scénario et la thermodynamique des deux modes de complexation du tensioactif aux polyélectrolytes.

Résumé de la production scientifique de la partie 1 :

Production scientifique liée à la partie 1	7 au total	Nombre
Articles dans revues de rang A	<p>1- Onésippe, C., Lagerge, S., 2008. Study of the complex formation between sodium dodecyl sulfate and chitosan. <i>Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects</i>, 317, (1-3), 100-108.</p> <p>2- Onésippe, C., Lagerge, S., 2008. Studies of the association of chitosan and alkylated chitosan with oppositely charged sodium dodecyl sulfate. <i>Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects</i>, 330, 201-206</p> <p>3- Onésippe, C., Lagerge, S., 2008. Study of the complex formation between sodium dodecyl sulfate and hydrophobically modified chitosan. <i>Carbohydrate Polymers</i>, 74 (3), 648-658</p> <p>4- Onésippe, C., Lagerge, S., 2009. Study of the complex formation between sodium dodecyl sulphate and gelatin. <i>Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects</i>, 337 (1-3), 61-66</p>	4
Communication orale	<p>5- ICC2008 3^{ème} Conférence Internationale en chimie colloïdale et mécanique physicochimique, Moscow, Russia June 24th-28th 2008. (Conférence invitée). Titre: Investigations of interactions in Sodium Dodecyl Sulphate - hydrophobically modified Chitosan nanoparticles. <u>C. Onésippe</u> and S. Lagerge</p>	1
Affiches	<p>6- Formula IV: Frontiers in Formulation Science, London, United Kingdom, July 4th-7th 2005. Titre du poster : Investigations of the physical interactions in SDS-hydrophobically modified chitosan nanoparticles <u>C. Onésippe</u> and S. Lagerge</p> <p>7- Calorimetric and thermal effects analysis CTEC, Lyon, France July 6th-9th 2004. Titre du poster : Calorimetric study of the physical interactions in SDS-hydrophobically modified chitosan nanoparticles. <u>C. Onésippe</u> and S. Lagerge</p>	2
Autres	Cette thèse a été qualifiée par les sections 31 et 33 du CNU.	

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES *différentes de celles citées dans les articles présentés.*

Desbrières, J., Babak, V., 2010. Interfacial properties of chitin and chitosan based systems. *Soft Matter*, 6, 2358-2363

Franke, L.A., Onzi G.R., Morawski A.S., Polhmann A.L., Guterres, S.S., Contri R.V., 2020. Chitosan as a coating material for nanoparticles intended for biomedical applications. *Reactive and Functional Polymers*, 147, 104459.

Onésippe, C., Lagerge, S., 2009. Study of the complex formation between sodium dodecyl sulphate and gelatin. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 337, 61-66.

Palacio, D.A., Urbano, B.F., Palencia, M., Rivas, B.L., 2019. Preparation of alkylated chitosan-based polyelectrolyte hydrogels: The effect of polymer charge on polymerization. *European Polymer Journal*, 118, 551-560.

Tang, Y., Scher, H.B., Jeoh, T., 2020. Industrially scalable complex coacervation process to microencapsulate food ingredients. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 59, 102257.

Timilsena, Y.P., Akanbi, T.O., Khalid, N., Adhikari, B., Barrow, C.J., 2019. Complex coacervation: Principles, mechanisms and application in microencapsulation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 121, 1276-1286.

Wolowicz, A., Staszak, K., 2019. Study of surface properties of aqueous solutions of sodium dodecyl sulfate in the presence of hydrochloric acid and heavy metal ions. *Journal of Molecular Liquids*, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112170>.

Zhang, Y., Guan, J., Wu, J., Ding, S., Yang, J., Zhang, J., Dong, A., Deng, L., 2019. N-alkylated chitosan/graphene oxide porous sponge for rapid and effective hemostasis in emergency situation. *Carbohydrate Polymers*, 219, 405-413.

Partie 2

Elaboration et caractérisations de matériaux composites ayant des fibres végétales comme renfort pour des applications dans l'habitat et la construction

Introduction

Un matériau composite est un matériau hétérogène formé d'au moins deux constituants non miscibles. Le nouveau matériau ainsi constitué possède des propriétés finales (mécaniques, physiques, thermiques, électriques,...) que les matériaux originels pris individuellement ne possèdent pas.

Les matériaux composites sont des matériaux constitués d'au moins deux phases dont l'une en générale est une phase continue appelée matrice et l'(les) autre(s) constitue(nt) les charges dispersées à l'intérieur de cette matrice (Dalmas, 2005). La taille de ces charges définira le type de composite : micro, nano... Si cette seconde phase est moins rigide que la matrice, son rôle sera d'améliorer la ténacité du matériau ; si les charges sont plus rigides que la matrice, le rôle de la seconde phase est alors d'apporter un renforcement mécanique. Selon la forme des charges on peut aussi distinguer différentes classes de matériaux composites : les matériaux composites à renforts particuliers, ceux à renforts fibreux et les composites stratifiés composés d'un empilement de matériaux différents (Dalmas, 2005).

La matrice est généralement soit un métal, soit une céramique, soit un polymère ; dans les composites fibreux les renforts sont assurés par des fibres. Les caractéristiques des matériaux composites dépendent des renforts et de la matrice (Kumar Sharma et al., 2020). Selon (Chinesta, 2011) :

- le renfort assure une part importante de la tenue mécanique finale du composite. De plus, selon les cas, il permet aussi d'améliorer d'autres propriétés de la matrice seule telles que la résistance à l'usure, les propriétés thermiques, la masse volumique, ... ;
- la matrice (dans laquelle sont noyés les renforts) assure le maintien de ces derniers en position, la cohésion du composite final, le transfert des efforts ainsi que l'essentiel des propriétés thermiques, physiques et morphologiques, la protection contre diverses agressions (thermiques, chimiques, chocs).

L'engouement croissant de la part de nombreux secteurs d'activités (automobile, aéronautique, nautique, ferroviaire, spatiale, le bâtiment, les sports et loisirs) pour

l'utilisation de matériaux composites s'explique principalement par leur faible masse volumique mais aussi par leurs propriétés mécaniques et physico-thermiques intéressantes (Gendre, 2011).

Dans le domaine de l'habitat et de la construction, afin de réduire la consommation d'électricité dans les maisons, les matériaux composites ciment/fibres végétales (ou matériaux fibro-renforcés) ont connu un intérêt croissant au cours des dernières décennies. Ces matériaux affichent les avantages d'être respectueux de l'environnement et peu onéreux (Onésippe et al., 2010). En outre, le développement de matériaux de construction durables est nécessaire pour minimiser l'impact environnemental du secteur du bâtiment (Haik et al., 2020).

Les composites fibreux sont une classe importante de matériaux en raison de leur capacité à développer la même résistance que celle d'un matériau conventionnel (Haik et al., 2020). Les composites fibreux peuvent aussi être classés en deux sous-catégories selon la nature de leur renforcement : si les fibres sont longues, il s'agit de composites à fibres continues ; si les fibres sont courtes, il s'agit de composites à fibres discontinues. Les fibres longues sont plus rigides et plus résistantes par rapport à la matrice. Ces composites à fibres continues sont subdivisés en deux catégories importantes, selon la nature de leur renforcement. On distingue :

- le renforcement unidirectionnel où les fibres sont disposées dans un sens. Les composites résultants sont très résistants dans le sens longitudinal des fibres et le sont moins dans le sens perpendiculaire aux fibres ;
- le renforcement bidirectionnel où les fibres sont disposées dans deux sens.

Dans ce dernier cas, la résistance des composites est égale dans les deux directions.

Dans les composites à fibres discontinues, les fibres sont disposées de façon aléatoire dans la matrice et la longueur de la fibre affecte les propriétés du composite. Les propriétés des composites à fibres courtes sont de nature isotrope (Gaurav et al., 2020). C'est principalement ce type de composites que nous élaborons et caractérisons au laboratoire COVACHIM-M2E. ; nous valorisons les fibres végétales en tant que renforts.

Les composites à matrice polymère sont formés par incorporation de fibres dans une matrice polymère. Les fibres telles que le carbone, le nylon, la rayonne ou le verre sont

des fibres synthétiques courantes utilisées dans de tels composites (Gaurav et al., 2020). Le renfort offre une résistance et une rigidité élevées au composite. Les matrices organiques sont les plus utilisées actuellement de par leur coût réduit et la bonne maîtrise de leurs procédés de mise en forme. Ces avantages des composites à matrice organique leur permettent de pouvoir être présents dans tous les domaines. En effet, ils représentent plus de 99% des matériaux composites (Drapier, 2012). Au laboratoire COVACHIM-M2E, nous avons étudié ce type de composites, renforcés par des fibres végétales, à l'occasion de la thèse de Lisa VIDIL qui s'est déroulée de 2013 à 2019.

Les matrices métalliques et céramiques très onéreuses ne sont utilisées que pour des applications hautement technologiques spécifiques (secteurs aérospatial, militaire, nucléaire, ...) pour lesquelles les matrices organiques présentent des limites d'usage, généralement liées à leur température maximale d'emploi (Barry et al., 2015). Au laboratoire COVACHIM-M2E, nous n'étudions pas ce type de matrice.

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

Dans les matrices polymère, les fibres végétales sont envisagées en tant que renforts depuis approximativement l'année 2000. La motivation première de leur utilisation est l'argument environnemental (utilisation et ré-utilisation des déchets industriels) mais également la diminution des coûts (Fernandes Pereira et al., 2015).

Les avantages des fibres végétales sont :

- leur disponibilité. Elles sont une ressource renouvelable dans de nombreux pays (John and Thomas, 2008 ; de Bureaux, 2011 ; Faruk et al., 2012 ; Baley, 2013),

- leur faible coût de production. L'obtention des fibres naturelles requière peu d'équipements techniques. Par ailleurs, elles sont non abrasives vis à vis des matériels de mélange et de moulage des composites ce qui contribue à une réduction des coûts de production (John and Thomas, 2008),
- leur côté écologique et rustique. Elles sont dégradables, compostables et/ou recyclables (Baley, 2013).

En outre, leur faible masse spécifique leur confère une résistance spécifique et une rigidité plus élevées (John and Thomas, 2008). Elles permettent alors 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 and Marmuthu, 2011). La résistance mécanique des fibres végétales est un facteur prépondérant dans leur sélection en tant que renfort de matériaux composites pour une application donnée. Un facteur de forme (ratio longueur/largeur) élevé des fibres végétales est recherché car il contribue à l'augmentation des propriétés de résistances possibles. Les dimensions, les défauts, la résistance, la variabilité, la cristallinité et la structure des fibres doivent être pris en considération. In fine, les fibres agissent en limitant la propagation et l'ouverture des fissures qui conduisent finalement à la rupture du matériau composite. Les principales propriétés obtenues par incorporation de fibres végétales sont donc l'augmentation des résistances en traction, en flexion et au choc, la limitation de la fissuration au jeune âge par diminution du retrait plastique et l'amélioration de la ductilité (Magniont, 2010).

Depuis mon stage post-doctoral au laboratoire COVACHIM-M2E, j'ai été et suis amenée à utiliser plusieurs types de fibres végétales tropicales en tant que renfort des matériaux composites élaborés. J'ai ainsi travaillé avec les fibres de bagasse de canne à sucre *Saccharum officinarum*, les fibres de fique *Fucraea andina* (Colombie) et les fibres de coco (gaine foliaire et coir) *Cocos nucifera*.

Depuis quelques décennies, le laboratoire COVACHIM-M2E a pour cœur de son activité la caractérisation de la ressource végétale tropicale et disponible en Guadeloupe. C'est tout naturellement que j'ai bénéficié de l'expertise du laboratoire en me basant sur les caractérisations déjà effectuées sur de nombreuses fibres végétales dont la bagasse et les fibres de coir de coco (Bilba and Ouensanga, 1996, Arsène et al., 2007, Bilba and

Arsène, 2008, Arsène et al., 2013). J'ai ainsi pu me consacrer très rapidement à l'élaboration et la caractérisation des matériaux composites en utilisant comme renfort ces fibres végétales.

Le premier chapitre de cette partie « matériaux composites » est une synthèse bibliographique abordant chacune des matières premières nécessaires à l'élaboration des composites. Ce premier chapitre n'est pas un état de l'art : je ne détaillerai que la bibliographie abordant ce que j'ai effectivement réalisé.

Le deuxième chapitre est consacré aux principaux résultats de caractérisation des matériaux composites élaborés. Les caractéristiques obtenues témoignent de la qualité de l'interface fibres végétales/matrice cimentaire.

Le troisième chapitre présente l'étude du comportement thermique de nos matériaux et de leurs constituants.

Chapitre 1- Synthèse bibliographique sur les matériaux de l'étude

1-A- Les fibres végétales

1- Caractéristiques générales des fibres végétales

Les fibres végétales (Figure 1) sont des fibres naturelles qui proviennent des plantes. Sous cette dénomination, nous retrouvons les fibres libériennes extraites de tiges de plantes et les fibres dures extraites de la feuille, de la graine, du fruit, du bois, de la paille de céréales ou encore de l'herbe (Jacob John and Thomas, 2008).

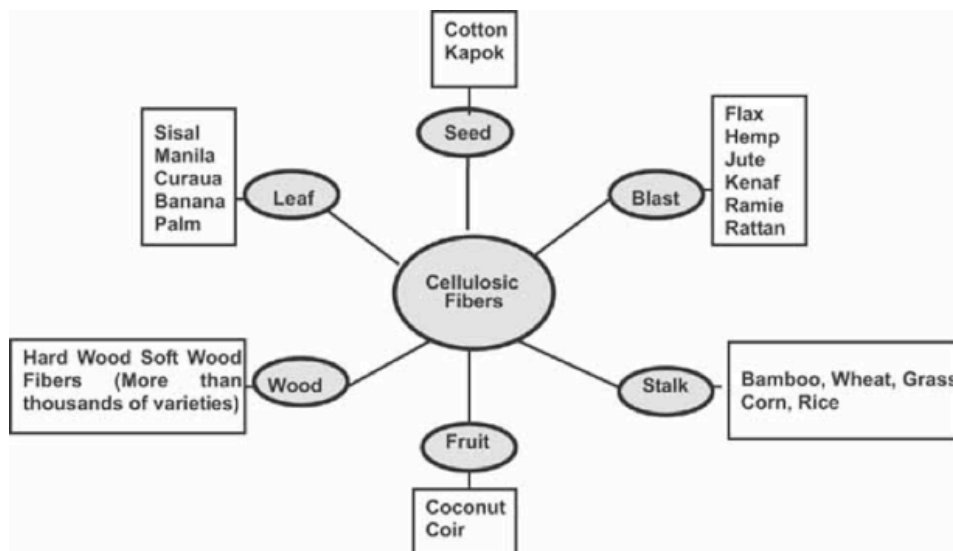


Figure 1 : Classification des fibres cellulosiques (Pandey et al., 2010)

De façon générale, les fibres végétales sont considérées comme des composites naturels puisqu'elles sont principalement constituées de fibrilles de cellulose intégrées dans une matrice de lignine. L'alignement des fibrilles de cellulose le long des fibres leur confère une rigidité et des résistances maximales à la traction et à la flexion. La propriété de renfort de matériaux composites des fibres végétales s'explique par la nature de la cellulose et sa cristallinité. Notons que la structure des couches, la répartition et la proportion des constituants botaniques varient selon la nature de la fibre, la partie de la plante étudiée, les conditions de croissance du végétal, la nature du sol de croissance, l'âge et la période de récolte de la plante, les méthodes d'extraction des fibres, ... (Fernandes Pereira et al., 2015).

1.1- Constituants botaniques principaux des fibres végétales

Les trois principaux constituants des fibres végétales sont la cellulose, les hémicelluloses et la lignine, respectivement aux teneurs de 40-60, 20-40 et 10-25% en masse de la matière végétale (Rodier, 2014).

1.1.1- La cellulose

La cellulose est la molécule organique la plus abondante que l'on trouve dans la nature : elle est le constituant principal des fibres végétales. D'ailleurs, la proportion en cellulose des fibres végétales détermine en grande partie les propriétés, le coût de leur production, et les choix d'application de ces dernières (Pandey et al., 2010). Elle fournit à la plante la majeure partie de sa résistance mécanique (Rodier, 2014). La cellulose est un polymère naturel composé d'unités répétitives de D - anhydroglucose ($C_6H_{11}O_5$) reliées par des liaisons 1,4 - β - D - glycosidiques en position C1 et C4. Le motif dimérique constitutif de la cellulose, composé de deux motifs monomériques de glucose constitue le cellobiose (Figure 2).

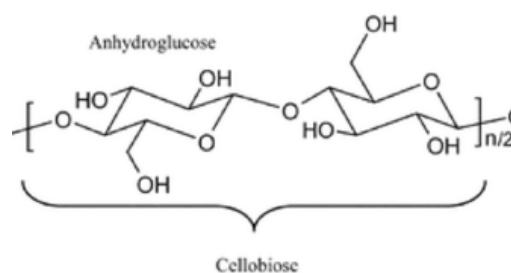


Figure 2 : Motif répétitif de la cellulose (Kontturi et al., 2006)

Le degré de polymérisation (DP) varie de 200 à 12000, il dépend de l'origine et du prétraitement de la cellulose. Il peut être de 12000 pour une fibre de coton et de 1000 pour la pâte de bois (Biganska, 2002 ; Li et al., 2019). Chaque unité répétitive contient trois groupements -OH et la capacité de ces derniers à se lier à l'hydrogène (formation de liaisons hydrogène inter et intramoléculaires) joue un rôle majeur dans la cristallinité et gouverne les propriétés physiques de la cellulose (Vidil, 2019). Ainsi, si on s'intéresse à la structure supramoléculaire de la cellulose solide, on constate qu'elle est semi-

cristalline : des régions cristallines ordonnées sont voisines de régions amorphes désordonnées (Vidil, 2019). La cellulose est également formée de bâtonnets minces ou encore micro-fibrilles cristallines. La cellulose naturelle est constituée de deux formes, l'une monoclinique et l'autre triclinique, et est appelée cellulose I (Biganska, 2002).

La cellulose est résistante aux bases fortes (jusqu'à 17,55% pds) mais est facilement hydrolysée en sucres hydrosolubles par les acides (Nguyen, 2016). Elle est relativement résistante aux agents oxydants.

1.1.2- Les hémicelluloses (Jacob John and Thomas, 2008 ; Bajpai, 2018)

Les hémicelluloses sont une classe de matériaux polysaccharides linéaires. La forme plurielle doit être utilisée pour les décrire de manière générique, tandis que la forme singulière doit être utilisée pour décrire un type particulier (exemple : hémicellulose du xylane de feuillus).

Physiquement, les hémicelluloses sont des matières solides blanches qui sont rarement de nature cristalline ou fibreuse ; elles forment une partie de la « chair » qui aide à remplir la fibre.

Les hémicelluloses, contrairement à ce qu'indique leur nom, ne sont pas une forme de cellulose. Elles sont chimiquement une classe de polysaccharides linéaires (à l'exception des chaînes latérales à sucre unique et des substituants acétyle), notamment les cycles à six carbones mannose, galactose, glucose et acide 4-O-méthyl-d-glucuronique et les sucres à cinq carbones xylose et arabinose. Les structures de ces monosaccharides sont représentées sur la figure 3.

Les hémicelluloses sont des polymères de condensation avec une molécule d'eau éliminée à chaque liaison. Tous les monosaccharides qui composent les hémicelluloses ont la configuration D et se présentent sous les formes pyranosides à six carbones, sauf l'arabinose, qui a la configuration L et se présente sous forme de furanoside à cinq carbones.

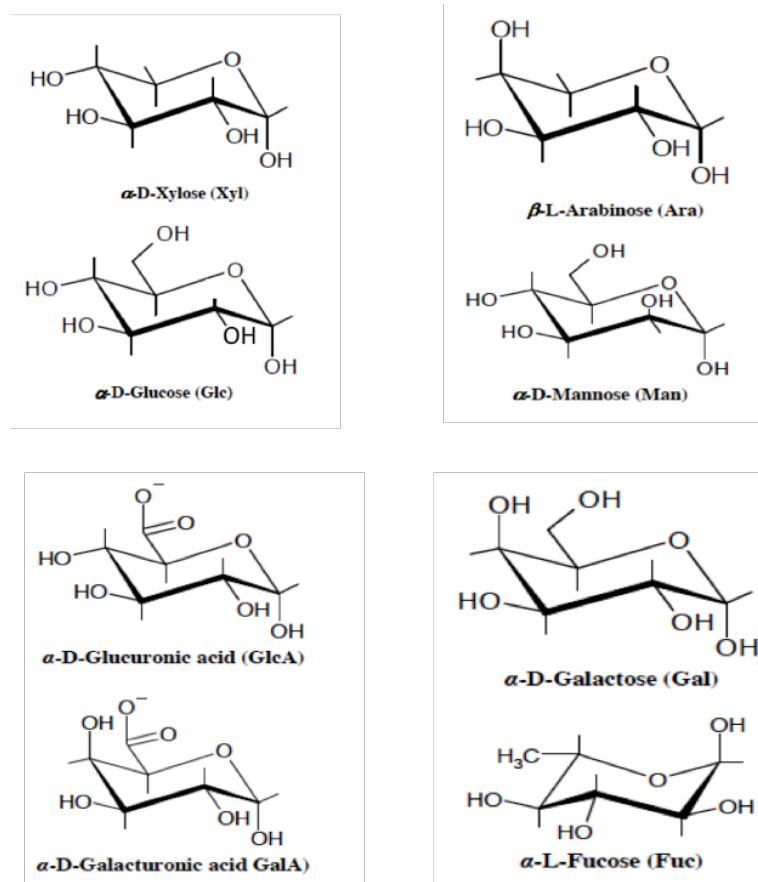


Figure 3 : Principaux monomères entrant dans la constitution des hémicelluloses (Wertz, 2011)

Le DP moyen en nombre est d'environ 100 à 200 unités de sucres par molécule d'hémicellulose.

Les hémicelluloses sont beaucoup plus solubles et labiles, c'est-à-dire sensibles à la dégradation chimique, que la cellulose ; elles sont solubles dans 18,5% en masse de soude NaOH. Les hémicelluloses de faible poids moléculaire deviennent solubles dans une base diluée à des températures élevées, comme dans la cuisson kraft.

1.1.3- La lignine

C'est le composé qui confère de la rigidité aux plantes, la lignine est un agent liant entre les fibres unitaires individuelles et les fibrilles formant la paroi. La lignine est un polymère hydrocarboné complexe avec des constituants aliphatiques et aromatiques. Ils sont totalement insolubles dans la plupart des solvants et ne peuvent pas être

décomposés en unités monomères. La lignine est de nature totalement amorphe et hydrophobe (Jacob John and Thomas, 2008).

La principale difficulté de la chimie de la lignine est qu'aucune méthode n'a été établie afin de l'isoler à l'état natif dans la fibre, raison pour laquelle une incertitude demeure sur sa structure (en fonction de son origine mais aussi de son environnement climatique). Il s'agirait d'un copolymère tridimensionnel complexe de constituants aliphatiques et aromatiques de très hauts poids moléculaires (Chemin, 2014). Ainsi, la lignine est un polyphénol tridimensionnel (Figure 4a) de masse molaire élevée et donc difficilement soluble.

La lignine est formée aléatoirement par couplage oxydant de trois unités phénoliques dérivées de l'alcool cinnamique (Figure 4b). Ces monomères constitutifs sont assemblés par différentes liaisons, éther ou carbone-carbone, illustrées en figure 4c. Ce réseau, difficilement dégradé et résistant aux agents chimiques et biochimiques, est réactif par ses groupements phénol et hydroxyle (Chemin, 2014).

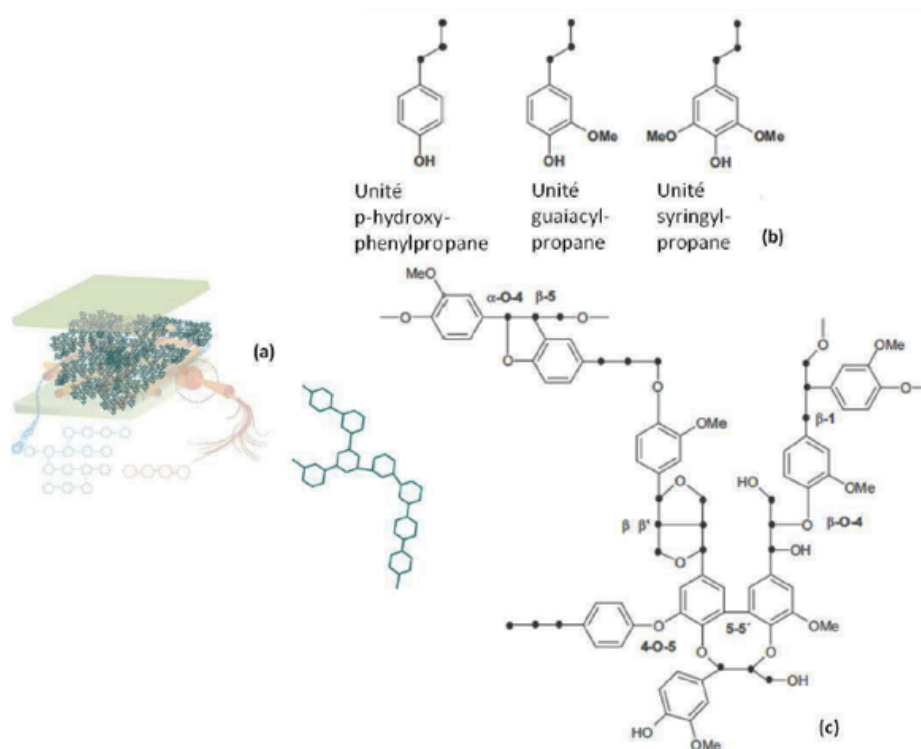


Figure 4 : (a) La lignine au sein de la paroi végétale, (b) la structure moléculaire des trois motifs constitutifs de la lignine et (c) le modèle de lignine représentant les principales liaisons entre motifs (Chemin, 2014)

La lignine est considérée comme un polymère thermoplastique présentant une température de transition vitreuse d'environ 90°C et une température de fusion d'environ 170°C. Elle n'est pas hydrolysée par les acides, mais soluble dans les bases chaudes, facilement oxydée et facilement condensable avec le phénol (Jacob John and Thomas, 2008).

1.1.4- Les pectines et les cires

Les pectines sont un groupe complexe d'hétéro-polysaccharides constitués principalement d'unités d'acide galacturonique liées par des liaisons glycosidiques α - (1→4) (Walter and Taylor, 1991) (Figure 5).

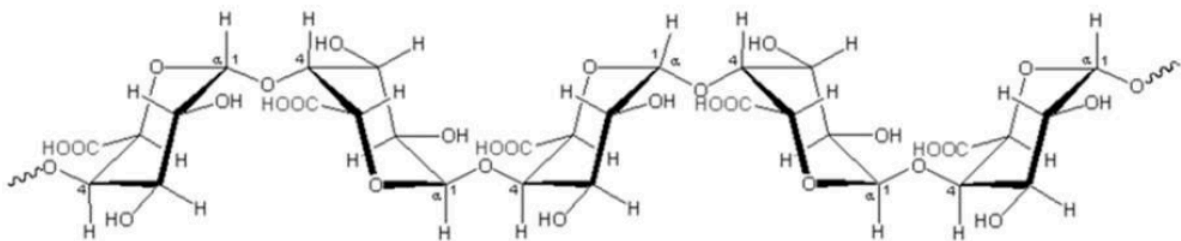


Figure 5 : Structure moléculaire d'une chaîne d'acide galacturonique (Sedan, 2007)

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). Elles donnent de la flexibilité aux plantes (Jacob John and Thomas, 2008).

Les cires sont constituées de différents types d'alcools qui sont insolubles dans l'eau et les acides. La proportion de ces constituants (cires, graisses, lipides) est relativement faible dans les plantes à fibres : quelques pourcents au maximum (Amziane et Arnaud, 2013).

1.1.5- Constituants botaniques et index de cristallinité de plusieurs fibres végétales

Le tableau 1 rassemble les teneurs en constituants botaniques ainsi que l'indice de cristallinité IC de plusieurs fibres végétales répertoriées dans la littérature.

Type de fibre		Cellulose (%pds)	Hemicellulose (%pds)	Lignine (%pds)	Cendres (%pds)	IC (%)
Fibre libérienne d'écorce ou de tige	Jute	60	22,1	15,9	1,0	58
	Ramie	80-85	3-4	0,5	-	62,9
	Kenaf	72	20,3	9	4,0	72,1
	Lin	71	18,6-20,6	2,2	-	86,1
	Chanvre	72	10	3	2,3	79,9
	Sisal	74-75	10-13,9	7,6-7,9	0,4	72,2
	Banane	60-65	6-8	5-10	1,2	39
	Abaca	56-63	20-25	7,9	-	68,7
Feuille	Raffia	44,6	13,5	2,7	-	64
	Ananas	83	-	12	-	38
	Curaua	70,7	21,1	7,5	0,8	75,6
	Kapok	50,7	49,3	13,4	-	35,3
	Tige de coton	50,6	28,4	23,1	-	74
Fruit/graine	Luffa cylindrica	62	20	11,2	0,4	59,1
	Coir	43-53	14,7	38-40	-	44
Bois	Faible densité	30-60	20-30	21-37	≤ 1	-
	Haute densité	31-64	25-40	14-34	≤ 1	71,6
Talus	Paille de riz	43,2	31,7	16,9	9,9	77
	Paille de blé	43,2	34,1	22	4,99	54,4
	Orge	31-45	14-15	24-29	-	-
	Ecorce de maïs	39,82	23,19	11,98	-	50,3
Roseau	Bambou	33-45	30	20-25	-	59,7
	Bagasse	69,4	21	4,4	0,6	45,2

Tableau 1 : Constituants botaniques et indices de cristallinité de quelques fibres végétales
(Fernandes Pereira et al., 2015)

1.2- Structure et morphologie des fibres végétales (Fernandes Pereira et al., 2015)

La figure 6 présente une fibre végétale aux échelles mésoscopique et microscopique.

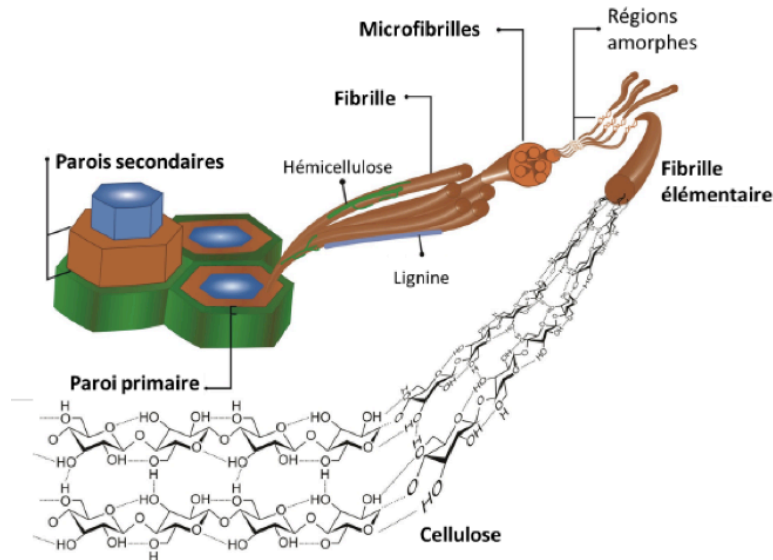


Figure 6 : Fibre végétale aux échelles mésoscopique et microscopique (Nguyen, 2016)

Au niveau microscopique (Figure 7), la structure d'une fibre végétale est formée au centre d'une cavité appelée le lumen (espace occupé par le cytoplasme durant la vie de la fibre, assurant le transport de l'eau et des nutriments) et autour de ce lumen une paroi. La paroi de chaque fibre végétale s'organise en plusieurs couches, de l'extérieur de la fibre vers le lumen : la lamelle moyenne, puis la paroi primaire mince et la paroi secondaire. Cette dernière est elle-même organisée en paroi secondaire externe (S1), en paroi secondaire moyenne (S2) et en paroi secondaire interne (S3). Ces couches sont composées de micro-fibrilles, jouant le rôle de renfort (Vidil, 2019), orientées selon un angle propre à chaque couche.

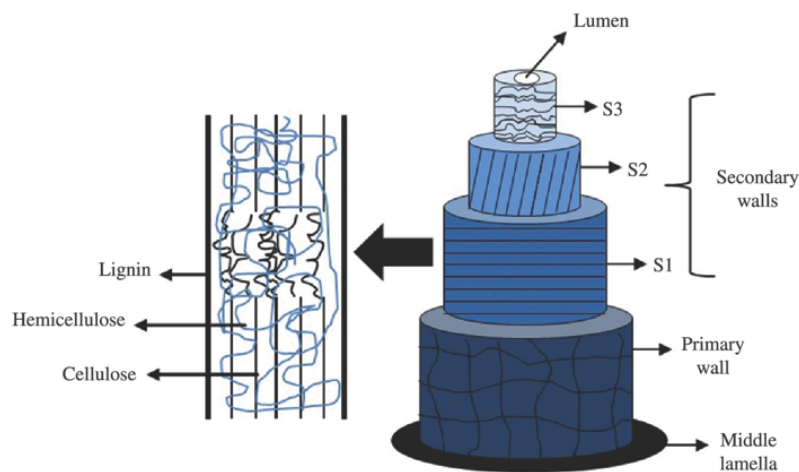


Figure 7 : Représentation schématique de la structure d'une fibre végétale (Fernandes Pereira et al., 2015)

La paroi primaire, initialement formée lors de la croissance des cellules, est un arrangement désordonné de fibrilles de cellulose placées dans une matrice de pectine, hémicellulose, lignine et protéine. Les parois secondaires sont constituées de microfibrilles de cellulose cristalline organisées en spirale, où la couche intermédiaire (S2) détermine les propriétés mécaniques des fibres. Celle-ci est constituée de microfibrilles, dans une conformation hélicoïdale de longues chaînes de cellulose. Les microfibrilles ont un diamètre de 10 à 30 nm et sont disposées dans une région amorphe formée de lignine et d'hémicellulose ; l'ensemble résulte en un groupement de 30 à 100 chaînes cellulosiques. La lamelle moyenne, c'est-à-dire la couche externe de la cellule, est composée principalement de pectine qui sert de ciment entre les fibres.

Les microfibrilles sont parallèles les unes aux autres et forment avec l'axe de la fibre un angle appelé angle microfibrillaire (Figure 8).

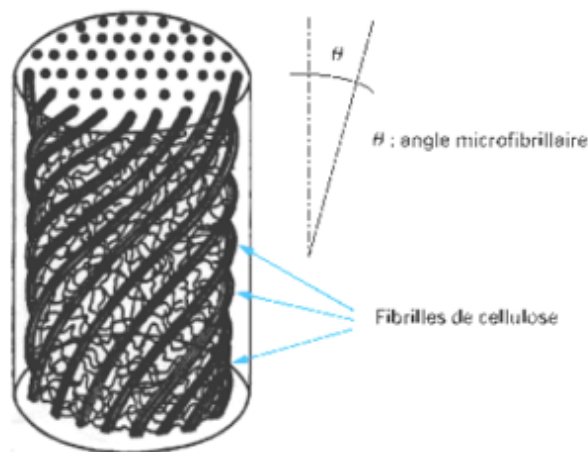


Figure 8 : Schéma de principe de la structure d'une fibre végétale (Baley, 2013).

L'angle microfibrillaire va conditionner les propriétés des fibres au niveau macroscopique. En général, pour des fibres ayant le même pourcentage de cellulose, plus cet angle sera faible, plus la résistance et la rigidité seront élevées, et plus l'angle sera grand, plus l'allongement à la rupture sera important (Magniont, 2010).

1.3- Propriétés physico-mécaniques des fibres végétales

Les travaux de (Bergander and Salmen, 2002) ont montré que les caractéristiques mécaniques élastiques de la cellulose étaient déterminantes pour les propriétés élastiques dans le sens longitudinal des fibres et que dans le cas du module transverse,

l'utilisation de constantes orthotropes pour la lignine et l'hémicellulose donnait une meilleure approche des résultats expérimentaux. Le tableau 2 regroupe une liste non exhaustive des données bibliographiques sur les caractéristiques mécaniques des constituants élémentaires de la fibre.

	Cellulose	Lignine	Hémicellulose
E_l (MPa)	134000	2800	8000
	138000	4000	2000
E_t (MPa)	27200	2000	3500
	27200	1000	800
G (MPa)	4400	1500	1800
	4400	600	1000
ν	0,1	0,3	0,2
	0,1	0,33	0,2
(l/Φ)_{cellulose}	50000	/	/
	50000	/	/

Tableau 2 : Exemples de propriétés élastiques des constituants élémentaires des fibres végétales (Nguyen, 2016).

Ici, E_l : rigidité en traction longitudinale, E_t : rigidité en traction transversale, G : rigidité au cisaillement, ν : coefficient de Poisson et (l/Φ)_{cellulose} : rapport longueur/diamètre des celluloses

Comparativement aux fibres de verre, les fibres végétales représentent de bons candidats comme renforts fibreux de polymères en raison de leurs résistance et rigidité relativement élevées et leur faible densité (Bledzki and Gassan, 1999) (Tableau 3).

La dispersion des caractéristiques des fibres végétales observées dans le tableau 3 est le résultat de plusieurs facteurs incluant (Bledzki and Gassan, 1999; Mohanty et al., 2000; Hughes, 2011) :

- le type de fibres (techniques ou ultimes),
- la variabilité des fibres conditionnée par leur composition chimique, les paramètres structuraux (Tableau 4), les conditions pédo-climatiques de croissance, la position des fibres dans la tige, la maturité des plantes à partir

desquelles les fibres sont extraites. Le facteur de forme est un paramètre important afin de permettre le transfert des efforts entre fibres et matrice dans les matériaux composites à renfort de fibres discontinues (Baley, 2003),

- le degré d'endommagement des fibres fonction de leur procédé d'extraction : industriel ou manuel,
- les paramètres des tests à la traction : longueur de jauge testée, la vitesse de déformation, le nombre d'éprouvettes effectivement testées, la précision de la machine effectuant les tests, la technique de mesure de l'aire transversale des fibres, l'humidité et la température de conditionnement et d'essai des éprouvettes, ...

Fibre	Caractéristiques			
	Masse volumique (g/cm ³)	Déformation à la rupture (%)	Résistance à la traction (MPa)	Module d'Young (GPa)
Coton	1,5-1,6	7,0-8,0	287-800	5,5-12,6
Jute	1,3-1,4	1,2-1,8	393-773	10-30
Lin	1,27-1,55	2,7-3,7	345-1339	50-70
Chanvre	1,48	0,8-1,6	300-690	19-60
Ramie	1,50-1,56	1,2-3,8	400-1000	24-128
Sisal	1,5	2,00-5,12	227,8-1002,3	9,4-26,7
Coir	0,67-1,20	13,7-41,0	107,0-251,9	2,5-6,0
Bambou	1,158	n.d.	73 - 505	10 - 40
Banane	1,031	n.d.	384	20 - 51
Bois de conifères craft	1,5	4,4	1000	40
Verre-E	2,5	2,5-3,4	2000-3500	70-71
Verre-S	2,5	2,8	4570	86
Aramide	1,4	3,3-3,7	3000-3150	63-67
Carbone	1,7	1,4-1,8	4000	230-240
Polypropylène	0,913	-	250	2,0

Tableau 3 : Propriétés mécaniques des principales fibres naturelles comparées aux fibres synthétiques conventionnelles (Pacheco-Torgal and Jalali, 2010 ; Vidil, 2019)

Fibres	Indice de cristallinité (%)	Angle microfibrillaire (°)	Aire de la section transversale (mm ²)	Longueur de la fibre (mm)	Ratio d'aspect (facteur de forme)
Jute		8,0	0,12	2,3	110
Lin		10,0	0,12	20,0	1687
Chanvre		6,2	0,06	23,0	960
Ramie		7,5	0,03	154,0	3500
Sisal	56,6-66,2	20,0	1,10	2,2	100
Coir		45,0	1,20	3,3	35

Tableau 4 : Paramètres structuraux de certaines fibres naturelles (Mukherjee and Satyanarayana, 1986)

2- Contraintes des fibres végétales expliquant la limitation de leur utilisation en tant que renforts de matériaux composites

Il convient de distinguer les vulnérabilités des fibres végétales lorsqu'elles sont impliquées dans les matrices cimentaires (minérales) et dans les matrices polymère (organiques).

2.1- Dans les matrices cimentaires (minérales)

Les principales limites à l'utilisation des fibres végétales sont :

- (1) une grande dispersion de leurs propriétés mécaniques à la traction, comme montré précédemment en regard des applications structurales envisagées avec les matrices cimentaires ;
- (2) leurs propriétés hygroscopiques: en raison des nombreux groupements -OH présents à leur surface, les fibres végétales ont un caractère hydrophile (Rocha Ferreira et al., 2017). Les fibres végétales piègent l'eau entre les microfibrilles du fait de la présence des hémicelluloses. Ce caractère hydrophile est une caractéristique importante à prendre en compte pour les fibres végétales. Il pourra avoir des conséquences sur le comportement des composites cimentaires à l'état frais comme à l'état durci (Page, 2017). Le tableau 5 synthétise les

coefficients d'absorption d'eau des fibres végétales le plus couramment utilisées comme renforts de composites.

Nature des fibres	Absorption (%)
Lin	136 ± 25 %
	152 ± 7 %
Chanvre	158 ± 30 %
Jute	281 %
Sisal	201 %
	200 %
	230 ± 16 %
Coco	146 %
	100 ± 19,5 %
	180 %

Tableau 5 : Coefficients d'absorption d'eau de différentes fibres végétales après 24h d'immersion (Page, 2017)

Ce coefficient d'absorption d'eau est très élevé : la plupart des fibres végétales peuvent absorber une masse d'eau supérieure à leur masse propre.

Dans les matériaux composites à matrice cimentaire, la pénétration de l'eau à travers la fibre augmente le ratio eau/ciment à proximité de l'interface fibre/matrice (Savastano Junior and Agopyan, 1999) ce qui conduit à la création d'une zone poreuse (Figure 9) d'une épaisseur comprise entre 10 et 100 microns (Arsène et al., 2003), appelée zone de transition interfaciale. L'épaisseur de cette zone augmente avec le ratio eau/ciment (Savastano Junior and Agopyan, 1999);

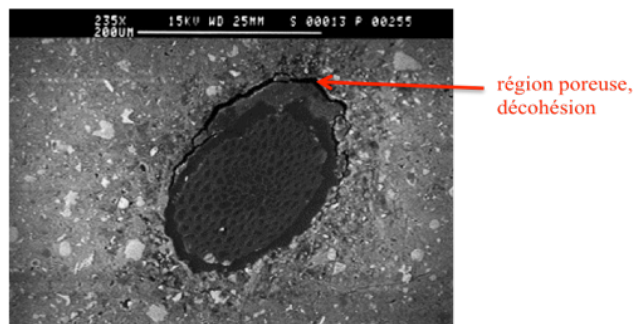


Figure 9 : Cliché d'un composite fibres de coir/ciment obtenu par microscopie électronique à balayage (Agopyan et al., 2005)

- 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. De même, la fixation de la fibre à la matrice sera meilleure avec une fibre ayant une surface rugueuse plutôt qu'avec une fibre ayant une surface lisse (Toledo Filho et al., 2003 ; Rodier, 2014) ;
- 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 (Rodier, 2014) ;
- une grande vulnérabilité aux attaques chimiques. En effet, les fibres végétales ont une faible résistance face à un environnement alcalin (Rodier, 2014). Les microfibrilles de cellulose et les hémicelluloses sont oxydées et fragmentées par les bases 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 bases (Rodier, 2014).

2.2- Dans les matrices organiques

Les fibres végétales ont un caractère hydrophile (en raison de l'hémicellulose) tandis que les matrices organiques sont de nature hydrophobe (Fernandes Pereira et al., 2015). Leur hydrophilie leur permet d'absorber l'humidité, et cette humidité conduit à un gonflement et à la présence de vides à l'interface entraînant une détérioration des propriétés mécaniques et une mauvaise stabilité dimensionnelle du matériau composite (Jacob John and Sabu, 2008 ; Nabi Saheb and Jog, 1999).

En outre, la température de dégradation thermique des fibres végétales (généralement autour de 200°C) est un facteur limitant de leur utilisation dans ce type de matrice car les températures de mise en œuvre de la plupart des matrices organiques sont supérieures à 200°C (Fernandes Pereira et al., 2015). Certains auteurs (Nabi Saheb and Jog, 1999) évoquent également les propriétés d'adhésion entre fibres et matrice et la dispersion non uniforme des fibres végétales dans les matrices thermoplastiques, ce qui

altère l'efficacité des matériaux composites correspondants. Cette faible dispersion est due aux liaisons hydrogène entre les fibres qui agglomèrent les fibres ensemble.

Une autre contrainte à l'utilisation des fibres végétales pour des applications durables est leur faible résistance aux micro-organismes et leur susceptibilité à la pourriture (Jacob John and Sabu, 2008 ; John and Anandjiwala, 2008). D'autres facteurs limitants sont la variabilité de leurs dimensions et de leurs propriétés mécaniques (Jacob John and Thomas, 2008). Ces variabilités s'expliquent par l'influence des conditions (1) culturales de la plante pendant sa croissance (variété de semis, terrain, traitements phytosanitaires, engrais, maturité), (2) climatiques (saison, température, pluviométrie) et les étapes de l'élaboration (séchage, rouissage, teillage, filature, traitements) (Liang, 2012). Par exemple, dans le cas de la fibre de lin, il a été montré qu'une température cumulée plus élevée s'ajoutant à une pluviométrie abondante peut améliorer la performance mécanique du lin (Liang, 2012).

3- Traitements des fibres végétales

L'objectif final des traitements est de renforcer l'interface fibre/matrice afin que le transfert des contraintes soit davantage efficace et d'obtenir un matériau composite efficace et durable. Ces traitements sont appliqués aux fibres végétales avant leur introduction dans la matrice (Bilba and Arsène, 2008 ; Tolêdo Filho et al., 2003 ; Savastano Junior et al., 2001) et contribuent à l'amélioration de leur durabilité au sein de la matrice.

Pour améliorer la durabilité des fibres végétales dans les matrices cimentaires ou polymère, plusieurs traitements chimiques et physiques sont recensés dans la littérature : blanchiment, greffage de monomères, acétylation, délignification, décharge électrique, traitement corona, ... Les traitements de surface des fibres végétales sont appliqués dans le but d'éliminer les constituants amorphes que sont l'hémicellulose et la lignine afin qu'il y ait le plus de cellulose possible et ayant de forts taux de cristallinité. En effet, plus la teneur en cellulose est élevée, plus les propriétés mécaniques et la résistance à la dégradation thermique sont élevées (Fernandes Pereira et al., 2015).

Afin de renforcer l'effet du traitement, certains utilisent des compatibilisants (polymères ayant des groupements fonctionnels greffés sur sa chaîne, ...) ou des agents de couplage

de la famille du silane, du zirconate ou encore du titanate (composés organométalliques tétrafonctionnels) (Nabi Saheb and Jog, 1999).

Les traitements des fibres végétales, que nous avons effectués et dont nous avons déterminé les impacts sur la morphologie et les propriétés des fibres, sont présentés dans le chapitre de livre dont je suis co-auteur (Arsène et al., 2017).

3.1- Les traitements physiques

Les méthodes physiques, telles que les traitements thermiques (pyrolyse, autoclave, ...), le laser, les rayons gamma, les ultra-violet, le traitement plasma, corona, ... modifient principalement les propriétés structurelles et de surface de la fibre et influencent ainsi l'adhésion avec la matrice. Ils influent variablement sur la composition chimique des fibres. L'interface est donc généralement améliorée par une meilleure adhérence mécanique entre la fibre et la matrice (Bledzki et al., 1996; Faruk et al., 2012).

→ Parmi ces traitements, je m'attarderai sur celui de **pyrolyse** ou rétification pour lequel le laboratoire COVACHIM-M2E possède une grande expertise (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) et que j'applique régulièrement. Le principe de la pyrolyse est de chauffer les composés organiques (fibres ou autres) en l'absence d'oxygène pour éviter que ne se produisent oxydation et/ou combustion. Son action sur la surface de la fibre végétale a pour effet la modification de sa structure et la dégradation de certains de ses constituants botaniques en fonction de la température : la cellulose se décompose rapidement à des températures aux alentours de 350°C, les autres composés lignocellulosiques (lignines, pectines, hémicelluloses, matières extractibles) se dépolymérisent partiellement ou complètement à des températures inférieures (Martins and Joekes, 2003; Sedan, 2007; Yang et al., 2007).

Bilba et al. (Bilba and Arsène, 2008) ont étudié l'impact de la pyrolyse (200°C, 2h) sur des fibres de bagasse. Les fibres pyrolysées présentaient une teneur moindre en hémicelluloses et en matières extractibles à l'origine d'une augmentation de leur porosité de 6%. Si les dimensions des fibres n'ont pas été modifiées, leurs surfaces sont devenues plus rugueuses présumant d'augmenter l'accrochage mécanique au niveau de

l'interface entre les fibres et la matrice. Des résultats similaires ont été trouvés par Bilba et al. (Bilba et al., 2004) pour des fibres de dictame pyrolysées.

Ces auteurs (Bilba et al., 1996) ont montré que les fibres de bagasse pyrolysées à 200 °C sont moins hygroscopiques que les fibres brutes. 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). Ce constat a été confirmé par les travaux de Rodier (Rodier, 2014) où, en outre, a été observée la diminution de l'intensité de la bande caractéristique du groupement -OH obtenue pour les fibres pyrolysées.

Selon d'autres auteurs (Dabi Saheb and Jog, 1999), les parois cellulaires des fibres lignocellulosiques soumises à la pyrolyse sont entourées d'une couche carbonisée les protégeant de dégradations thermiques ultérieures et augmentant ainsi leur stabilité thermique.

D'autres études (Bilba et al., 2007) montrent que la décomposition de fibres de gaines de cocotiers était plus importante que celle des fibres issues de pseudo-troncs de bananier suite à une pyrolyse à 300°C. Contrairement aux observations citées précédemment dans la littérature, ce phénomène, selon les auteurs, pourrait s'expliquer par une plus grande teneur en lignines des fibres de cocotiers, les lignines se dégradant à une température aux alentours de 250°C. De surcroît, après la pyrolyse, les surfaces des fibres sont devenues plus rugueuses (Figure 10) et le diamètre des parois a diminué suite à la perte de matières végétales et leur transformation en charbon.

Sur le plan mécanique, (Arsène et al., 2007) suggèrent que la résistance de fibres végétales (bagasse) pyrolysées peut être augmentée par un facteur compris entre 3 et 5.

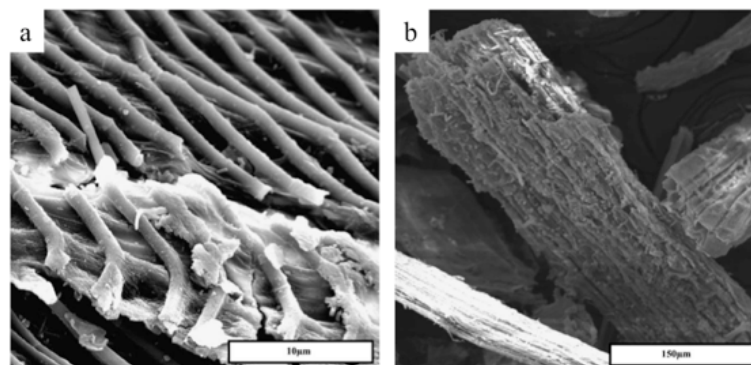


Figure 10 : Images MEB de la paroi de fibres brutes (a) et pyrolysées (b) de pseudo-troncs de bananier (Bilba et al., 2007)

→ Le stage de Master 2 de Maïté Nuissier que j'ai encadré à 33% en 2015 a été l'occasion au laboratoire d'expérimenter le traitement d'hornification en l'appliquant aux fibres de coir de cocotier.

L'**hornification** est un terme qui désigne le rétrécissement et le changement de la structure des polymères présents dans les fibres lignocellulosiques après avoir éliminé l'eau par séchage (Claramunt et al., 2011; Fernandes Diniz et al., 2004). Elle procure une stabilité dimensionnelle et une diminution du coefficient d'absorption en eau qui devraient limiter la minéralisation des fibres dans le composite (Claramunt et al., 2010). Cet effet est irréversible et se manifeste lorsque les fibres subissent des cycles de mouillage - séchage. Un nombre élevé de cycles augmente la température de dégradation des pulpes surtout pour celles qui présentent un taux élevé de lignine (Ardanuy et al., 2015; Claramunt et al., 2011).

Ces derniers auteurs (Claramunt et al., 2011) ont effectué des cycles qui se composent d'un séchage à 60 °C pendant 7 heures, d'une immersion dans l'eau pendant la nuit (\approx 12 heures), d'une désintégration à 30 000 tours/min et d'une filtration au tamis d'ouverture 160 μ m. Ils ont montré que l'hornification des fibres améliore les propriétés mécaniques du composite.

3.2- Les traitements chimiques

Les fibres végétales se composent majoritairement de groupements hydroxyle, par conséquent, elles se prêtent bien à une modification chimique. Des modifications chimiques peuvent activer ces groupements hydroxyle ou introduire de nouveaux groupements qui peuvent effectivement conduire à la formation de liaisons chimiques avec la matrice (Li et al., 2007).

Les traitements chimiques permettent de nettoyer la surface de la fibre, de modifier la chimie de la surface, d'abaisser l'humidité et d'augmenter sa rugosité en vue d'améliorer les propriétés d'interface fibre/matrice (Malha, 2013).

Plusieurs procédés peuvent être envisagés : l'imprégnation, le couplage, le greffage, l'acétylation, la benzylation, l'estérification, l'étherification, ... (Bledzki and Gassan, 1999; Li et al., 2007; John and Anandjiwala, 2008; Pandey et al., 2010; Dittenber and GangaRao, 2012). Les traitements alcalins et ceux avec agents de couplage sont les

principales méthodes chimiques de modification de la surface des substrats celluloses décrites dans la littérature.

→ Seul le traitement alcalin sera abordé dans ce qui suit dans la mesure où c'est ce type de traitement chimique que j'ai mis en œuvre.

Le **traitement alcalin** ou **mercerisage** est l'un des traitements chimiques les plus pratiqués avec les fibres naturelles lorsqu'elles sont utilisées pour renforcer les composites à matrices cimentaire ou polymère (Li et al., 2007; Faruk et al., 2012, Machaka et al., 2014).

La définition standard du mercerisage proposée par la norme (ASTM D1965, 1998) est la suivante : procédé qui consiste à soumettre une fibre végétale à une interaction avec une solution aqueuse concentrée d'une base forte, dans le but de provoquer un gonflement important de la fibre résultant en des changements dans sa structure fine, sa dimension, sa morphologie et ses propriétés mécaniques (Aboul-Fadl *et al.*, 1985; Bledzki and Gassan, 1999, Machaka et al., 2014, Hashim et al., 2017).

Après un traitement alcalin, de nombreux groupes -OH sont présents sur la surface des fibres facilitant ainsi leur traitement avec d'autres constituants chimiques, comme les agents de couplage, ce qui leur permettra par la suite de mieux adhérer à la matrice (Bogoeva-Gaceva et al., 2007; Dittenber and GangaRao, 2012).

Plus précisément, la modification significative apportée par un traitement alcalin est l'élimination de liaisons hydrogène de la structure du réseau conduisant ainsi à l'élaboration d'une topographie de surface plus rugueuse des fibres (Li et al., 2007; John and Anandjiwala, 2008; Faruk et al., 2012), qui se traduit par une meilleure adhérence à l'interface fibre/matrice et donc à une augmentation des propriétés mécaniques des composites (Bogoeva-Gaceva et al., 2007). Le traitement alcalin, (1) permet l'élimination des cires, des graisses, partiellement des lignines, des pectines et des hémicelluloses présentes sur la surface externe de la paroi cellulaire des fibres, (2) dépolymérise la cellulose et (3) expose les cristallites augmentant ainsi le nombre de sites réactifs possibles et permettant un meilleur mouillage des fibres (Mohanty et al., 2001; Misra et al., 2002, Onésippe et al., 2010) par la matrice.

L'élimination de ces composants affecte la résistance à la traction des fibres (Arsène et al., 2017). En effet, leur extraction rend la région interfibrillaire moins dense et moins

rigide, ce qui permet aux fibrilles de se réorganiser dans le sens de la traction. Lorsque les fibres sont étirées, de tels arrangements entre les fibrilles permettraient un meilleur partage de la charge et se traduirait donc par une contrainte plus élevée dans la fibre (Bledzki and Gassan, 1999).

De surcroît, le traitement alcalin conduit à la fibrillation de faisceaux de fibres réduisant ainsi le diamètre des fibres et augmentant leur facteur de forme (Mohanty et al., 2001; Misra et al., 2002). Cette augmentation de facteur de forme améliore les propriétés mécaniques des fibres végétales et permettrait donc l'obtention d'un matériau composite aux performances mécaniques (notamment la résistance à la flexion) notables (ACI Committee, 1996).

L'effet d'un alcalin sur la fibre de cellulose est une réaction de gonflement, durant laquelle la structure cristalline naturelle de la cellulose relaxe (Figure 11) : la cellulose native (telle qu'elle existe dans la nature) possède un réseau cristallin de cellulose-I, qui peut être transformé en différentes formes polymorphes par des traitements chimiques ou thermiques (John and Anandjiwala, 2008).

Le type d'alcalin (KOH, LiOH, NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) et sa concentration influent sur le degré de gonflement, et donc le degré de transformation du réseau en cellulose-II (Fengel and Wegener, 1983).

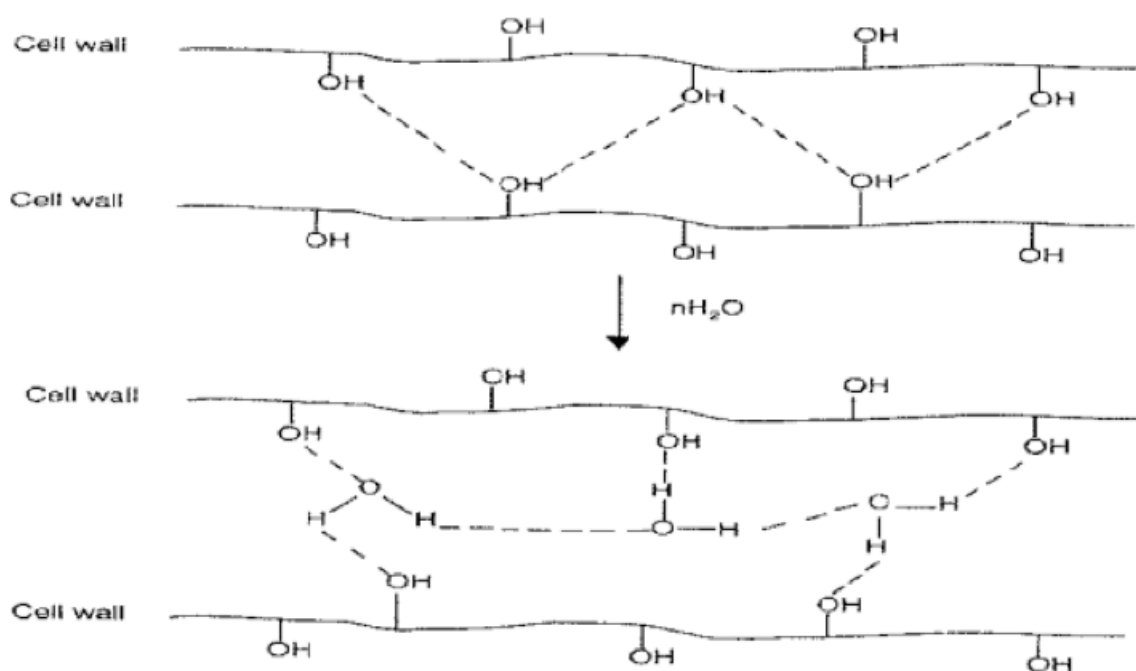


Figure 11 : Processus de gonflement de la cellulose (Hashim et al., 2012)

3.3- Les traitements enzymatiques

Ce type de traitement a été initié lors de la thèse de Lisa Vidil, que j'ai co-encadrée à 33%.

Les traitements enzymatiques sont considérés comme une alternative prometteuse pour la modification de la surface des fibres naturelles (Faruk et al., 2012). En effet, ce type de traitement biologique :

- s'inscrit dans une démarche respectueuse de l'environnement et de la santé, les enzymes étant des protéines donc totalement biodégradables et non-toxiques,
- se montre efficace sur l'extraction des composés non-cellulosiques de par la spécificité d'action des enzymes.

D'autres avantages de la technologie enzymatique ont été relevés (Aehle, 2006) incluant la réduction du coût des traitements, les économies d'eau, d'énergie et l'amélioration de la qualité du produit traité. Toutefois, la réticence des industriels à utiliser ce type de traitements comparativement aux traitements chimiques et physiques est leur longue durée d'action (Isroi et al., 2011).

Synthétisées par les organismes vivants, les enzymes constituent des biocatalyseurs capables d'augmenter la vitesse des réactions chimiques, sans en modifier le résultat (Vidil, 2019). A la fin de la réaction, leur structure demeure inchangée. Elles agissent sur une cible spécifique appelé substrat dont la nature donnera le nom à la famille des enzymes. Ainsi, à titre d'exemples, les cellulases décomposent la cellulose, les hémicellulases agissent sur les hémicelluloses, les ligninases altèrent les lignines et les pectinases, les pectines. Leur activité nécessite des conditions optimales de pH et de température (Champe et al., 2005; Moussard, 2006).

Les applications de l'enzymologie visent l'amélioration des propriétés de surface des fibres végétales par l'extraction plus ou moins partielle des substances amorphes (pectines, lignines, hémicelluloses) présentes dans leurs parois.

En vue de l'amélioration de l'interface fibres végétales/matrice, les enzymes pectinolytiques sont principalement utilisées pour le traitement des fibres libériennes telles que le lin ou le chanvre. Ces dernières utilisées généralement sous la forme de

fibres techniques se présentent sous la forme d'un faisceau de fibres ultimes reliées entre elles par une lamelle moyenne formée essentiellement de pectines. Avant leur incorporation dans les polymères, leur traitement avec des pectinases assure la séparation des paquets de fibres en fibres élémentaires à l'origine d'une augmentation de l'aire disponible entre les fibres et la matrice. En outre, ce procédé permet la pleine exploitation des propriétés mécaniques intrinsèques des fibres ultimes ainsi que l'accroissement de leur facteur de forme favorable à l'augmentation des caractéristiques mécaniques des composites résultants (Stuart et al., 2006; Pietak et al., 2007; Korte and Staiger, 2008).

1.B- La matrice minérale

La thématique CFV, dans laquelle j'évolue, utilise principalement le ciment comme matrice des matériaux composites élaborés et caractérisés pour les domaines de la construction et de l'habitat.

La population mondiale ne cesse de croître et son niveau de vie augmente. Il en résulte une augmentation constante de la consommation mondiale d'énergie, des émissions de CO₂ et de la production de déchets (Haik et al., 2020). Le secteur du bâtiment dans les pays industrialisés en est partiellement responsable, représentant environ 40% de la consommation totale d'énergie et des émissions de CO₂ (Haik et al., 2020). Ces 40% incluent uniquement le carbone opérationnel (CO) et l'énergie opérationnelle (EO), qui sont le carbone et l'énergie nécessaires à la phase d'utilisation du bâtiment, y compris la climatisation, le chauffage, la ventilation, etc. Cependant, ces valeurs s'élèvent à environ 50 % en prenant également en compte le carbone incorporé (CI) et l'énergie incorporée (EI), qui sont le carbone et l'énergie nécessaires à la phase de pré-utilisation du bâtiment, y compris la production des matériaux, leur transport, ainsi que la phase de construction elle-même (Haik et al., 2020). Ainsi, il est essentiel de trouver des solutions pour réduire ces niveaux élevés d'énergie et de carbone nécessaires au secteur du bâtiment, afin de le rendre plus durable et de réduire son impact environnemental. Le béton, ainsi que d'autres matériaux à base de ciment, est de loin le matériau le plus répandu dans le secteur du bâtiment, avec une production annuelle mondiale de 10 milliards de tonnes, qui sont utilisées pour de nombreuses applications différentes, structurelles et non structurelles (Haik et al., 2020). Néanmoins, les matériaux à base de ciment sont largement perçus comme non durables car le ciment possède une énergie incorporée élevée car sa production implique l'utilisation d'un four fonctionnant à 1450 °C. De plus, le carbone incorporé au ciment est également très élevée puisque la production de chaque tonne émet près d'une tonne de CO₂ dans l'atmosphère (Haik et al., 2020). En outre, pour garantir de faibles niveaux de carbone opérationnel et d'énergie opérationnelle dans le bâtiment, des matériaux isolants sont nécessaires, qui dans de nombreux cas possèdent également des niveaux élevés de carbone incorporé et d'énergie incorporée, souvent non compensés par les économies de carbone

opérationnel et d'énergie opérationnelle qu'ils réalisent pendant le cycle de vie du bâtiment (Haik et al., 2020).

Ce sont pour ces raisons que nous substituons partiellement la matrice cimentaire par divers additifs généralement issus de nos ressources (végétales, minérales) locales et ajoutons des fibres végétales.

Dans nos études, l'échantillon zéro (référence) est très souvent constitué de ciment seul (ciment Portland, CEM I ou CEM II) et nous étudions l'influence de l'ajout de diverses teneurs de renfort, d'agréats et autres additifs minéraux. Il est donc essentiel de connaître et comprendre le comportement du ciment seul afin de mieux comparer et évaluer les impacts des renforts et autres additifs.

1- Le ciment à l'état frais et à l'état durci

1.1- Généralités

Selon la norme (Norme NF EN 197-1, 2001), le ciment est un liant hydraulique c'est-à-dire qu'il durcit en présence d'eau. Cette hydratation transforme la poudre de ciment anhydre de départ en une pâte plus ou moins fluide qui durcit en un solide pratiquement insoluble dans l'eau. Il est composé essentiellement de silicates et d'aluminates de calcium résultants de la combinaison de la chaux (CaO) et de la silice (SiO₂), de l'alumine (Al₂O₃) et de l'oxyde de fer (Fe₂O₃) provenant du calcaire et de l'argile extraits de carrières, qui ont servi à l'obtention de la poudre de ciment anhydre après cuisson à haute température.

1.1.1- 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 (CO₂), 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 (laitiers granulés de haut-fourneau, fumées de silice, pouzzolanes naturelles, cendres volantes, calcaire, ...) modifient les propriétés physico-chimiques du ciment telles que la perméabilité à l'eau, la résistance aux chlorures et sulfates.

1.1.2- Composition chimique finale du ciment et désignation

Lors de la fabrication du ciment, les oxydes se combinent pour former des silicates et aluminates hydrauliques. La phase anhydre du clinker présent dans le ciment Portland est essentiellement composée des phases suivantes qui ont différentes teneurs massiques (Tableau 6):

- le silicate tricalcique : $(3\text{CaO}.\text{SiO}_2)$ ou C_3S en notation cimentaire,
- le silicate bicalcique : $(2\text{CaO}.\text{SiO}_2)$ ou C_2S en notation cimentaire ; selon la température il existe différentes variétés allotropiques dont la forme la plus fréquente dans le ciment est la monoclinique $\beta\text{-C}_2\text{S}$,
- l'aluminate tricalcique : $(3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3)$ ou C_3A en notation cimentaire,
- l'alumino-ferrite tétracalcique : $(4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ou C_4AF en notation cimentaire

avec $\text{C} = \text{CaO}$, $\text{S} = \text{SiO}_2$, $\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{F} = \text{Fe}_2\text{O}_3$.

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

Tableau 6 : Composition chimique des ciments Portland (Taylor, 1997)

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.

La composition et la dénomination finale des ciments doivent être conformes aux exigences de la norme (Norme NF EN 197-1, 2001). Vingt-sept ciments y sont répertoriés et regroupés sous cinq types principaux dont les teneurs en clinker et en additifs varient:

- ciment Portland CEM I,

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

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 (A= 35 à 64% en poids ; B = 20 à 34% en poids ; C = 5 à 19% en poids) et les constituants présents dans le ciment,
- 32,5R, représentant la classe de résistance à la compression (Tableau 7).

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

Tableau 7 : Classes de résistance à la compression des ciments courants (Norme NF EN 197-1, 2001)

1.1.3- Les adjuvants

La norme (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 (résistances mécaniques, ouvrabilité, accélération ou retard de prise, ...) à l'état frais ou durci. Il est incorporé en faibles teneurs, n'excédant pas 5% en masse de ciment. Nous pouvons citer comme exemples d'adjuvants les plastifiants et

superplastifiants, les accélérateurs/retardateurs de prise, ... (Norme NF EN 934-2, 2009).

1.2- Hydratation du liant hydraulique et structure de la matrice cimentaire

1.2.1- Phénomène d'hydratation

L'hydratation, qui se déroule en trois étapes, 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).

1.2.1.1- Hydratation des phases anhydres du clinker

Lors de l'hydratation, les phases du clinker anhydre passent en solution dans la phase aqueuse en libérant des ions. On trouve dans la solution aqueuse principalement des ions calcium Ca^{2+} et des ions silicates $\text{SiO}_4\text{H}_2^{2-}$, $\text{SiO}_4\text{H}^{3-}$ et $\text{SiO}_7\text{H}_4^{2-}$.

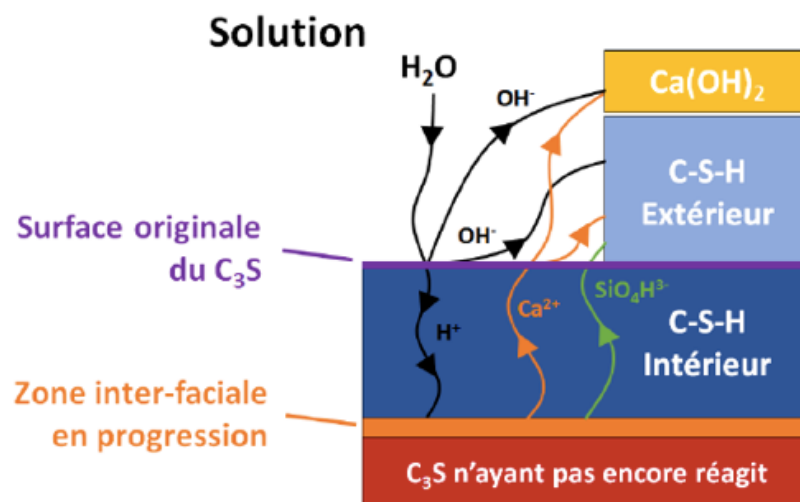


Figure 12 : Représentation schématique proposée par Taylor de la réaction du C_3S avec l'eau (Bordy, 2016).

Les **silicates bicalciques (C₂S)** et **tricalciques (C₃S)** 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(SiO₄)_y(H₂O)_z, ou C-S-H**, selon les réactions simplifiées suivantes (Tennis et al., 2000 ; Bordy, 2017) :



avec H = H₂O, C = CaO, S = SiO₂

Les hydratations des C₃S et C₂S sont les plus rapides.

Le gel microcristallin formé par la **portlandite CH** et les **silicates de calcium hydratés C-S-H** 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 :



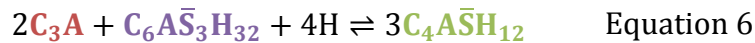
avec H = H₂O, C = CaO, A = Al₂O₃

Mais du fait d'un phénomène de prise rapide lors de l'hydratation, les cimentiers rajoutent au ciment du **gypse (CaSO₄.2H₂O)** ce qui retardera ce phénomène de prise rapide (ralentissement de la vitesse de la réaction décrite par l'équation 3). En présence de **gypse**, les **C₃A** et les **C₄AF** produisent des **trisulfoaluminates de calcium hydratés (AF_t) ou ettringites** primaires selon les réactions simplifiées suivantes :



avec H = H₂O, C = CaO, A = Al₂O₃, $\bar{\text{S}}$ = SO₃

A la fin de la réaction du **gypse**, l'**ettringite** va se dissoudre et réagir avec les **C₃A** et les **C₄AF** pour former alors du **monosulfoaluminate de calcium hydraté (nommé AFm) (Ca₄Al₂O₆.SO₄.12H₂O)** et de la **portlandite** :



avec H = H₂O, C = CaO, A = Al₂O₃, \bar{S} = SO₃

Lorsque toute l'**ettringite** est consommée, l'hydratation des **C₃A** se poursuit pour former des **aluminates de calcium hydratés (Ca₄Al₂O₇.13H₂O)** :



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



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).

1.2.1.2- 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. Celle proposée dans la norme (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 13) :

- I. les réactions initiales,
- II. la période dormante,
- III. la période d'accélération,

IV. la période de ralentissement,

V. la période lente.

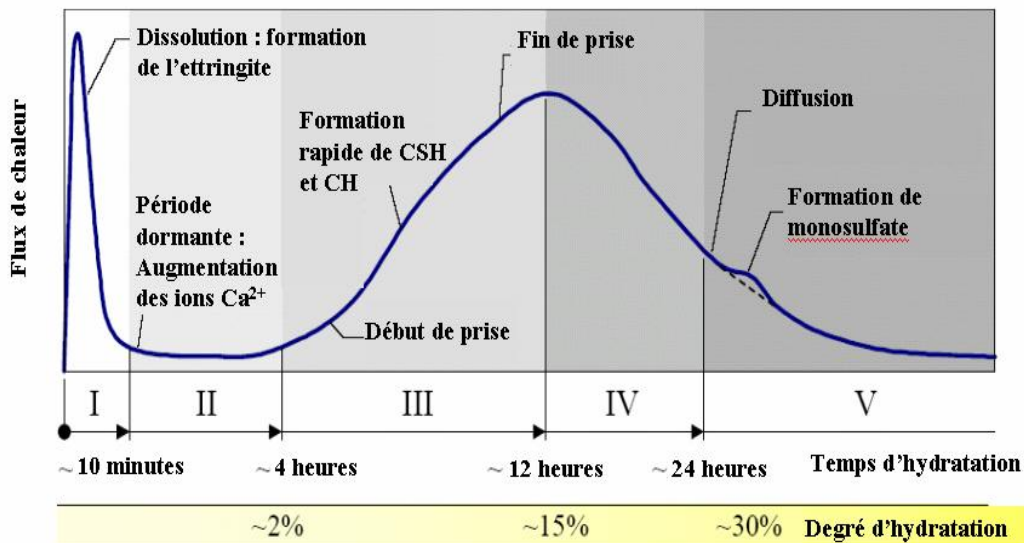


Figure 13 : Flux de chaleur dégagée par un ciment Portland lors de son hydratation (Gartner et al., 2002)

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. Bensted (Bensted, 1980) a attribué ce pic de chaleur à la réhydratation du sulfate de calcium hémihydraté ($CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$) pour former du sulfate de calcium dihydraté ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). 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.

1.2.2- 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 14).

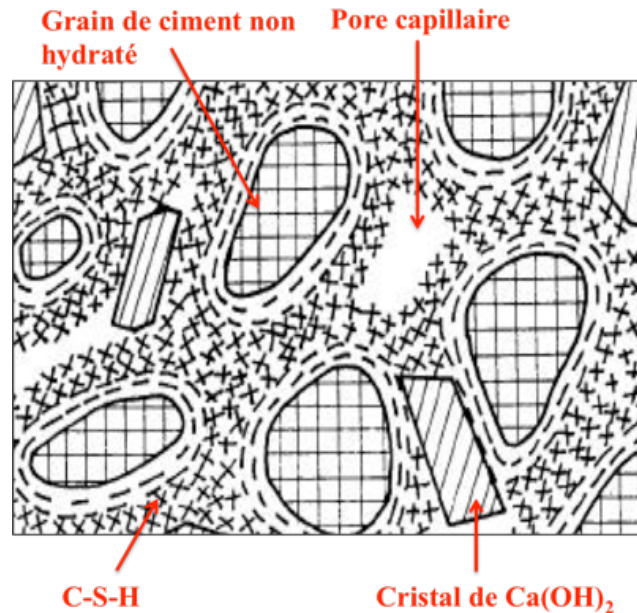


Figure 14 : Représentation schématique de la matrice cimentaire hydratée selon (Pigeon, 1981)

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.

1.2.2.1- Portlandite

Lors de son hydratation, le ciment produit de la portlandite (Ca(OH)_2) (Figure 15) qui cristallise en formant des plaquettes ou amas de formes hexagonales (Souchu, 2014).

La portlandite a une densité de 2,25, elle est soluble dans l'eau jusqu'à 1,5 g/L à 20 °C (22 mmol/L) (Ratiarisoa, 2018). Elle présente un pH basique (>12) qui confère l'alcalinité de la solution interstitielle. Elle occupe 20 à 25 % du volume de la pâte hydratée. Sa lixiviation entraîne une augmentation de la porosité dans les ouvrages (Ratiarisoa, 2018).

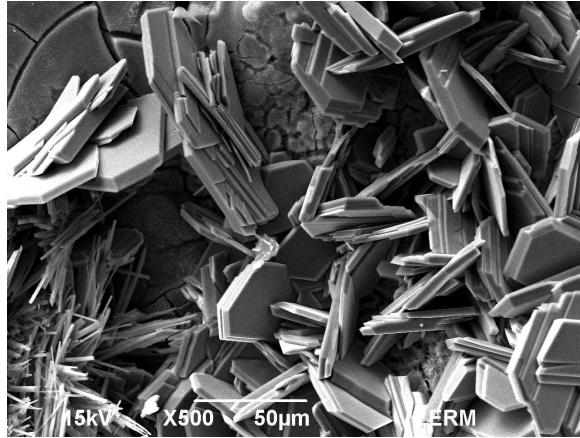


Figure 15: Observation au MEB de la portlandite (Souchu, 2014)

1.2.2.2- C-S-H

Les silicates de calcium hydratés sont les deuxièmes produits de l'hydratation des C_3S et β - C_2S . 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, Escadeillas, 2010).

Le principal inconvénient des C-S-H, dans la compréhension des réactions d'hydratation, est que leurs stoechiométries dépendent de plusieurs facteurs tels que la composition chimique du ciment, la quantité d'eau, la température, l'âge, ... (Bordy, 2016). Ils sont constitués d'atomes de calcium Ca, de silicium Si, d'oxygène O et de molécules d'eau H_2O . Deux rapports permettent de différencier les différentes formes de C-S-H : le rapport Ca/Si et le rapport H_2O/Si respectivement notés « a » et « b ». On a donc la stoechiométrie $(CaO)_a.SiO_2.(H_2O)_b$ ou en notation cimentaire C_aSH_b . (Bordy, 2016). Ainsi, il existe trois phases distinctes de C-S-H en fonction du rapport Ca/Si noté C/S :

- C-S-H α : $0,66 < C/S < 1$ formée dans une concentration de $[Ca^{2+}]$ inférieure à 2 mmol/L ;
- C-S-H β : $1 < C/S < 1,5$ formée dans une concentration de $[Ca^{2+}]$ entre 2 et 22 mmol/L
- C-S-H γ : $C/S = 1,7$, formée dans une concentration de $[Ca^{2+}]$ supérieure à 22 mmol/L.

La présence de portlandite solide à 25°C dans les matériaux cimentaires est due à une concentration en $[Ca^{2+}]$ supérieure à 22 mmol/L. C'est donc principalement la phase γ

des C-S-H qui est présente dans une pâte de ciment d'où le rapport C/S de 1,7 utilisé dans les équations 1 et 2 ($C_{1,7}SH_b$) (Taylor, 1990 ; Young et al., 1987 ; Bordy, 2016).

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).

La plupart des modèles de la littérature s'accordent à dire que la nanostructure des C-S-H se rapproche de celle de la 1,4 nm tobermorite (Figure 16).

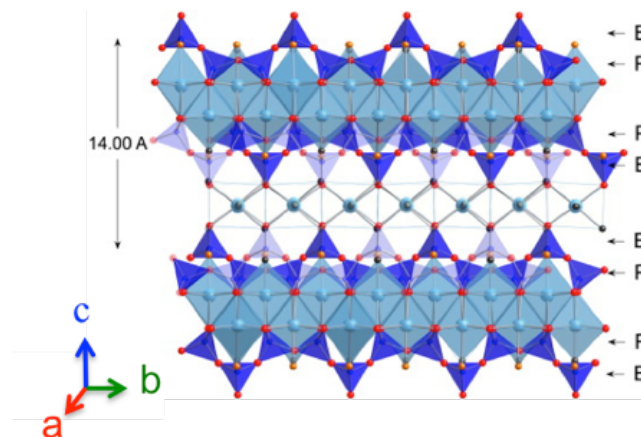


Figure 16 : Diagramme schématisique de la 1,4 nm tobermorite (P = silicates jumelés, B = silicates pontés) (Bonaccorsi et al., 2005)

1.2.2.3- Rôle de l'eau dans la matrice cimentaire

On distingue deux types d'eau dans la matrice cimentaire (Rodier, 2014) :

- (1) 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) ;
- (2) l'eau non évaporable, présente dans la matrice cimentaire après dessiccation. Elle comprend l'eau adsorbée fortement liée, l'eau interfeuillet et l'eau chimiquement liée.

1.2.2.4- Influence de la valeur du rapport eau/ciment sur l'hydratation

L'eau est un élément essentiel à l'hydratation et au développement de la résistance à la compression (Hover, 2011). Pendant l'hydratation, la surface de la phase solide croît et une partie de l'eau libre est adsorbée à sa surface. Si il n'y a ni apport ou départ d'eau, les réactions d'hydratation consomment une grande part de la quantité d'eau, ce qui implique une diminution de l'humidité relative de la pâte. Ce phénomène est connu sous le nom d'autodessiccation. Celle-ci ralentit l'hydratation dans la mesure où le gel C-S-H ne se forme qu'en présence d'eau (Souchu, 2014).

La masse d'eau chimiquement liée dans les hydrates lors de l'hydratation étant difficile à déterminer, l'eau non évaporable est prise en compte : elle correspond à 23% de la masse de ciment anhydre (Souchu, 2014). Afin de réaliser l'hydratation complète d'un ciment, il est nécessaire d'utiliser un rapport eau/ciment minimal de 0,42 ; la porosité capillaire apparaît lors de l'évaporation de l'eau en excès pour des ratios supérieurs à 0,42 (Powers, 1960). Par conséquent, la résistance mécanique est inversement proportionnelle à la valeur du rapport eau/ciment.

1.2.3- 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 de pores :

- les pores capillaires ($0,01 \mu\text{m} < \text{diamètre} < 5 \mu\text{m}$), 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 (effet similaire, par ailleurs, lorsque les paramètres d'humidité et de température ne sont pas contrôlés lors du vieillissement) (Richardson, 2002) ;
- les pores des C-S-H ($0,001 \mu\text{m} < \text{diamètre} < 0,008 \mu\text{m}$), qui 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.

Pour une pâte de ciment, un mortier ou un béton, cette porosité augmente avec le rapport eau/liant de la matrice par suite de l'augmentation de la porosité capillaire (Hilaire, 2014).

2 – Les liants composés à base de ciment

La substitution partielle de ciment par un matériau pouzzolanique permet d'améliorer les propriétés mécaniques, chimiques et physiques du matériau durci (Bouzoubaâ et al., 2000; Chulsip et al., 2009 ;Pekmezci and Akyuz, 2014; Turanli et al., 2005 ; Zhang et al., 1996). C'est ce ciment substitué que nous avons choisi d'appeler liant composé.

Elaborer un liant composé est la deuxième stratégie que nous avons adoptée au laboratoire afin d'améliorer la compatibilité entre la matrice et les fibres végétales, la première stratégie étant les traitements des fibres. L'approche optimale nécessite un compromis entre la durabilité, la viabilité économique et la facilité de mise en œuvre (Ruano et al., 2020). En outre, substituer une partie du ciment par un matériau pouzzolanique permet de diminuer la quantité de CO₂ produite et donc d'élaborer un matériau à impact moins négatif sur l'environnement.

Selon Ratiarisoa (Ratiarisoa, 2018), « les pouzzolanes sont des matériaux siliceux ou silico-alumineux, qui ne possèdent pas eux-mêmes de propriétés liantes mais qui, sous forme finement divisée et en présence d'humidité, réagissent chimiquement avec l'hydroxyde de calcium à température ordinaire pour former des composés possédant des propriétés liantes. »

L'influence de l'ajout de matériaux pouzzolaniques sur les propriétés mécaniques, physiques et thermiques ainsi que la chaleur dégagée lors de l'hydratation du liant composé seront étudiées dans cette partie.

2.1- Qu'est-ce-que la réaction pouzzolanique ?

La portlandite, produite lors de l'hydratation du ciment réagira, avec les matériaux pouzzolaniques pour former des hydrates plus stables (silicates et silico-aluminates de

calcium hydratés) améliorant ainsi les propriétés mécaniques du liant (Frias et al., 2000).

C'est la réaction pouzzolanique : les matériaux pouzzolaniques se dissolvent lentement dans le liquide interstitiel, réagissent avec la portlandite en solution pour former des hydrates stables et aux propriétés liantes selon la réaction (Ratiarisoa, 2018) :



Cette réaction induit un accroissement des résistances mécaniques et génère la structure poreuse du matériau durci (Ratiarisoa, 2018).

Lors de la réaction pouzzolanique, les hydrates formés sont : le **silicate de calcium hydraté (C-S-H)**, les hémicarboaluminates et monocarboaluminates de calcium hydratés (MC* et HC*), la **gehlénite hydratée ou stratlingite (C₂ASH₈)**, le **C₄AH₁₃ et l'hydrogrenat (C₃AH₆)** (James and Suba Rao, 1986 ; de Silva and Gasser, 1993 ; Magniont, 2010 ; Moropoulou et al., 2004 ; Souza et al., 2012 ; Ubbriaco et al., 1998). Par conséquent la présence de ces hydrates est une preuve de la réaction pouzzolanique.

A l'effet pouzzolanique s'additionne un effet filler lié à la présence de petites particules inertes de très faible diamètre occupant les espaces inter-granulaires (Lawrence et al., 2003).

Effet filler (effet de charge)

Les matériaux pouzzolaniques sont des matériaux finement broyés avec une surface spécifique qui peut dépasser 30 000 m²/kg (fumée de silice). Leur incorporation dans la pâte de ciment permet de densifier la matrice et de diminuer sa porosité améliorant ainsi sa résistance à la compression (Poon et al., 2001). A titre d'exemple, ces mêmes auteurs ont montré qu'une substitution de 20 % en masse du ciment par du métakaolin réduit la porosité de la matrice pure de 34 % et augmente sa résistance à la compression de 11 %.

Il existe une teneur optimale en filler variable selon la nature du matériau pouzzolanique qui permet d'atteindre des performances mécaniques maximales (Zhang et al., 1996).

En outre, Zhang et al. (Zhang et al., 1996) distinguent deux types d'eau lors de la préparation d'une pâte de ciment. Le premier type ne participe pas à la fluidité du matériau mais contribue à l'occupation des pores inter-particulaires, tandis que, le deuxième sert à envelopper la couche superficielle des particules et assure la fluidité de la pâte. Ainsi, plus la surface spécifique du mélange sera élevée, plus la pâte sera fluide ce qui facilitera sa mise en œuvre.

Les matériaux pouzzolaniques fins, c'est à dire de taille inférieure à celles des particules du ciment, rempliront les pores situés entre les particules de ciment, entraînant une diminution de l'eau de remplissage et une augmentation de la surface spécifique du matériau final (Zhang et al., 1996). Ces matériaux pouzzolaniques peuvent aussi servir de sites de nucléation des hydrates et accélérer l'hydratation de la matrice (Barnes et al., 1978 ; Cordeiro et al., 2009 ; Lawrence et al., 2003).

2.2- Influence de l'ajout de matériaux pouzzolaniques sur les propriétés mécaniques du ciment

Bouzoubaâ et al. (Bouzoubaâ et al., 2000) ont effectué des mélanges de cendres volantes et de ciment, ils ont remarqué que la résistance à la compression du matériau augmente avec le temps de broyage des constituants du liant. Les auteurs expliquent cette amélioration par la diminution de la taille des pores et de la porosité.

Plusieurs auteurs ont montré qu'il existe une teneur de substitution optimale du ciment (CEM I) par les matériaux pouzzolaniques (Akram et al., 2009 ; Ali et al., 2011 ; Ruzkon and Chindaprasirt, 2012 ; Singh et al., 2000 ; Srinivasan and Sathiya, 2010). Les chercheurs (Pekmezci and Akyuz, 2014) ont estimé que le ratio massique optimal pouzzolane/ciment doit être de l'ordre de 0,28 afin d'atteindre une résistance à la compression maximale.

L'augmentation du taux de substitution du ciment par la pouzzolane diminuera la proportion de ciment hydraté et par la suite les propriétés mécaniques de la pâte, c'est l'effet de dilution (Turanli et al., 2005).

L'addition de matériaux pouzzolaniques présentant une surface spécifique plus élevée que celle du ciment (de l'ordre de 4 fois la surface spécifique du ciment) diminue la quantité d'eau inter-particulaire tandis qu'elle augmente celle de la couche superficielle (Zhang et al., 1996). Dans ce cas de figure, le surplus d'eau n'est pas nécessaire pour le malaxage de la pâte. Par contre, si l'addition utilisée a une surface spécifique très élevée (40 à 75 fois la surface spécifique du ciment, comme la fumée de silice), la demande en eau est plus importante (Zhang et al., 1996). Dans ce cas, l'utilisation d'un superplastifiant est préconisée pour faciliter la mise en œuvre en améliorant la fluidité de la pâte.

Ainsi, pour améliorer les propriétés mécaniques des liants composés, il faut optimiser la finesse et la proportion des matériaux pouzzolaniques à incorporer dans le ciment. Selon les cas, le recours à un super-plastifiant est nécessaire.

Concernant les propriétés mécaniques des pâtes composées de ciment et de pouzzolanes, (Rodier, 2014) a montré qu'une substitution partielle du ciment par des matériaux pouzzolaniques (proportions de cendres et/ou pouzzolane naturelle pouvant aller jusqu'à 20 % en masse) ne détériore pas la résistance à la compression des mortiers à base de ciment.

2.3- Influence de l'ajout de matériaux pouzzolaniques sur la chaleur d'hydratation du ciment

Suite à l'ajout de matériaux pouzzolaniques dans la matrice cimentaire, trois effets peuvent être notés sur l'évolution de la chaleur dégagée lors de l'hydratation du liant composé (Lawrence et al, 2003):

- la diminution de la chaleur totale dégagée due à la dilution du ciment (Lawrence et al., 2003 ; Sanchez de Rojas et al., 1993) ;
- l'augmentation de la chaleur dégagée du fait de la réaction entre les matériaux pouzzolaniques et l'hydroxyde de calcium formé (Frias et al., 2000 ; Sanchez de Rojas et al., 1993) ;
- l'augmentation de la chaleur totale dégagée due à la présence de particules fines qui serviront de sites de germination des hydrates (Lawrence et al., 2003).

La chaleur dégagée est de l'ordre de $Q_{\text{tot}} = 450 \text{ J/g}$ pour le ciment sans ajout CEM I (Lawrence et al., 2003). La réaction pouzzolanique est une réaction lente qui dégage moins de chaleur que celle engendrée lors de l'hydratation du ciment (Zaknoue, 2011). En effet, la chaleur totale dégagée (100 heures après le début de l'hydratation) avoisine les 300 J/g pour le CEM I (Frias et al., 2000), tandis que celle d'un mélange de chaux et de pouzzolanes (Tradical PF70) est de l'ordre de 180 J/g (Zaknoue, 2011). De ce fait, en substituant une partie du ciment par un matériau pouzzolanique, l'ensemble produira moins de chaleur qu'une pâte composée uniquement de ciment (Chulsip et al., 2009). Cette propriété procure aux liants composés la capacité de limiter l'apparition de fissures durant le refroidissement d'ouvrages massifs (Rodier, 2014).

Par ailleurs, la nucléation des hydrates autour des particules fines entraîne une augmentation de la chaleur totale dégagée lors de l'hydratation (Lawrence et al., 2003). En effet, la surface spécifique plus élevée du liant composé obtenue après l'addition des particules fines de matériaux pouzzolaniques, facilitera l'hydratation des composés anhydres et la précipitation des hydrates (Lawrence et al., 2003). Les matériaux pouzzolaniques seront des sites de nucléation des hydrates augmentant ainsi le degré d'hydratation (Barnes et al., 1978 ; Cordeiro et al., 2009 ; Lawrence et al., 2003).

2.4- Influence de l'ajout de matériaux pouzzolaniques sur les propriétés physiques et thermiques du ciment

Quelques propriétés physiques de liants composés sont répertoriées dans le tableau 8. La substitution partielle du ciment par 30 % massique de fumée de silice permet de réduire de 40% la conductivité et de 13% la densité apparente du liant composé (Demirboga, 2003) par rapport à la référence pure. D'autres chercheurs (Lo-shu et al., 1980) ont montré que la conductivité thermique est proportionnelle et qu'elle augmente avec la densité sèche du matériau. La densité d'un matériau diminue avec sa porosité et la conductivité thermique est inversement proportionnelle aux vides dans le matériau (Asadi et al., 2018).

Des auteurs (Khatib and Wild, 1996) ont montré que la substitution partielle du ciment par le métakaolin, un matériau pouzzolanique, avec un rapport eau/liant de l'ordre de

0,55 réduit la taille des pores mais augmente la porosité totale de la matrice. Toutefois, lors de l'élaboration de liant à haute performance (eau/liant = 0,30 nécessitant l'usage d'un superplastifiant), l'ajout de moins de 20% massique de matériaux pouzzolaniques entraîne une augmentation de la résistance à la compression et une réduction de la taille des pores ainsi que de la porosité totale (Poon et al., 2001).

Liant	Sable (g)	E/L	Masse volumique apparente (kg/m ³)	Porosité apparente à 90 jours (%)	Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
100 (CEMI)		0,40	1800	21,5	
100 (CEMII 32,5)	300	0,50	1 660±10	14,5±0,1	0,42±0,02
100 (CEMI 52,5)	300	0,50	1 670±10	14,2±0,1	
90 (CEMI 52,5) + 10 (CBA)	300	0,50	1 660±10	15,7±0,2	
100 (CEMI)		0,25		12,3	
70 (CEMI) +30 (MK)		0,39		15,7	
100 (CEMI)	446	0,53	2 347		
70 (CEMI) + 30 (C)	446	0,53	2 253		
100 (CEMI)	200	0,50	2 040		1,186
90 (CEMI) + 10 (SF)	200	0,50	1 920		0,972
80 (CEMI) + 20 (SF)	200	0,50	1 880		0,818
70 (CEMI) + 30 (SF)	200	0,50	1 790		0,715

CBA : Cendres de bagasse calcinées à 600°C en laboratoire

MK : Métakaolin - SF : Fumée de silice - C : Cendres de balle de riz - E/L=Eau/Liant

Tableau 8: Propriétés physiques et thermiques de liants (L) composés ciment-matériaux pouzzolaniques (Ratiarisoa, 2018)

1.C- La matrice organique

Les matières polymères ont été découvertes durant le premier quart du 20^{ème} siècle en réponse à la recherche de nouveaux matériaux de plus en plus performants et mieux adaptés au confort de la vie quotidienne (Rutot and Dubois, 2004).

La plupart des polymères utilisés actuellement sont synthétiques : 80% des matrices organiques sont issues de la pétrochimie (Faruk et al., 2012). Ces derniers trouvent leur application dans de nombreux secteurs industriels présentés dans le tableau 9.

Secteurs d'application	%
Emballage	25
Bâtiment	21
Industrie électrique	15
Industrie automobile	7
Ameublement	5
Agriculture	4
Articles ménagers	3
Divers	20

Tableau 9 : Principaux secteurs d'application des polymères (Rutot and Dubois, 2004)

Les matrices organiques se subdivisent généralement en deux grandes catégories de polymères :

- les matrices thermoplastiques,
- les matrices thermodurcissables.

1- Les thermoplastiques

Les thermoplastiques présentent une structure moléculaire linéaire ou ramifiée dont les liaisons de type Van der Waals sont de faible niveau énergétique. Ils possèdent ainsi théoriquement la propriété de pouvoir être mis en forme plusieurs fois par chauffage et refroidissement successifs, se ramollissant à la chaleur sans se déstructurer. Cette qualité rend les thermoplastiques potentiellement recyclables (Zoghi, 2013).

L'utilisation des thermoplastiques dans les matériaux composites est limitée par leur difficulté de mise en œuvre en raison de leur viscosité et température élevées (Bourban et al., 2004). Jusqu'au début de ce siècle, les thermoplastiques étaient généralement renforcés par des fibres courtes par injection ou extrusion mais des techniques de formage de plaques ont permis de mettre en forme des thermoplastiques avec des renforts fibreux longs (Reyne, 1998).

Les principales résines thermoplastiques utilisées pour les composites de grande diffusion sont le poly(chlorure de vinyle) (PVC), le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polystyrène (PS) et le polyamide (PA). Les thermoplastiques de haute performance comme le poly(éther-éther-cétone) (PEEK), le poly(phényl-ène-sulfide) (PPS) ou le poly(éther-imide) (PEI) ont été développés pour améliorer la tenue en température des composites.

Ces dernières années, face à la prise de conscience environnementale effective, de nombreux travaux de recherche s'orientent vers l'élaboration de nouvelles matrices issues de ressources renouvelables et biodégradables (Mohanty et al., 2000). Parmi ces thermoplastiques, on retrouve le poly(acide lactique) (PLA) faisant l'objet de nombreuses études car commercialement disponible et relativement peu coûteux (Dittenber and GangaRao, 2012).

Les thermoplastiques ont en général une bonne résistance à l'impact (Bourban et al., 2004). Ils peuvent être amorphes ou semi-cristallins (Ibeh, 2011). Les thermoplastiques amorphes n'ont pas un ordre établi dans la structure moléculaire qui les compose. Ils possèdent ainsi une seule transition thermique caractéristique, la transition vitreuse T_g correspondant à la rupture des liaisons faibles inter-chaînes à l'origine d'un assouplissement du matériau (Charmet, 2001). Les thermoplastiques semi-cristallins ont, quant à eux, une phase amorphe (disposition aléatoire des molécules) et une phase cristalline (état ordonné dans lequel les molécules sont réparties de façon périodique) en proportion variable. Ainsi, ils possèdent deux transitions thermiques caractéristiques, la transition vitreuse T_g (caractéristique de la zone amorphe) et la fusion T_f (correspondant à la disparition de la phase cristalline). La connaissance de ces températures de transition est primordiale, car elles conditionnent à la fois la température à laquelle il faut chauffer le polymère thermoplastique pour le ramollir

suffisamment ou le fondre avant sa mise en forme et le comportement du matériau à une température donnée fonction de l'état du matériau désiré.

Le tableau 10 regroupe certaines des propriétés physico-mécaniques des thermoplastiques les plus utilisés.

Résine	Densité ρ	Température transition vitreuse T_g (°C)	Température de fusion T_f (°C)	E (GPa)	σ_r (MPa)
Polypropylène	0,92	5	165	1,2	30
Polyéthylène basse densité	0,92-0,94	-100	105-125	0,2-0,6	8-26
Polyéthylène haute densité	0,95-0,96	-115	130	1,06-1,09	22-31
Poly(chlorure de vinyle)	1,39	75-105	160-220	2,9	58
Polystyrène	1,05	90-100	-	3,2	55
Polyamide	1,02-1,18	37-90	176-295	2	70
Poly(éthyl-ène-téréphtalate)	1,25	70	255-265	3-4	40-60
Poly(acide lactique)	1,1-1,3	50-60	150	3-4	35-60
Poly(phényl-ène-sulfide)	1,9-2	88-93	285	4	65
Poly(éther-éther-cétone)	1,27-1,32	143-157	334	4	90
Poly(éther-imide)	1,27-1,3	215	-	3,5	105

Tableau 10 : Caractéristiques des thermoplastiques les plus communs

(E : module d'élasticité à la traction ; σ_r : contrainte de rupture à la traction)

(Gay, 1997; Bourban et al., 2004; Asthana et al., 2006; Biron, 2014)

2- Les thermodurcissables

Les matrices thermodurcissables représentent plus des trois quarts du marché européen. Elles sont principalement appréciées pour leur faible viscosité à l'origine

d'une bonne imprégnation des renforts et leur faible température de mise en œuvre (Bourban et al., 2004).

Contrairement aux matrices thermoplastiques, les matrices thermodurcissables ne peuvent être mises en forme qu'une fois (Tucker and Lindsey, 2002). En effet, après polymérisation par apport de chaleur en présence d'un catalyseur, ces résines conduisent à un réseau très réticulé. Leur structure tridimensionnelle présente généralement des propriétés thermomécaniques (rigidité, résistance) et chimiques plus élevées que celles relatives aux matrices thermoplastiques (Tableau 11).

Ces polymères se présentent toujours sous forme amorphe. Ils sont donc caractérisés uniquement par leur température de transition vitreuse et n'ont pas de température de fusion (Combette and Ernoult, 2005) (Tableau 9). Parmi les plus courantes, on peut citer d'une part les résines polyesters insaturées, peu coûteuses et souvent utilisées dans les applications « grande diffusion », d'autre part les époxydes et les vinylesters très employés dans les applications « haute performance ». On retrouve aussi les aminoplastes, les phénoplastes, les polyimides, les polyuréthanes et les formaldéhydes. Le procédé de mise en forme des résines thermodurcissables est essentiellement le moulage qui peut être fait par coulée ou par compression (Ashby et al., 2001).

3- La valorisation des polymères naturels

Les « composites verts » sont une nouvelle classe spéciale de biocomposites. Dans ces matériaux, des polymères biodégradables sont utilisés comme matrice et les fibres végétales comme renfort : le composite est donc entièrement biodégradable et par conséquent encore plus respectueux de l'environnement (Mazzanti et al., 2019). De plus, les fibres naturelles bon marché équilibrent le coût relativement élevé de la matrice biodégradable, donc les composites verts suscitent à juste titre un intérêt remarquable de la communauté scientifique ainsi que de l'industrie. La nature hydrophile de la matrice biodégradable (généralement un polyester) permet une liaison avec des fibres naturelles sans avoir besoin d'agents de couplage qui sont normalement nécessaires avec des polymères hydrophobes à base de pétrole (Mazzanti et al., 2019).

Résine	Densité ρ	Température de transition vitreuse T_g (°C)	E (GPa)	σ_r (MPa)
Polyester insaturé	1,2	70-120	4	80
Epoxyde	1,2	50-250	4,5	130
Polyimide	1,2	280-320	4-19	70
Vinylester	1,12-1,34	100-150	3,3	75
Uréthane	1,1	-	0,7-7	30
Urée Formaldéhyde	1,2-1,5	-	6-10	40-80
Phénol Formaldéhyde	1,1-1,3	-	3-4	35-60

Tableau 11 : Caractéristiques des thermodurcissables les plus courants

(E : module d'élasticité à la traction ; σ_r : contrainte de rupture à la traction)

(Gay, 1997; Biron, 2001; Martienssen & Warlimont, 2006; Hyer, 2009)

Les polymères biodégradables peuvent être classés en trois types sur la base de leurs synthèse et origines comme le montre la figure 17. Parmi ces polymères, j'ai choisi de décrire plus particulièrement :

- le chitosane, dans la mesure où j'ai étudié ce polymère thermoplastique durant mon doctorat,
- l'acide polylactique, qui est un polymère thermoplastique biodégradable largement utilisé dans les matériaux composites renforcés par des fibres végétales (Dimzoski et al., 2019 ; Getme and Patel, 2020),
- et l'huile de ricin, résine thermodurcissable que nous avons appliqué dans le cadre des travaux de thèse de L. Vidil.

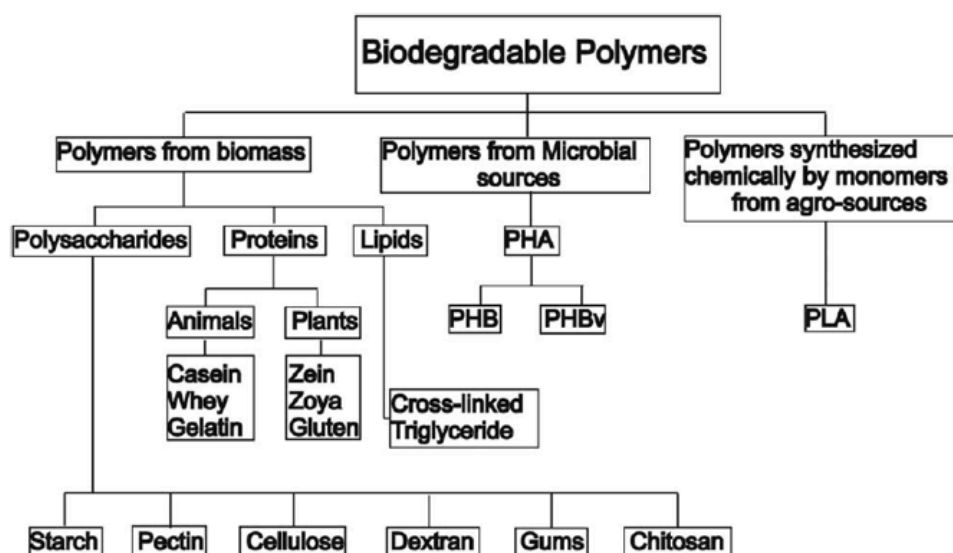


Figure 17 : Classification des polymères biodégradables (Khan et al., 2016)

PHA : PolyHydroxyAlcanoates, PHB : PolyHydroxyButyrate, PHBv : Poly (3-hydroxybutyrate- *co* - 3-hydroxyvalérate), PLA : Acide PolyLactique.

3.1- Le chitosane en substitution à la matrice cimentaire

Le chitosane est un polysaccharide décrit dans la partie 1.

Des chercheurs (Nistico et al., 2019), par exemple, convertissent le chitosane en matière carbonée grâce à une pyrolyse contrôlée. Ils ont alors utilisé deux matériaux biosourcés (le chitosane et son charbon) pour produire des liants cimentaires avec un rapport Eau/Liant = 0,45, pour une application structurelle. Les tests mécaniques menés ont mis en évidence des résultats encourageants en termes de ténacité à la rupture naissante comme le montre le tableau 12. Dans ce type d'application, le chitosane est un constituant de la matrice.

Samples	Flexural strength (MPa) ^a	Toughness (J) ^a	Compression strength (MPa) ^a
C0	2.98 ± 0.51	1.80 ± 0.91	21.65 ± 1.13
CC	2.21 ± 0.25	2.09 ± 0.34	21.11 ± 5.22
CC800	2.07 ± 0.13	2.12 ± 0.92	16.43 ± 3.44

a

Values are means of three measurements ± standard deviation.

Tableau 12 : Comportement mécanique des matériaux cimentaires contenant du chitosane et ses charbons (Nistico et al., 2019).

C0 : échantillon de référence i.e. sans chitosane ; CC : liant composé ciment-chitosane ; CC800 : liant composé ciment-charbon de chitosane préparé à 800°C

L'analyse de ces données met en évidence la possibilité d'introduire avec succès le chitosane ou son charbon sans provoquer une diminution drastique des performances mécaniques du ciment. De plus, la valeur expérimentale de la ténacité dans les liants composés contenant du charbon est très encourageante. L'amélioration de la réponse de ténacité est attribuable à l'effet de pontage des particules de charbon dispersées dans la matrice de ciment, selon les auteurs (Nistico et al., 2019).

3.2- L'acide polylactique (PLA) en tant que matrice organique

Le PLA est sans doute le polymère biodégradable le plus couramment utilisé, il peut être obtenu à partir de ressources renouvelables (Dimzoski et al., 2009). Le PLA est représentatif des polymères semi-biosynthétiques, caractérisé par sa transparence, sa résistance à l'humidité et à l'huile (Dimzoski et al., 2009). Il s'agit d'un polymère thermoplastique biodégradable doté d'excellentes propriétés mécaniques (Getme and Patel, 2020), produit à grande échelle depuis la fermentation de l'amidon de maïs jusqu'à l'acide lactique et la polymérisation chimique ultérieure (Dimzoski et al., 2009). Le PLA pur peut se dégrader dans l'environnement en dioxyde de carbone, eau et méthane sur une période de plusieurs mois à 2 ans, tandis que la dégradation des polymères issus du pétrole nécessite une période beaucoup plus longue (selon, le polymère pouvant aller jusqu'à 1 milliard d'années, selon le polymère) (Dimzoski et al., 2009).

A titre d'exemple, des auteurs (Mazzanti et al., 2019) ont caractérisé des composites à matrice PLA et renforcés par des fibres de chanvre tantôt brutes, tantôt traitées basiquement. Le traitement alcalin des fibres a permis d'obtenir des matériaux composites dont les propriétés à la traction sont de 11 à 15% supérieures à celles des composites renforcés par des fibres de chanvre non traitées.

3.3- Les biopolymères thermodurcissables (substitués aux polyuréthanes traditionnels)

L'huile de ricin est un triglycéride végétal, qui n'est pas utilisé pour l'alimentation. La présence de trois fonctions hydroxyle sur ce triglycéride (en pratique, 2,7 en moyenne) en fait un composé de choix pour réagir avec des diisocyanates et conduire à des réseaux polyuréthane (Milanese et al., 2012). L'huile de ricin liquide visqueuse est obtenue en exprimant ou en extrayant avec un solvant des graines de plantes de *Ricinus communis*, qui appartiennent à la famille des Euphorbiaceae (Milanese et al., 2012). Plusieurs séries de thermodurcissables ont été préparées, à base notamment d'huile de ricin et de différents diisocyanates : toluène diisocyanate (TDI), isophorone diisocyanate (IPDI) ou hexaméthylène diisocyanate (HDI).

Silva (Silva, 2003) a étudié le comportement des plaques en résine de polyuréthane à base d'huile de ricin avec de la noix de coco et du sisal en tant que tissages unis, de fibres courtes unidirectionnelles (10 mm) et de fibres longues unidirectionnelles (100 mm). Dans cette étude, les composites à fibres courtes de sisal présentent, une résistance à la traction (+50% dans les composites contenant 20% volumiques de fibres), une rigidité et une absorption d'eau augmentées comparativement aux composites à fibres courtes de noix de coco. Selon l'étude de Sajin et al. (Sajin et al., 2020), dans le cas de composites à matrice polyester renforcée par des fibres de jute de différentes longueurs, les composites présentant les résistance à la traction, résistance à la flexion et résistances aux chocs les plus élevées sont ceux renforcés par des fibres courtes. Ces propriétés mécaniques améliorées seraient liées à l'orientation aléatoire des fibres courtes (par opposition à l'alignement des fibres longues) qui offrent alors une résistance multidirectionnelle à la contrainte exercée (Sajin et al., 2020).

1.D- Conclusion partielle

Historiquement, le laboratoire COVACHIM-M2E intègre la ressource végétale tropicale en tant que renfort fibreux ou encore comme additif à la matrice cimentaire en vue d'une application de ces matériaux non conventionnels dans les domaines de l'habitat et de la construction. Les motivations principales des études menées sont dans un premier temps, la valorisation de ressources locales voire de déchets de l'industrie agro-alimentaire pour l'obtention de matériaux isolants thermiquement, et dans un deuxième temps, la réduction du coût de production du béton et son impact environnemental puisque la ressource végétale est un constituant à faible coût énergétique. En effet, le béton est l'un des matériaux de construction les plus utilisés, notamment dans nos régions en proie aux ouragans et où la sismicité est élevée. Mais sa production est basée sur le ciment dont la fabrication rejette dans la nature, d'importantes quantités de CO₂ (gaz à effet de serre). L'émission mondiale de CO₂ due au ciment est en effet estimée aujourd'hui à plus de 375 millions de tonnes soit 7% des émissions mondiales de CO₂.

Dans ce chapitre bibliographique, j'ai présenté :

- la chimie des fibres végétales ainsi que les avantages et limites à leur utilisation en tant que renforts fibreux de matrices minérale ou organique ; afin de pallier ces limites d'utilisation, j'ai présenté les traitements des fibres entrepris au laboratoire ainsi que leurs conséquences sur leurs propriétés ;
- les points essentiels de la chimie et de la physico-chimie du ciment ;
- l'impact des additions pouzzolaniques au ciment, notamment sur les propriétés thermiques, mécaniques et physiques de ce dernier.

Il en ressort que l'incorporation de fibres végétales en tant que renfort de matériaux composites cimentaires peut améliorer la contrainte à la flexion, la durabilité, la ductilité et la résistance à la rupture de la matrice non renforcée. De plus, l'avantage des fibres végétales est le contrôle de la croissance des fissures (donc l'augmentation de la ductilité). En outre, les fibres naturelles sont moins denses, moins sensibles à l'usure et moins onéreuses que les fibres synthétiques. Si bien, qu'elles sont de plus en plus envisagées en tant que renforts de matériaux composites à matrice organique.

Le ciment est un matériau poreux dont le pH est alcalin tandis que les principales matrices organiques sont hydrophobes.

Ainsi, la faible durabilité (dégradation des propriétés mécaniques) des matériaux composites est principalement causée par la compatibilité partielle des fibres végétales hydrophiles avec (1) la matrice cimentaire ou encore (2) la matrice organique.

Pour pallier ce défaut de compatibilité, il convient d'améliorer l'interface fibres végétales/matrice. Cette recherche d'amélioration de l'interface fibres végétales/matrice est menée au laboratoire et fait l'objet du chapitre 2.

En 2013, la thèse de Lisa Vidil (Vidil, 2019) a été le point de départ d'une nouvelle orientation supplémentaire thématique CFV : l'élaboration et la caractérisation de matériaux composites à matrice polymère renforcés par des fibres végétales. En effet, cette thèse intitulée *Etude de matériaux naturels 2D - Potentialités d'utilisation comme renfort de matériaux composites*, a été l'occasion pour moi de mettre à profit mes connaissances de la chimie et de la physico-chimie des polymères acquises lors de mon doctorat. L'étude bibliographique a présenté les divers types de matrices organiques de même que les polymères naturels envisageables dans les matériaux composites.

Chapitre 2 : Amélioration de l'interface fibres végétales / matrice

Afin d'améliorer l'interface fibres végétales/matrice, dans les matériaux composites à matrice cimentaire, au laboratoire COVACHIM-M2E, nous employons deux stratégies (avant l'élaboration du matériau composite):

- Stratégie 1 : la modification de la réactivité chimique de la matrice cimentaire par ajout et/ou substitution d'additifs minéraux (obtention de liants modifiés à priori moins alcalins),
- ou Stratégie 2 : le(s) traitement(s) des fibres végétales de façon à les rendre moins hydrophiles (obtention de fibres traitées). Sont alors élaborés des matériaux composites à matrices modifiées renforcées par des fibres végétales traitées.

Nous appliquons quasi systématiquement l'une de ces deux stratégies de formulations des matériaux composites à matrice cimentaire.

Les propriétés liées à l'incorporation des fibres végétales (augmentation de la résistance à la traction, ...) dépendent de nombreux facteurs, dont nous essayons de tenir compte (Tableau 13).

Nous adoptons une approche systémique des matériaux avec, non seulement, la recherche d'indices de performance(s) de ces matériaux mais également la notion importante de durabilité de leurs propriétés. Nous évaluons également la qualité de l'interface fibre/matrice (F/M) par la mesure des propriétés mécaniques des composites aux jeunes âges et vieillis.

Facteurs	Variables
Types de fibres	Coir de coco, gaine foliaire de cocotier, bagasse, bambou,...
Géométrie des fibres	Longueur, diamètre, section, morphologie
Morphologie des fibres	Mono filamenteuse, faisceaux, frisottis, noeuds
Surface des fibres	Rugosité, présence d'agents de surface
Propriétés de la matrice	Type de ciment, nature et taille des granulats, adjuvants
Formulation du composite	Rapport eau/ciment ou eau/liant, superplastifiant, teneur en fibres
Méthode de malaxage	Type de malaxeur, séquence d'introduction des constituants, méthode d'ajout des fibres, temps et vitesse de malaxage
Méthode de mise en oeuvre	Vibration conventionnelle, aspiration sous vide
Méthode de moulage	Pression de moulage
Vieillessement	Température, humidité, pH, durée

Tableau 13 : Paramètres influençant les propriétés des composites à matrice minérale renforcés par des fibres végétales (inspiré de (Magniont, 2010)).

Le tableau 14 est une synthèse des différents matériaux que nous avons élaborés, présentés dans ce chapitre 2, de leurs méthodes d'élaboration et de vieillissement, ainsi que des stratégies auxquelles ils répondent. En fonction de la formulation du matériau à étudier, nous avons privilégié les méthodes d'élaboration suivantes:

- Le contrôle du rapport eau/ciment (E/C) ou eau/liant (E/L) qui consiste à préparer les pâtes cimentaires par ajout des strictes quantités d'eau nécessaires à l'hydratation du ciment ou du liant modifié.
- La méthode d'aspiration sous vide est inspirée du « slurry dewatering » et du procédé Hatschek (Savastano et al., 2000, Onésippe et al., 2010). Elle est notamment utilisée pour l'élaboration des composites. Les fibres, préalablement humidifiées, sont mélangées, dans un malaxeur normalisé, avec le ciment, la pouzzolane naturelle et/ou les cendres et l'eau. Le mélange est ensuite versé dans le dispositif permettant de réaliser un vide primaire (Figure 18) puis pressé sous 0,5 MPa.



Figure 18 : Dispositif pour l'élaboration, en présence d'un excès d'eau, des plaques de composites fibres végétales/ciment

Etude	Liant	Agroressources	Stratégie	Pré-traitement	Traitement	Mise en oeuvre	Moulage	Vieillessement
MJ. Kanuty	Pâte de liant cimentaire modifié	Mâchefer de charbon	1			Mélange manuel, contrôle du rapport E/C	Eprouvettes 4x4x16 cm ³	Enceinte climatique 24°C, 80%HR
S. Irep	Pâte de liant cimentaire modifié	Cendres de cabosse de cacao	1			Mélange manuel, contrôle du rapport E/C	Eprouvettes 4x4x16 cm ³	Enceinte climatique 24°C, 80% HR
L. Rodier	Pâte de liant cimentaire modifié	Pouzzolanes de granulométrie 0-2 et 0-4 mm	1			Norme NF EN 196-5	Plaques 12x4x1,5 cm ³ et cubes 4x4x4 cm ³	Enceinte climatique 24°C, 80% HR
	Mortier cimentaire	Pouzzolanes de granulométrie 0-2 et 0-4 mm	1			Norme NF EN 196-5	Cylindres Ø = 3,4cm, H = 6,8cm	Bain saturé en NaOH
	Mortier cimentaire	Cendres de bagasse ou cendres de bambou	1			Norme NF EN 196-1	Eprouvettes 4x4x16 cm ³	Enceinte climatique 23°C, 50% HR
	Pâte de liant cimentaire modifié	Cendres de bagasse + fibres courtes de bagasse	2		Pyrolyse des fibres	Aspiration sous vide	Eprouvettes 1x1x15 cm ³	Enceinte climatique 23°C, 50% HR
V. Ratiarisoa	Pâte de liant cimentaire modifié	Cendres de bagasse	1			Norme NF EN 196-1	Eprouvettes 4x4x16 cm ³	Boîte hermétique 25°C, 100% HR

Tableau 14 : Synthèse des modes d'élaboration et de vieillissement des matériaux (matrices/mortiers cimentaires ou composites à matrice cimentaire) présentés dans ce chapitre 2.

Les différentes méthodes employées sont peu coûteuses et, dans la mesure où le nombre d'étapes est limité, ne nécessitent pas une technologie poussée.

1- Modification de la matrice cimentaire

Afin de modifier la matrice cimentaire afin de la rendre moins réactive vis-à-vis des fibres végétales, nous avons utilisé plusieurs types de ressources végétales tropicales locales ou étudiées par les collègues avec qui nous collaborons, mais aussi de minéraux naturels ou de déchets industriels.

Souvent, l'observation de certaines ressources dans la nature, de leur utilisation nous donne des pistes de réflexion quant à l'intégration de ces ressources dans les matrices cimentaires.

1.1- Travaux préliminaires sur la substitution de la matrice cimentaire par des matériaux ayant potentiellement des propriétés pouzzolaniques (Janvier à Juin 2008)

Ces travaux ont été menés dans le cadre de l'opération ECOS-Nord C09P01 « Les pouzzolanes, une solution au problème de corrosion du béton armé en milieu marin », en collaboration avec l'Universidad del Valle (Cali, Colombie), j'ai co-encadré (33%) deux stages soutenus de Master 2 :

- S. Irep (janvier à juin 2008) : « Etude de potentialités de valorisation de précurseurs de cendres disponibles en Guadeloupe » (cendres de cabosses de cacao CEC)

- M.-J. Kanuty (janvier à juin 2008) : « Etude de potentialités de valorisation de cendres disponibles en Guadeloupe » (mâchefers de charbon MÂC).

Ces deux études ont conduit à la collecte des mâchefers de charbon, l'élaboration de cendres de cabosses de cacao, leurs caractérisations et l'analyse de l'influence de leur incorporation sur les propriétés des pâtes cimentaires.

En outre, nous avons également valorisé des cendres de bagasse de canne à sucre (à titre de comparaison puisque les cendres de bagasse sont reconnues en tant que matériaux pouzzolaniques (Martirena et al., 1998)). Les cendres, dans de nombreux cas, de par leur

composition en oxydes et l'amorphicité de la silice qu'elles contiennent, sont des matériaux pouzzolaniques. Nous avons donc pré-supposé que les mâchefers de charbon et les cendres de cabosse de cacao avaient un potentiel de matériau pouzzolanique.

C'était la première fois que nous travaillions avec des matériaux susceptibles d'être pouzzolaniques et une étude bibliographique conséquente a été menée sur la réaction pouzzolanique et sur la sélection des méthodes de caractérisations chimique et physico-chimique des matières premières, des cendres préparées et des matrices modifiées. Nous avons dû mettre en place les protocoles de mise en évidence et d'étude de l'avancement de la réaction pouzzolanique.

Les matériaux élaborés et caractérisés durant ces travaux préliminaires sont les suivants :

- *Matériaux potentiellement pouzzolaniques :*
 - *mâchefers de charbon (issus de la combustion du charbon à la Centrale thermique du Moule (CTM), notées MÂC), broyés puis tamisés afin de sélectionner les particules dont le diamètre est inférieur à 0,4mm;*
 - *cendres de cabosses de cacao (obtenues à partir des particules de cabosse calcinées à 600°C pendant 3h notées CEC, broyées puis tamisées afin de sélectionner les particules dont le diamètre est inférieur à 0,4mm*
 - *et cendres de bagasse (issues de la combustion de la canne à sucre à la CTM, notées CEB), broyées puis tamisées afin de sélectionner les particules dont le diamètre est inférieur à 0,4mm.*
- *Ciment : CEM II/A-P 32,5N (Le CLASSIC commercialisé par Lafarge, contenant originellement 17% en poids de pouzzolane)*
- *Rapport eau/liant =0,4*
- *Procédé d'élaboration : non normalisé, malaxage manuel[‡]*
- *Teneurs massiques de substitution (% en poids du ciment) : 0, 10, 20 et 30.*

1.1.1- Caractérisation des matériaux potentiellement pouzzolaniques

[‡] après la pesée, le ciment et l'additif sont introduits dans un cristalliseur dans lequel ils sont mélangés à sec afin d'obtenir une poudre homogène. L'ajout d'eau est suivi d'un malaxage manuel de 90 secondes à l'aide d'une spatule. L'agitation est arrêtée quelques secondes afin de racler les bords et le fond du cristalliseur pour que l'hydratation soit la plus homogène possible.

Evaluation de la réactivité pouzzolanique :

Les compositions élémentaires et les teneurs massiques en oxydes des cendres de bagasse (CEB), cendres de cabosse de cacao (CEC) et mâchefers de charbon (MÂC) sont reportées dans le tableau 15. Les valeurs montrent des teneurs élevées en silicium, aluminium, fer et donc des teneurs fortes en silice, oxyde d'aluminium et oxyde de fer. Les teneurs en calcium et potassium sont plus élevées pour les cendres de bagasse que pour celles de cabosse et les mâchefers. Nous nous sommes alors référés à la norme (Norme ASTM C618, 2008), qui spécifie les exigences chimiques pour les pouzzolanes naturelles brutes ou calcinées et les cendres volantes pour leur utilisation dans les bétons et qui préconise que la somme des oxydes de silicium, de fer et d'aluminium ($\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$) doit être égale à 70% minimum en masse pour que le matériau soit considéré à caractère pouzzolanique. Ainsi, les trois matériaux étudiés répondent aux exigences de la norme. Théoriquement les mâchefers de charbon ont le meilleur potentiel pouzzolanique suivis des cendres de cabosse. Leurs valeurs ($\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$) sont quasiment 20% supérieures à cette même valeur obtenue pour les cendres de bagasse, qui sont reconnues comme matériau pouzzolanique (Martirena et al., 2008).

Echantillon	Teneur massique en élément chimique (%)								Teneur massique en oxydes (%)					
	C	H	K	N	Ca	Fe	Si	Al	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃
CEB	6,02	0,41	3,74	0,16	4,41	4,75	17,95	7,14	38,40	26,98	13,58	6,17	9,01	78,96
CEC	8,77	<0,30	1,03	0,16	0,87	4,70	19,94	9,76	42,66	36,88	13,44	1,22	2,48	92,98
MÂC	1,27	<0,30	1,39	<0,10	0,86	4,88	18,60	10,86	39,79	41,04	13,95	1,20	3,35	94,78

Tableau 15: Composition chimique et siccité des cendres de bagasse (CEB), des cendres de cabosse de cacao (CEC) et des mâchefers de charbon (MÂC)

Cependant, la teneur massique en SiO₂ des cendres de bagasse de l'étude est de plus de 50% inférieure à la teneur en SiO₂ des cendres de bagasse issues de canne à sucre de différents pays (Iran, Brésil, Etats-Unis d'Amérique, Thaïlande, Inde) (Yogitha et al., 2020). Il est important de souligner que même si un matériau est conforme à la classification des matières pouzzolaniques, en ce qui concerne la composition chimique en oxydes SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃, il peut ne pas s'agir d'un matériau pouzzolanique s'il n'est

pas composé d'un pourcentage suffisant de matière amorphe, qui peut être évalué à l'aide de la diffraction des rayons X.

Nous avons procédé à l'étude de la cristallinité de nos matériaux par diffraction des rayons X. Les spectres correspondants sont reportés à la figure 19. A titre de comparaison, le spectre de diffraction des rayons X de la silice est également présenté sur la figure 19. L'existence du halo amorphe est typique des matériaux pozzolaniques (Berenguer et al., 2020 ; Bumanis et al., 2020). Ce halo est, visuellement, fortement moindre dans les cas des cendres de cabosse de cacao (CEC) et des mâchefers de charbon (MÂC). Cependant, nous n'avons pas mené d'étude quantitative afin de connaître la teneur en silice amorphe de nos matériaux d'étude.

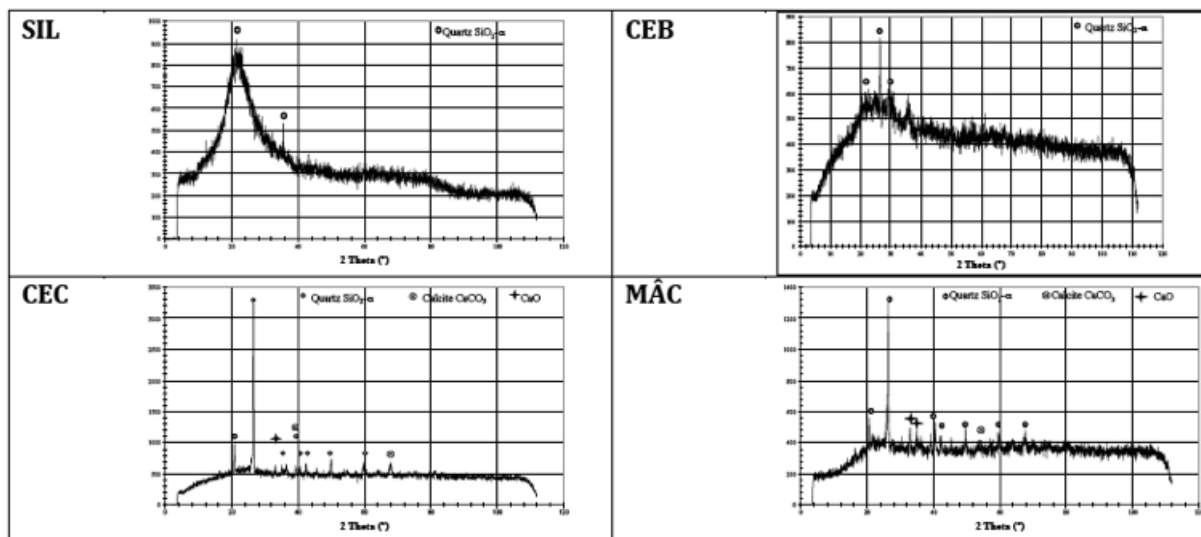


Figure 19 : Spectres de diffraction des rayons X des matériaux potentiellement pozzolaniques, avec SIL : silice commerciale ; CEB : cendres de bagasse de canne à sucre; CEC : cendres de cabosse de cacao ; MÂC : mâchefers de charbon.

Toutefois, la réactivité pozzolanique des matériaux de substitution formulée en terme de quantité de chaux fixée en solution saturée est présentée dans le tableau 16. Une diminution de la teneur en ions calcium présents en solution indique ainsi que les additifs ont capté une partie de l'hydroxyde de calcium de la solution saturée. Au meilleur capteur d'ions Ca(OH)₂ correspondra la teneur en ions Ca²⁺ en solution la plus faible. Sur la durée de l'étude, après 45 jours, bien que nos trois matériaux d'étude s'avèrent être des capteurs de chaux efficaces, ce sont les cendres de bagasse qui ont la meilleure réactivité pozzolanique.

Filtrat	Quantité d'hydroxyde de calcium présent en solution (mmol)		
	7 jours	28 jours	45 jours
Solution de chaux	0,569±0,007	0,567±0,007	0,573±0,007
Filtrat de CEB	0,475±0,006	0,525±0,007	0,319±0,005
Filtrat de CEC	0,502±0,006	0,517±0,007	0,508±0,006
Filtrat de MÂC	0,525±0,006	0,519±0,007	0,518±0,006

Tableau 16 : Teneur en ions calcium présents en solution

Les masses volumiques, humidité et surface spécifique ou finesse de ces matériaux sont reportées dans le tableau 17. Les cendres présentent des masses volumiques inférieures à celle du ciment. Ces résultats peuvent s'expliquer par l'humidité des échantillons.

La préparation des cendres permet le départ des molécules légères. En présence d'eau, qui forme des liaisons hydrogène, le volume est plus grand donc la masse volumique plus faible. Selon une loi des mélanges simple, nous nous attendons à des pâtes cimentaires plus légères que le ciment seul (i.e. sans substitution). Dans le cas des cendres de bagasse, la masse volumique est inférieure de 30% par rapport à celle du ciment, alors que son humidité est plus élevée. Ces résultats peuvent être expliqués par la structure poreuse des cendres de bagasse.

L'humidité des cendres de bagasse est bien supérieure à celles du ciment ou encore celles des autres matériaux à potentiel pouzzolanique.

Les cendres de bagasse présentent une finesse supérieure à celle du ciment, ceci est favorable à une croissance de l'activité pouzzolanique (mais défavorable à la demande en eau qui sera plus élevée et donc à la porosité du futur matériau cimentaire et à sa résistance mécanique). La finesse des cendres de bagasse est trois fois supérieure à celle des cendres de cabosse de cacao, 43 fois à celle des mâchefers de charbon et 1,6 fois à celle du ciment ; cela pourrait être dû à une forte porosité ou encore à la distribution de la taille des particules. Cette finesse supérieure à celle du ciment risque d'accroître la demande en eau du futur liant composé.

	CIMENT CEM II	CEB	CEC	MÂC
Masse volumique (g/cm³)	3,200±0,009	2,217±0,003	2,352±0,002	2,497±0,003
Humidité (% masique)	0,336±0,001	2,838±0,001	0,161±0,001	0,085±0,001
Surface de Blaine ou finesse (cm²/g)	3067±62	5140±20	1666±17	119±14

Tableau 17 : Masses volumiques, humidité et surface spécifique de matériaux

1.1.2- Prédiction des propriétés des liants composés qui seront élaborés

Le tableau 18 est un tableau comparatif multicritères visant à prédire le positionnement des futurs liants modifiés par rapport au ciment sans ajout.

Propriétés	Caractérisations	Paramètre(s) influent(s)	Liant Ciment+CEB	Liant Ciment + CEC	Liant Ciment + MÂC
Propriétés mécaniques	Flexion 3 points	Résistance à la flexion	+++	+	+
Propriétés thermiques	Conductivité thermique Chaleur spécifique	Porosité	+++	+	+
Poids	Pycnométrie He	Masse volumique du liant [§]	---	---	---
Demande en eau	Absorption d'eau	Finesse (Blaine) Porosité	+++	-	---

Tableau 18 : Prédiction de certaines propriétés des liants modifiés

Ainsi, selon le tableau 18, le matériau potentiellement pouzzolanique offrant le meilleur compromis, du point de vue des propriétés mécaniques et thermiques, au liant modifié serait les cendres de bagasse CEB. Il faudra par ailleurs être vigilant lors de l'élaboration du liant ciment + CEB pour limiter la quantité d'eau à ajouter en vue de préserver les performances mécaniques du liant.

1.1.3- Résistances à la flexion des matrices cimentaires modifiées

[§] estimée à partir d'une loi des mélange des masses volumiques des constituants.

Pour rappel, les échantillons ont été élaborés selon un malaxage manuel, non normalisé. Les résistances à la flexion des matrices modifiées par remplacement partiel (de 10 à 30% massique) du ciment par des matériaux de substitution (CEB, CEC, MÂC) ont été évaluées après 28 et 56 jours de vieillissement (Figure 20). Les matériaux cimentaires les plus résistants sont ceux contenant des mâchefers de charbon ; les moins résistants sont obtenus avec les cendres de bagasse de canne à sucre. Après 28 jours de vieillissement, elles restent comparables (CEB, CEC) voire meilleures (MÂC) à celle du ciment non modifié jusqu'à 20% en masse de substitution. Pour un vieillissement plus long (56 jours), les résistances à la flexion sont comparables jusqu'à 30% massique de remplacement.

Selon Berenguer et al. (Berenguer et al., 2020), les cendres de bagasse réagissent de manière pouzzolanique en formant des C-S-H ; cependant comme ce matériau serait de pouzzolanité moindre par rapport aux cendres de cabosse et aux mâchefers de charbon (cf teneurs en oxydes, Tableau 15), l'effet filler des cendres de bagasse doit être étudié plus en profondeur (en contrôlant et diminuant la granulométrie des cendres, par exemple) puisque selon le Tableau 16, les cendres de bagasse sont les plus réactives avec le $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Les performances mécaniques moindres des matériaux cimentaires renforcés par des cendres de bagasse seraient liées à la porosité interne élevée des cendres qui s'expliquerait par leur finesse élevée. Des photographies des faciès de rupture au MEB et la détermination du volume poreux permettraient de mettre en évidence cette porosité.

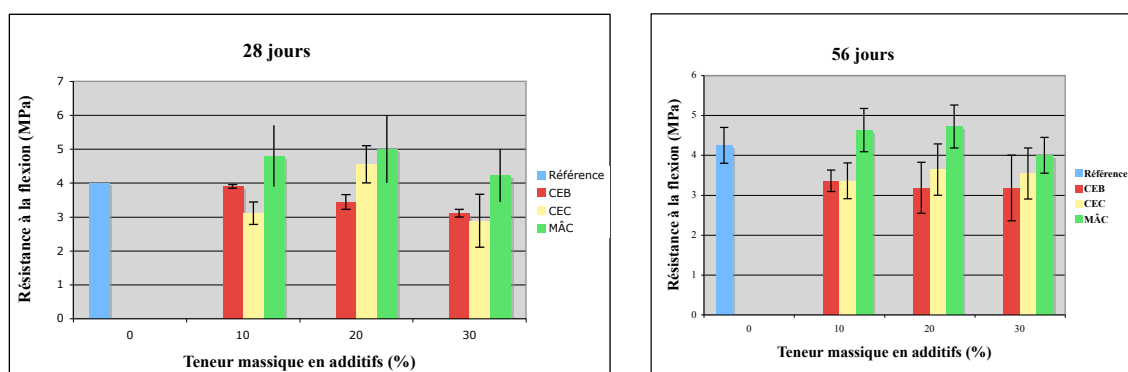


Figure 20 : Résistance à la flexion de matrices cimentaires modifiées avec CEB, CEC et MÂC

La présence de pores est supposée dans les pâtes de ciment avec ou sans additifs. Elle semble toutefois plus importante dans les matrices contenant des cendres de bagasse (Figure 21). La répartition poreuse au sein des cendres de bagasse pourrait expliquer ce

résultat. De plus, seules les matrices contenant les additifs CEC et MÂC présentent des masses volumiques supérieures à celle de la référence. Or, CEC et MÂC sont plus légers que la référence donc nous devrions avoir un liant modifié moins dense que la référence. En outre de l'effet dilution des matériaux pouzzolaniques, ce fait serait lié à l'effet filler des CEC et MÂC (Ratiarisoa, 2018). En effet, la granulométrie de ces matériaux leur permettrait de combler davantage de pores du ciment d'où la densification des pâtes modifiées.

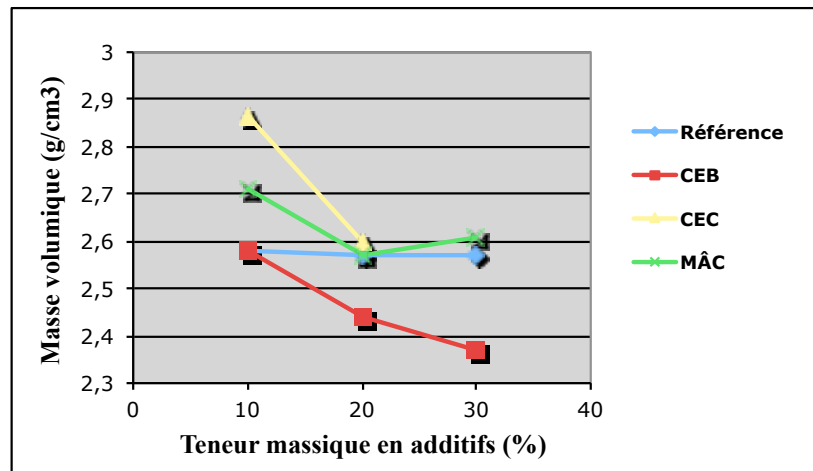


Figure 21 : Masses volumiques des matrices cimentaires après 60 jours de vieillissement

Trois matériaux ont fait l'objet de ces travaux : les cendres de cabosse de cacao (CEC) et les cendres de mâchefer (MÂC) comme matériaux à valoriser et les cendres de bagasse (CEB) comme matériau pouzzolanique de référence.

Si l'on se réfère à la teneur en oxydes et à la captation de chaux, ces trois matériaux, bien qu'ils présentent de faibles teneurs en SiO_2 , sont des matériaux pouzzolaniques potentiels.

L'efficacité du remplacement du ciment par les trois matériaux étudiés a été suivie par des mesures de résistances mécaniques en flexion des matrices cimentaires à deux constituants. Les mâchefers de charbon sont apparues comme étant le substituant minéral le plus efficace du point de vue mécanique dans les matrices/liants composés cimentaires.

Nous espérons, pour les matrices cimentaires substituées par les cendres de l'étude, des propriétés mécaniques à minima égales voire augmentées par rapport à celles du ciment seul pour affirmer l'efficacité pouzzolanique de ces matériaux (consommation de la portlandite, formation de C-S-H), ce qui n'est pas le cas.

Afin d'améliorer la pouzzolanité des cendres, il est envisageable (1) d'optimiser les conditions de calcination des cendres, (2) de favoriser leur consommation de portlandite en augmentant leur finesse et (3) d'améliorer la méthode d'élaboration des matériaux composites. Pour suivre les phénomènes (1) et (2), nous devons quantifier l'amorphie sur les diffractogrammes des rayons X et connaître la distribution de la taille des particules des cendres, voire la sélectionner.

En outre, il serait souhaitable de refaire les expérimentations avec des surfaces de Blaine identiques pour les différentes cendres pour conforter les conclusions. Les comportements mécaniques des différents liants composés nous ont permis de mettre en lumière la faisabilité et l'avancement des réactions pouzzolaniques, réactions impliquées dans la formation des hydrates qui contribuent à la résistance mécanique des matériaux et donc à une amélioration de l'interface fibre/matrice. Ils ont révélé le caractère déterminant du procédé d'élaboration des matériaux et son influence quant à l'obtention de matériaux aux propriétés mécaniques compétitives. Les enseignements tirés de cette étude ont été appliqués aux travaux suivants.

1.2- Substitution de la matrice cimentaire par des pouzzolanes naturelles (janvier à juin 2010)

Nous avons poursuivi l'opération ECOS-Nord C09P01 « Les pouzzolanes, une solution au problème de corrosion du béton armé en milieu marin », menée en collaboration avec l'Universidad del Valle (Cali, Colombie), par le stage (janvier à juin 2010) soutenu de Master 2 de Loïc Rodier que j'ai co-encadré à 33%. Nous avons alors modifié la matrice cimentaire en la substituant pour partie par des pouzzolanes naturelles provenant des Sablières de la Guadeloupe (Gourbeyre).

Les matériaux étudiés sont les suivants :

- *Matériaux pouzzolaniques : pouzzolanes naturelles de la Guadeloupe de granulométries 0-2 mm (notée P2) et 0-4 mm (notée P4)*
- *Ciment : CEM II / A-P 32,5N (Le CLASSIC de Lafarge), contenant déjà une teneur de 17% de pouzzolane*
- *Rapport eau/liant = 0,485*

- *Procédé d'élaboration : Norme EN 196-5*
- *Teneurs massiques de substitution : 10 et 20%*

Deux granulométries de pouzzolanes ont été étudiées 0-2 mm, notée P2 ainsi que la granulométrie 0-4 mm notée P4. Les compositions chimiques des pouzzolanes naturelles de granulométrie 0-2 et 0-4 mm sont données dans le tableau 18.

Les deux granulométries présentent des évolutions des teneurs massiques similaires. Ainsi par teneurs décroissantes pour P2, cette évolution est Si>Al>Fe>Ca>Mg>Na>K>S, alors que la teneur en fer est plus faible pour P4. La confirmation qu'il s'agit de matériaux riches en SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO est apportée ici (Tableau 19). La somme des teneurs en oxydes (SiO₂ + Fe₂O₃ + Al₂O₃) est supérieure à la valeur de 70% préconisée par la norme (Norme ASTM C618, 2008) : les pouzzolanes naturelles P2 et P4 ont un caractère pouzzolanique du point de vue de leurs teneurs en oxydes.

Composés/Oxydes	Si	Ca	Fe	Mg	Na	K	Al	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃
Teneur massique P2 (%)	21,71	7,95	8,79	3,43	1,69	0,36	10,34	<0,20	47,19	39,76	25,11	11,19	0,43	112,06
Teneur massique P4 (%)	20,03	8,86	5,57	2,74	1,52	0,32	9,80	<0,20	43,54	37,69	15,91	12,47	0,38	97,14

Tableau 19 : Compositions chimiques élémentaires de P2 et P4

Les caractéristiques physiques de la pouzzolane naturelle étudiée sont : 2,95 g/cm³ de masse volumique, une porosité de 68% et 0,865% de perte au feu. La figure 22 présente les clichés MEB de la pouzzolane de granulométries P2 et P4. L'homogénéité de leurs surfaces est observée. Il n'y a pas de différence notable entre les deux échantillons.

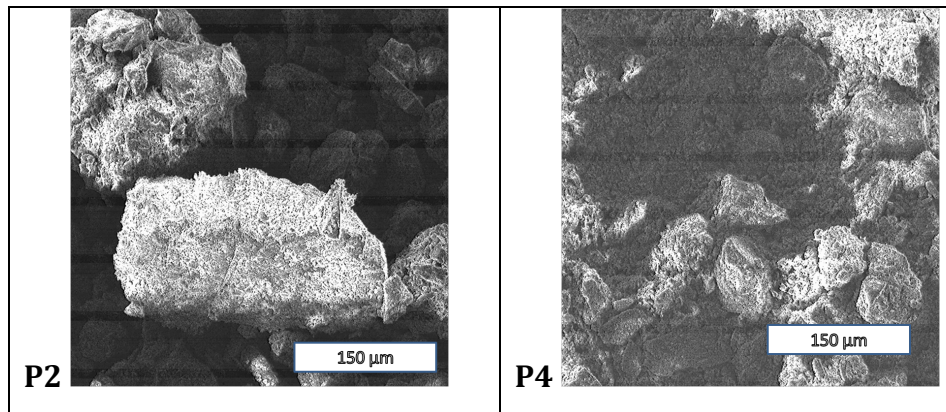


Figure 22 : Clichés MEB de la pouzzolane de granulométries P2 (0-2mm) et P4 (0-4mm) (x200)

La pâte de ciment modifiée a été mélangée selon la norme EN 196-5. Le tableau 20 présente les formulations des plaques de ciment (modifié ou non) que nous avons élaborées aux dimensions 12x4x1,5 cm³. 24h après leur mise en forme, les éprouvettes ont été démoulées et placées en enceinte climatique (24°C et 80% d'humidité relative).

Plaques cimentaires	Masse ciment (g)	Masse pouzzolane (g)	Granulométrie pouzzolane (mm)	Masse eau (g)	Eau/ciment
Référence	606,40	0		294,10	0,485
1P2	545,76	60,64	0-2	294,10	0,485
1P4	545,76	60,64	0-4	294,10	0,485
2P2	485,12	121,28	0-2	294,10	0,485
2P4	485,12	121,28	0-4	294,10	0,485

Tableau 20 : Formulations des éprouvettes élaborées. La nomenclature adoptée est xPy où x représente la teneur en pouzzolane avec 1 = 10% en pds et 2 = 20% en poids et y représente la granulométrie avec 2 : 0-2 mm et 4 : 0-4 mm

Cette étude s'est avérée non concluante dans la mesure où quel que soit l'âge de vieillissement, les matrices cimentaires non modifiées ont systématiquement présenté des résistances à la flexion supérieures à celles des matrices modifiées autrement dit l'ajout des pouzzolanes sous forme d'agrégats a dégradé les propriétés mécaniques des matrices cimentaires. Ce fait serait dû à la granulométrie non contrôlée et élevée (0 à 4

mm) des pouzzolanes. En effet, à nature de pâte constante, la résistance mécanique diminue quand le volume de la pâte augmente (de Larrard and Belloc, 1999).

A l'issue de cette étude, certes avoir une teneur en oxydes $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ supérieure à 70% en masse est important, mais il nous est apparu crucial (1) que la granulométrie et la finesse des pouzzolanes naturelles soient maîtrisées, (2) qu'une meilleure connaissance des phases formées lors de la réaction pouzzolanique est nécessaire afin d'ajuster les teneurs en substitution de la matrice cimentaire par des matériaux potentiellement pouzzolaniques.

1-3- Substitution de la matrice cimentaire par des cendres de bagasse ou des cendres de bambou (octobre 2010 à décembre 2014)

Ces travaux ont été réalisés durant la thèse de doctorat de Loïc Rodier démarrée en 2010 et soutenue en 2014, que j'ai co-encadrée à 50%. En mettant à profit notre expérience de 2008, nous avons choisi de substituer la matrice cimentaire par des cendres issues de la bagasse et avons innové en choisissant des cendres de bambou. En effet, en Guadeloupe le bambou *vulgaris* est une espèce invasive (ONF, 2020). Ces cendres ont été préparées au laboratoire en calcinant à 600°C. Afin de valider le caractère pouzzolanique de ces cendres, nous avons comparé leurs caractéristiques à celles de la pouzzolane naturelle qui, comme son nom l'indique, est un matériau pouzzolanique.

Les matériaux étudiés sont les suivants :

- *Matériaux pouzzolaniques : cendres de bagasse de canne à sucre et cendres de bambou, tailles des particules médianes (d_{50}) respectivement 13,05 μm et 15,06 μm*
- *Ciment : CEM I 52,5N et CEM I 52,5R, CEM II 32,5N ; les deux premiers sont des ciments sans ajout. Le CEM II, quant à lui, présente 17% massique de pouzzolanes ; il a été choisi comme liant de comparaison.*
- *Rapport eau/liant = 0,5*
- *Procédé d'élaboration : Norme NF EN 196-1*
- *Teneurs massiques de substitution : 10 et 20%*

1.3.1- Détermination de l'activité pouzzolanique des cendres de bagasse et des cendres de bambou

Les figures 23 a et 23 b présentent respectivement les diffractogrammes des rayons X des cendres de bagasse de canne à sucre (CBCS600) et de tronc de bambou (CB600) calcinées à 600 °C. La présence d'un massif pour un angle de diffraction 2θ compris entre 20° et 40° indique la présence d'une phase amorphe dans ces cendres qui présage d'une probable activité pouzzolanique (Rodier, 2014).

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 21.

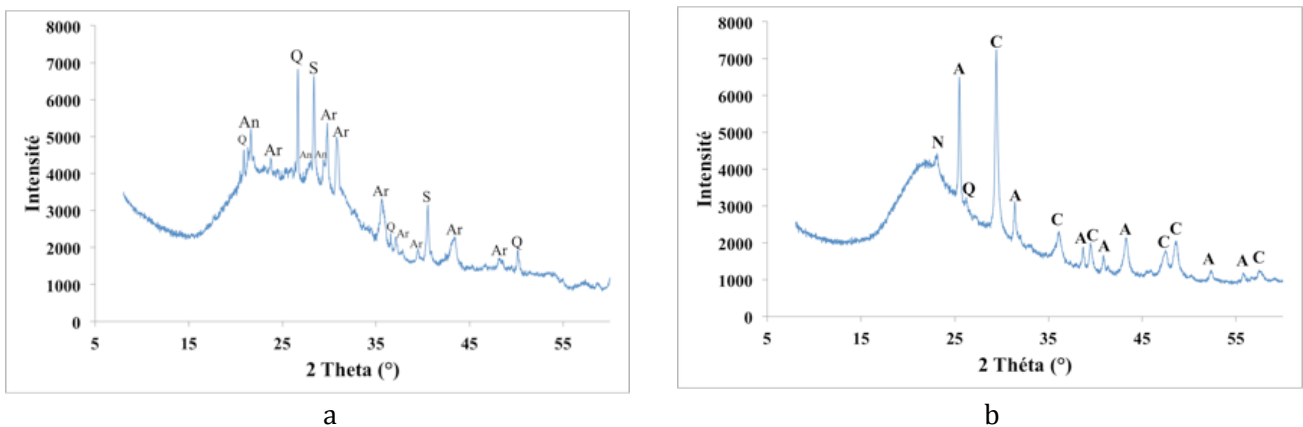


Figure 23 : Diffractogrammes des (a) cendres de bagasse de canne à sucre calcinées à 600°C (CBCS600) et des (b) cendres de bambou calcinées à 600°C (CB600)

Nous nous sommes appuyés sur la norme (Norme ASTM C618, 2008), qui spécifie les exigences chimiques pour les pouzzolanes naturelles brutes ou calcinées et les cendres volantes pour leur utilisation dans les bétons, afin de jauger le potentiel pouzzolanique de nos cendres. Cette norme préconise que la somme des oxydes de silicium, de fer et d'aluminium ($\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$) doit être égale à 70% minimum en masse pour que le matériau soit considéré à caractère pouzzolanique. Si on se réfère au tableau 21, seule la pouzzolane répond à cette exigence. Cependant, des cendres de bagasse n'ayant pas la teneur minimale requise en $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (la teneur est inférieure de 5% à la valeur minimale) ont déjà montré une activité pouzzolanique (Cordeiro et al., 2009).

Teneurs massiques (%)	CBCS600	CB600	PN	CEM II 32,5N	CEM I 52,5N	CEM I 52,5R
SiO₂	57,7	68,74	43,54	24,66	21,45	22,84
Fe₂O₃	3,22	0,16	7,96	5,04	0,22	1,84
Al₂O₃	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
Na₂O	0,26	0,74	2,05	0,28	0,06	0,14
K₂O	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	-	-	-
SiO₂+ Fe₂O₃+ Al₂O₃	67,58	69,05	69,99	-	-	-

Tableau 21 : Compositions chimiques des cendres calcinées à 600 °C, de la pouzzolane naturelle et des ciments

La norme (Norme ASTM C618, 2008) fixe, par ailleurs, une perte au feu maximale, des cendres volantes et des pouzzolanes brutes ou calcinées, à 10% en masse. 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.

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% massique respectivement. La norme (Norme ASTM C618, 2008) préconise un taux d'humidité maximal de 3%. Sur ce point, les cendres calcinées à 600 °C et la pouzzolane naturelle répondent aux préconisations de la norme.

L'activité pouzzolanique des cendres et pouzzolane a été mise en évidence qualitativement et quantitativement par des méthodes chimiques (essai Chapelle, chaux en solution, décomposition thermique) et mécanique (indice d'activité pouzzolanique). L'activité pouzzolanique par ordre décroissant est : cendres de bagasse de canne à sucre, cendres de tronc de bambou et pouzzolane naturelle.

→ La détermination de l'activité pouzzolanique des cendres de bagasse a fait l'objet d'une publication co-écrite avec le Docteur L. Rodier (Rodier et al., 2019) et celle sur les cendres de bambou a fait l'objet d'une publication co-écrite avec le même auteur (Rodier et al., 2017).

1.3.2- Impacts de la substitution par des matériaux pouzzolaniques sur les propriétés mécaniques des matrices cimentaires

Les formulations des mortiers étudiés sont présentées par le tableau 22.

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

Tableau 22 : Formulation des mortiers (Rodier, 2014).

Nomenclature : REFERENCE R-M = CEM I 52,5 R ; REFERENCE N-M = CEM I 52,5 N ; CLA M = CEM II 32,5 N ; BAG10 R-M et BAG 10 N-M= mortiers contenant 10% en masse de substitution du ciment par des cendres de bagasse de canne à sucre, BAM10 R-M = mortiers contenant 10% en masse de substitution du ciment par des cendres de tronc de bambou ; POU10 R-M = mortiers contenant 10% en masse de substitution du ciment par de la pouzzolane naturelle ; POU15BAG5 R-M = mortiers modifiés par substitution du ciment avec 20% en masse de pouzzolane naturelle et des cendres de bagasse de canne à sucre ; POU15BAM5 R-M = mortiers modifiés par substitution du ciment avec 20% en masse de pouzzolane naturelle et de cendres de tronc de bambou ; POU20 R-M = mortiers modifiés par substitution du ciment avec 20% en masse par la pouzzolane naturelle

Les tableaux 23 et 24 présentent respectivement les résultats des tests de résistances à la compression de mortiers à 7, 28 et 90 jours contenant tantôt 10% en masse de matériaux pouzzolaniques (Tableau 23), tantôt 20% en masse de matériaux pouzzolaniques (Tableau 24).

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

Tableau 23 : Résistance à la compression en MPa des mortiers modifiés avec 10% en masse de remplacement.

Nomenclature : REFERENCE R-M = CEM I 52,5R, BAG10 R-M= mortiers contenant 10% en masse de substitution du ciment par des cendres de bagasse de canne à sucre, BAM10 R-M = mortiers contenant 10% en masse de substitution du ciment par des cendres de tronc de bambou ; POU10 R-M = mortiers contenant 10% en masse de substitution du ciment par de la pouzzolane naturelle.

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

Tableau 24 : Résistance à la compression des mortiers modifiés avec 20% en masse de remplacement.

Nomenclature : REFERENCE R-M = CEM I 52,5R ; POU15BAG5 R-M = mortiers modifiés par substitution du ciment avec 20% en masse de pouzzolane naturelle et de cendres de bagasse de canne à sucre ; POU15BAM5 R-M = mortiers modifiés par substitution du ciment avec 20% en masse de pouzzolane naturelle et de cendres de tronc de bambou ; POU20 R-M = mortiers modifiés par substitution du ciment avec 20% en masse de pouzzolane naturelle.

Pour une teneur en substitution 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 que les deux autres liants composés étudiés et la résistance en compression mesurée pour BAG10 R-M étant similaire à celle du ciment de contrôle (REFERENCE R-M) après 90 jours de vieillissement.

La perte de la résistance à la compression des liants composés (observée par rapport à l'échantillon de référence) pourrait provenir de l'effet de dilution et de la cinétique lente

de la réaction pouzzolanique (Lawrence et al., 2003, Cordeiro et al., 2008). 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 contribuent à la résistance à la compression, d'où une diminution de la résistance. Plusieurs auteurs (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.

En outre, les indices d'activité pouzzolanique** des mortiers modifiés ont été déterminés à 7 et 28 jours. Les gammes de valeurs obtenues attestent du caractère pouzzolanique des matrices modifiées, selon la norme ASTM C618.

En résumé, dans les mortiers, sur la base de leurs propriétés mécaniques, nous avons établi que 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 25 positionne les indices d'activité pouzzolanique obtenus dans ce travail 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.

** l'indice d'activité pouzzolanique est le rapport entre la valeur de la contrainte de résistance à la compression d'un mortier contient des proportions de pouzzolane naturelle de 28 jours et un mortier témoin de qualités ordinaire du même âge (Rodier, 2014).

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

Tableau 25 : Positionnement des résultats par rapport à la littérature.

Nomenclature : CBCS600 : cendres de bagasse de canne à sucre calcinées à 600°C ; CB600 : cendres de bambou calcinées à 600°C.

Les résultats obtenus pour les cendres de bagasse sont proches voire même, dans certains cas, supérieurs à ceux trouvés dans la littérature.

1.3.3- Impacts de la substitution par des matériaux pouzzolaniques sur la durabilité des matrices cimentaires

Le paragraphe précédent a montré que les cendres les plus efficaces pour répondre à nos problématiques étaient les cendres de bagasse à la teneur de 10% en poids. Nous avons donc étudié 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 environnements agressifs tels que des solutions de chlorure et de sulfate de sodium. Deux mortiers de référence ont été mis en œuvre pour cette étude, REFERENCE N-M et CLA M, élaborés avec les ciments CEM I 52,5N et CEM II 32,5N respectivement.

Les mesures de masse volumique apparente et de porosité accessible à l'eau des mortiers à 28 et 90 jours ont montré que le remplacement du ciment par 10% en masse de cendres de bagasse de canne à sucre n'a eu aucune influence sur la masse volumique apparente des mortiers, cependant il a conduit à une augmentation la porosité des mortiers. Cette augmentation serait synonyme d'une accessibilité plus grande des agents agressifs tels que les ions chlorures et sulfates dans ces matériaux, donc à une durabilité limitée de ces liants cimentaires.

Les études de cinétique d'absorption capillaire de l'eau par les mortiers CLA M, REFERENCE N-M et BAG10 N-M menées nous ont permis d'établir les grandeurs présentées par le tableau 26.

	Masse d'eau absorbée Q_m (kg/m^2)		Coefficient d'absorption capillaire K ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}^{0,5}$)		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	$3,47 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{-3}$	47	268	2641	15072
REFERENCE N-M	1,32	1,32	$3,72 \cdot 10^{-3}$	$5,31 \cdot 10^{-4}$	35	597	1976	33559
BAG10 N-M	1,44	-	$2,55 \cdot 10^{-3}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$	93	-	5216	-

Tableau 26 : 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

Où:

- Q_m est la masse d'eau maximale absorbée,
- K , le coefficient d'absorption capillaire, est obtenu en calculant la pente des courbes aux premières heures,
- t est le temps de saturation, c'est-à-dire le temps nécessaire pour obtenir la saturation en eau de l'éprouvette,
- Re , la résistance à la pénétration de l'eau, est 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.

Il nous est apparu que 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 et d'augmenter le temps de saturation, ce qui favoriserait la résistance à la pénétration d'agents chimiques agressifs dans le mortier durci ce qui contrecarrerait l'augmentation de la porosité évoquée plus haut.

En étudiant 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, nous avons obtenu les allures suivantes (Figure 24) :

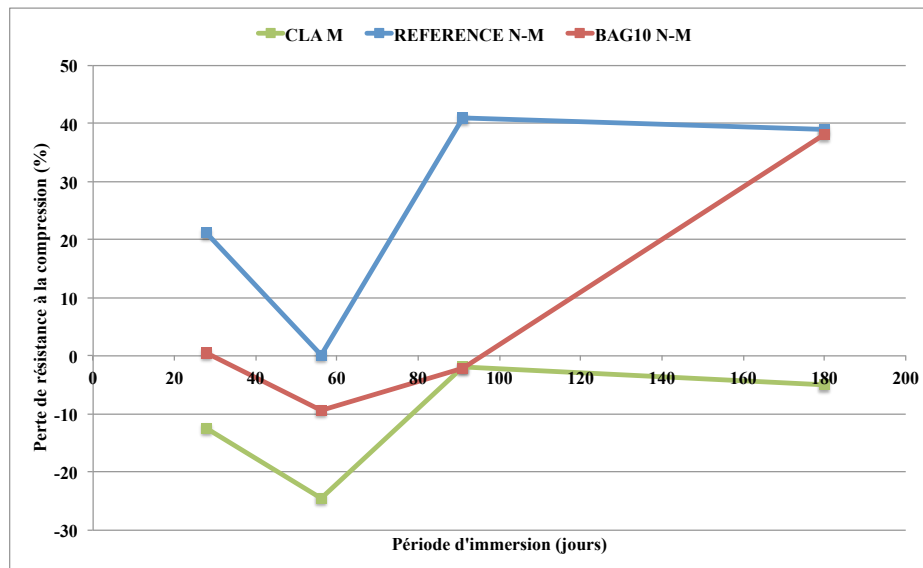


Figure 24 : Perte de résistance à la compression des mortiers immergés dans une solution de sulfate de sodium (5% en masse).

Nomenclature : CLA M = CEM II 32,5 N ; REFERENCE R-M = CEM I 52,5 R ; BAG 10 N-M= mortiers contenant 10% en masse de substitution du ciment par des cendres de bagasse de canne à sucre.

Cette étude nous a montré que le remplacement de 10% en masse de ciment par des cendres de bagasse de canne à sucre permet de limiter la perte de résistance à la compression des mortiers jusqu'à 180 jours, comme c'est le cas pour REFERENCE N-M. De ce point de vue, la substitution du ciment par 10% de cendres de bagasse est intéressante car elle permet de réduire la teneur en ciment tout en conservant des propriétés similaires. De plus, la résistance aux ions sulfates du mortier BAG10 N-M reste inférieure à celle du mortier référence contenant originellement 17% en masse de pouzzolane naturelle (CLA M). Il serait intéressant de mener une étude avec une teneur en cendres de bagasse égale à celle de la pouzzolane naturelle dans le ciment CLA.

1.3.4- Potentiel de corrosion en présence d'ions chlorures

L'opération Ecos-Nord C09P01 incluait l'estimation du potentiel anti-corrosif des matériaux pouzzolaniques. La figure 25 présente les mesures de potentiel de corrosion des mortiers modifiés immergés dans une solution de chlorure de sodium à 3,5 % massique.

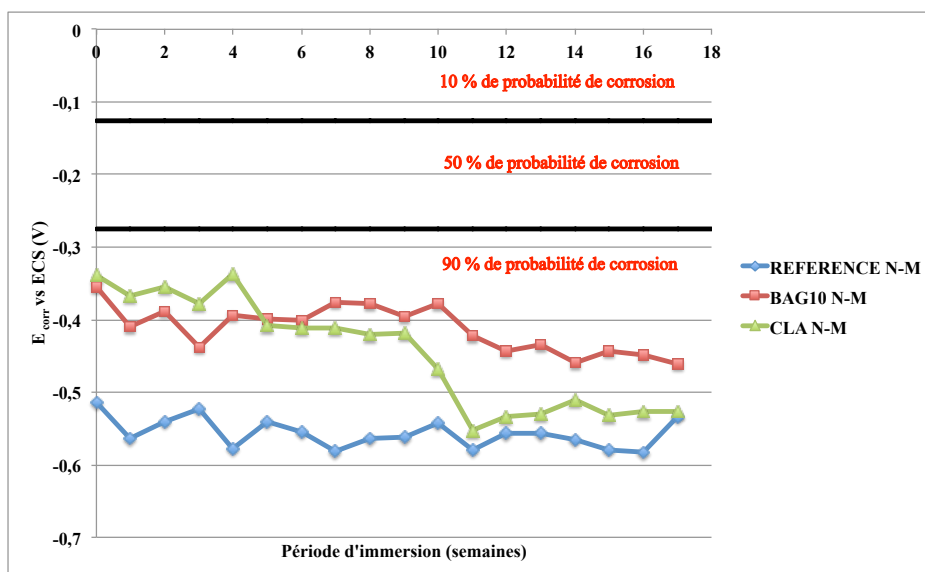


Figure 25 : Evolution du potentiel de corrosion en fonction de la période d'immersion des mortiers

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.

1.4- Substitution de la matrice cimentaire par des cendres de bagasse de granulométrie contrôlée (octobre 2013 à juin 2018)

La thèse (Ratiarisoa, 2018), entamée en 2013 par Valéry Ratiarisoa et soutenue en 2018, a été l'occasion de mieux comprendre le comportement de la matrice cimentaire substituée par des cendres de bagasse de canne à sucre. Ces cendres brutes furent collectées, en l'état, à la distillerie de Montebello (Petit-Bourg, Guadeloupe). Cependant la littérature nous enseigne que les conditions de calcination de la bagasse (température non contrôlée) et la présence d'impuretés (quartz, composés imbrûlés, ...) réduisent la réactivité pouzzolanique des cendres (Cordeiro et al., 2008 ; Cordeiro et al., 2009 ; Martinera Hernandez et al., 1998 ; Rodier, 2014). Alors, afin d'améliorer la pouzzolanité des cendres, nous avons choisi de recaliner les cendres brutes en laboratoire à 600°C puis de les tamiser afin d'accroître leur finesse et de réduire la teneur en impuretés (élimination des particules cristallines). Les cendres de bagasse furent tamisées à un diamètre seuil D_s compris entre 45 et 63 μm . Les tests chimiques,

physiques et observations morphologiques ont confirmé l'activité pouzzolanique des cendres de bagasse préparées dans ces conditions.

Les matériaux étudiés sont les suivants :

- *Matériaux pouzzolaniques : cendres de bagasse de canne à sucre, diamètres compris entre 45 et 63 μm*
- *Ciment : CEM I 52,5N*
- *Rapport eau/liant = 0,38 à 0,54 (selon la teneur en cendres de la matrice).*
- *Procédé d'élaboration : Norme NF EN 196-1*
- *Teneur massique de substitution : 30%*

Nous avons choisi un taux de substitution partielle du ciment (CEM I 52,5 N i.e. sans ajout) de 30 % massique par les cendres de bagasse qui a permis d'obtenir un liant composé avec une résistance à la compression similaire à celle du liant pur (100 % de ciment). L'ajout des cendres de bagasse permet de densifier la matrice augmentant ainsi sa résistance à la compression comme le montre la figure 26.

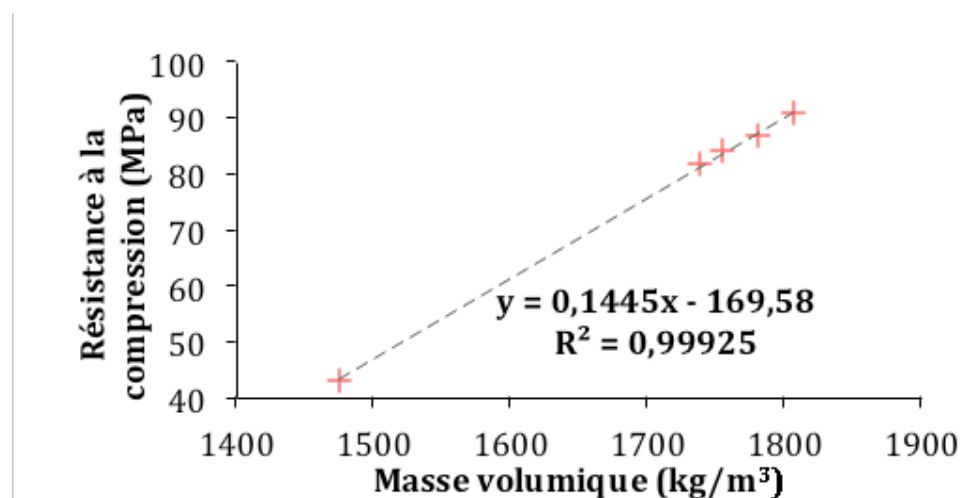


Figure 26 : Corrélation entre résistance à la compression et masse volumique du liant composé ciment-cendres de bagasse à 28 jours

Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus dans le cadre de la thèse de Loïc Rodier (Rodier, 2014) et présentés dans le paragraphe 1.3.2 (cf tableaux 23 et 24), on constate que le tamisage des cendres de bagasse permet d'améliorer d'environ 13% la résistance à la compression (pour une teneur de remplacement de 10% de cendres de bagasse du CEMI 52,5 N). De la même façon, le liant composé de 20% de cendres de

bagasse tamisées présente une résistance à la compression supérieure d'environ 15% par rapport à celle du liant ternaire.

Comme nous l'avons noté lors de la thèse de (Rodier, 2014), lors de l'hydratation du liant composé ciment - cendres de bagasse, il y a une diminution de la quantité de portlandite produite lorsque la fraction massique de cendres augmente. Cette réduction est liée à la dilution du ciment et à la consommation de la portlandite par les cendres de bagasse. La diminution de la quantité de portlandite réduit l'alcalinité de la solution interstitielle du liant composé (Ardanuy et al., 2015). La diminution de l'alcalinité de la solution interstitielle du liant composé conduirait à la préservation des propriétés mécaniques des ressources lignocellulosiques dans le composite.

Nous avons différencié l'effet filler des cendres de bagasse de l'effet chimique de la réaction pouzzolanique en quantifiant leur contribution à l'augmentation de la résistance à la compression des matrices cimentaires modifiées (Figure 27).

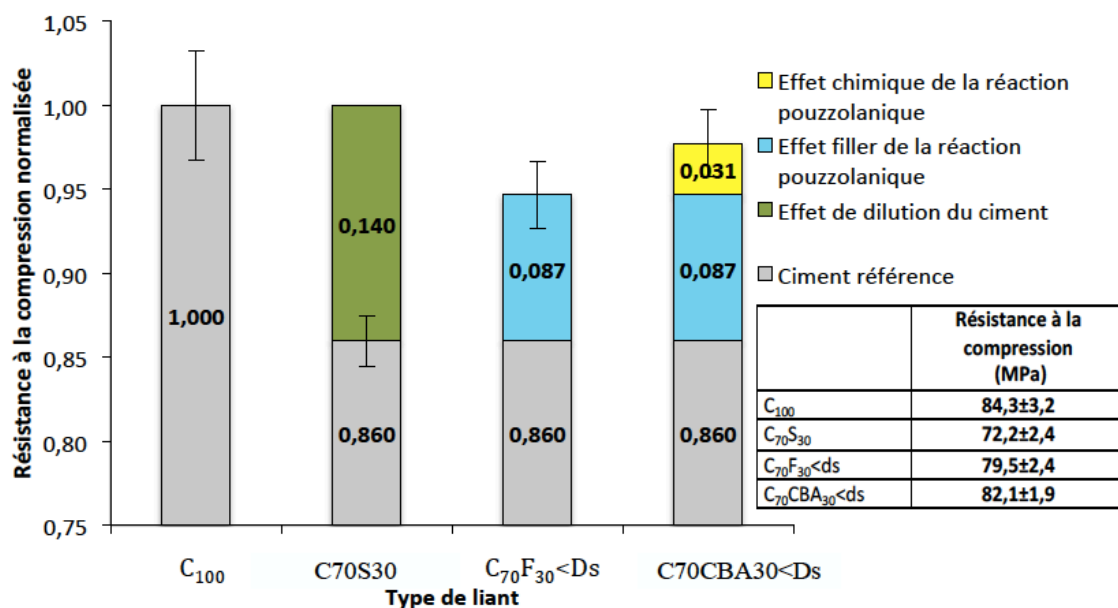


Figure 27 : Contribution des effets filler, dilution, chimique sur la résistance à la compression du liant composé ciment - cendres de bagasse

Nomenclature : C₁₀₀ : liant pur, C_{70CBA30<Ds} : liant composé contenant 70% en poids de ciment pur + 30% en poids de cendres de bagasse de granulométrie inférieure à D_s, C_{70F30<Ds} : liant composé contenant 70% en poids de ciment pur + 30% en poids de filler (sable normalisé broyé) de granulométrie inférieure à D_s, C_{70S30} : liant composé contenant 70% en poids de ciment pur+30% en poids de sable (normalisé non broyé).

Les résistances à la compression des liants C_{100} , $C_{70}CBA_{30}600<Ds$, $C_{70}F_{30}<Ds$ et $C_{70}S_{30}$ ont été déterminées. Les valeurs obtenues ont été ensuite normalisées par rapport à la résistance à la compression du liant témoin (C_{100}) (Figure 28). Les résultats montrent que l'effet filler des cendres de bagasse engendre une augmentation de 8,7 % de la résistance à la compression et l'effet chimique de la réaction pouzzolanique une augmentation de 3,1%. La contribution de l'effet de remplissage des pores du liant par les cendres de bagasse sur la résistance à la compression du liant est supérieure à celle liée à la réaction pouzzolanique.

1.5- Conclusion sur la modification de la matrice par des matériaux pouzzolaniques

Parmi les différents types de cendres (bagasse, cacao, machefer) étudiées au laboratoire, les cendres de bagasse de canne à sucre se démarquent favorablement. En effet, 10% en poids de ces cendres substituées au ciment ont permis d'obtenir les résistances mécaniques en flexion et en compression plus compétitives.

Cette même teneur en cendres de bagasse de canne à sucre permet au liant modifié d'être moins vulnérable quant à la corrosion de leur renfort métallique.

Les travaux menés durant la thèse de Valéry Ratiarisoa (Ratiarisoa, 2018) ont permis d'optimiser la granulométrie des cendres de bagasse afin d'améliorer leur réactivité pouzzolanique.

2- Modification de la surface des fibres végétales

L'adhésion fibre-matrice peut être améliorée par la modification de la topologie de la surface de la fibre. Divers traitements permettent la modification de la surface des fibres. Ces traitements améliorent la mouillabilité de la fibre avec la matrice et créent un lien fort à l'interface fibre-matrice. Une bonne adhésion à l'interface contribue à son tour, à l'amélioration du transfert de charges entre les fibres et la matrice et par conséquent à des propriétés mécaniques accrues (Rokbi and Osmani, 2011). L'étude de la modification de la surface de diverses fibres végétales (bagasse, coir de coco, gaine foliaire du cocotier, tronc de bananier, ...) a été menée au laboratoire, les résultats reportés ici concernent essentiellement les fibres de bagasse, les plus disponibles sur le territoire.

2.1- Pyrolyse des fibres de bagasse de canne à sucre

Ce qui suit est la synthèse des principales observations obtenues sur les fibres de bagasse pyrolysées (granulométrie entre 0,4 et 1 mm) durant la thèse de Loïc Rodier (Rodier, 2014). La pyrolyse a été menée à 200°C pendant 2h, sous flux de N₂ (2 L/h) ((Bilba and Ouensanga, 1996) pour le choix des paramètres de pyrolyse).

2.1.1- Morphologie des fibres de bagasse

La figure 28 montre des clichés obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB) des fibres de bagasse brutes (Figure 28a) et pyrolysées (Figure 28b). La fibre de bagasse brute 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.

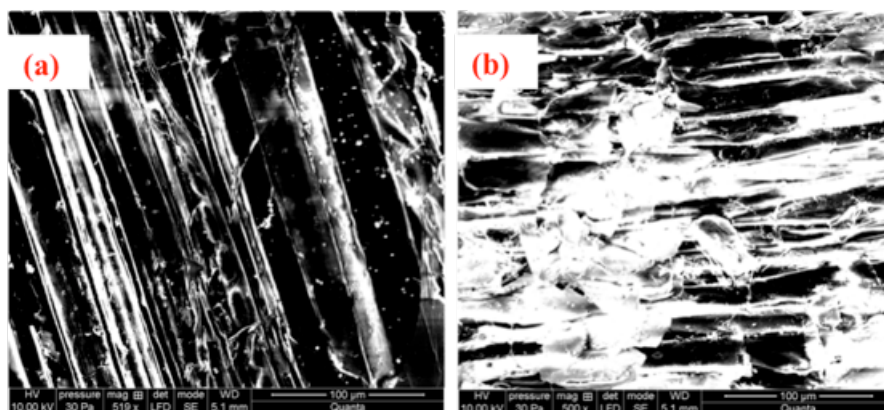


Figure 28 : Clichés MEB (x500) (a) d'une fibre de bagasse brute et (b) d'une fibre de bagasse pyrolysée

Le traitement thermique par pyrolyse à 200 °C pendant 2 heures conduit à une augmentation de la rugosité de la surface de la fibre de bagasse.

2.1.2- Evolution des groupements chimiques.

La figure 29 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, bien décrits dans la littérature, des hydrates de carbone (cellulose et hemicellulose) et de la lignine (Rodier, 2014).

Ces mêmes signaux 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 les auteurs (Bilba and Ouensanga, 1996) et (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.

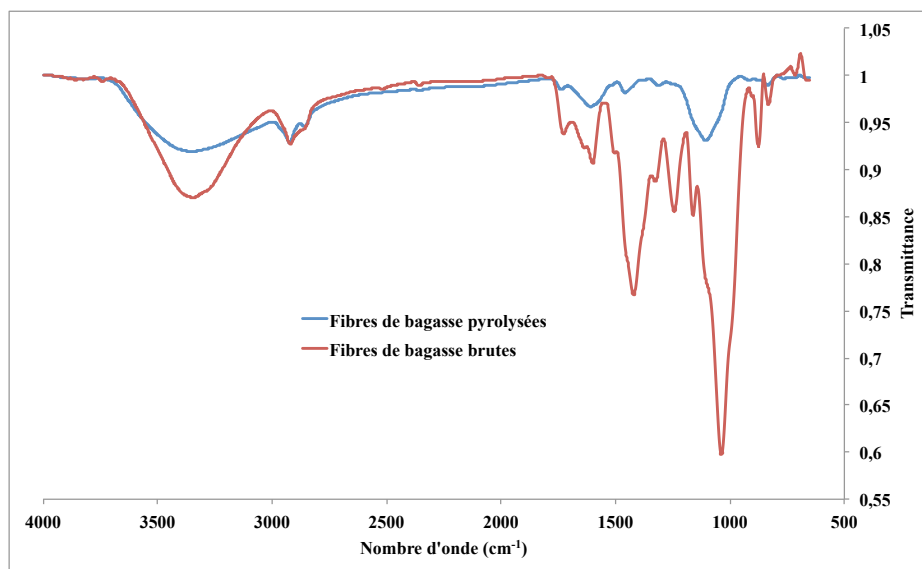


Figure 29 : Spectres infrarouge à transformée de Fourier des fibres de bagasse brutes et pyrolysées

En effet, il a été montré que la réification 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).

2.1.3- Décomposition thermique des fibres de bagasse

La décomposition thermique des fibres de bagasse a été suivie par calorimétrie différentielle à balayage (Figure 30). Les courbes de perte de masse (TG) et de dérivée de perte de masse (DTG) (Figure 30) ont été décomposées en trois zones :

- zone 1 : évaporation de l'humidité (29 - 150 °C),
- zone 2 : décomposition principale de la matière organique (150 - 420 °C)
- zone 3 : poursuite de cette décomposition (420 - 900 °C).

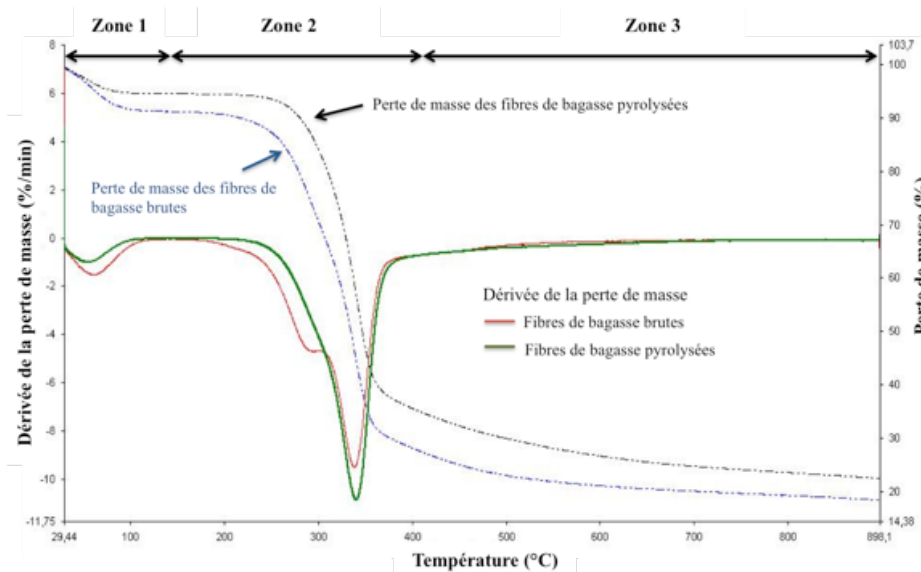


Figure 30 : Courbes thermogravimétriques des fibres de bagasse brutes et pyrolysées

DTG des fibres de bagasse brutes :

- zone 1 : le pic observé est attribué à la perte d'eau dans les fibres.
- zone 2 : deux pics sont observés ; le premier entre 171 et 306 °C attribué à la décomposition de l'hémicellulose et le deuxième pic entre 306 et 417 °C attribué à la décomposition de la cellulose (Aboyade et al., 2011 ; Mortari et al., 2010).
- zones 2 et 3 : 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).

DTG des fibres de bagasse pyrolysées :

La décomposition de l'hémicellulose sur la courbe dérivée de la perte de masse des fibres de bagasse pyrolysées n'est pas notée. En outre, une augmentation d'environ 14% de l'intensité du pic lié à la cellulose est remarquée. 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 29) susceptible de fixer les molécules d'eau par des liaisons hydrogène.

TG des fibres de bagasse brutes et pyrolysées :

- zone 1 : 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 adéquation 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 29).
- zone 2 : zone de la perte de masse la plus élevée ; en effet, 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 and 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 29) est corrélée par ces observations.
- zone 3 : poursuite de la décomposition jusqu'à une perte de masse constante.

Le traitement thermique par pyrolyse à 200 °C pendant 2 heures permet de dégrader préférentiellement l'hémicellulose qui a un effet retardateur sur l'hydratation du ciment et de limiter le nombre de groupements susceptibles de fixer l'eau.

2.1.4- Absorption d'eau par les fibres de bagasse

Les courbes des masses d'eau absorbée par les fibres de bagasse brutes et pyrolysées en fonction du temps (Figure 31) 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.

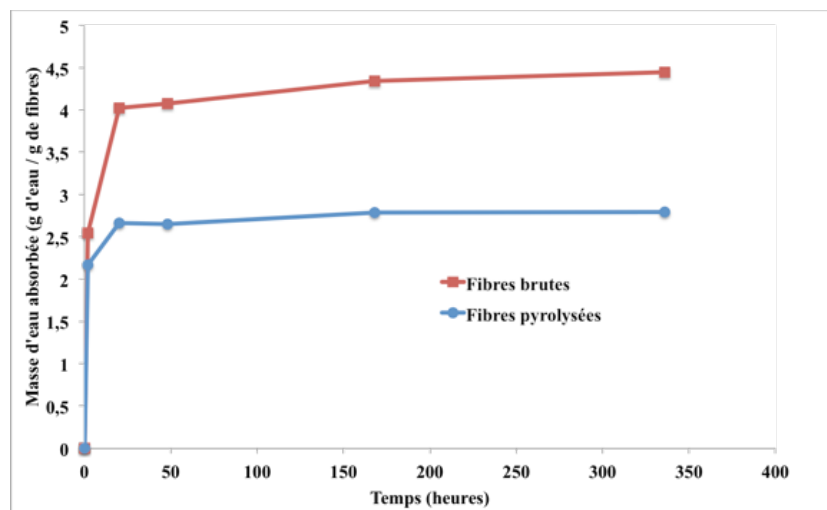


Figure 31 : Masse d'eau absorbée par les fibres de bagasse brutes et pyrolysées au cours du temps

Bilba et Ouensanga ont montré que les fibres de bagasse traitées thermiquement à 200 °C sont moins hygroscopiques que les fibres brutes (Bilba and Ouensanga, 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 and Ouensanga, 1996). La diminution de l'intensité de la bande caractéristique du groupement -OH obtenue pour les fibres pyrolysées (Figure

29) 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.

2.2 - Hornification

Ce traitement, appliqué à des fibres végétales longues de bagasse de canne à sucre et de coir de cocotier durant le stage de M2 soutenu par Maïté Nuissier (Nuissier, 2016), sera davantage explicité par la suite de ce manuscrit. Il en est principalement ressorti que le cycle de mouillage-séchage étudié augmente la teneur en lignine (donc diminue les teneurs en cellulose et hémicellulose) des fibres de coir. Or, la lignine est un polymère hydrophobe.

Le traitement d'hornification permettrait de réduire l'absorption d'eau des fibres longues de coir de coco.

2.3- Conclusion sur la modification de surface des fibres végétales

La modification de la surface des fibres végétales par pyrolyse et hornification rend les fibres traitées moins hydrophiles et donc davantage compatibles lorsqu'elles seront mises en oeuvre dans le milieu alcalin cimentaire. Par conséquent la durabilité des composites intégrant ces fibres traitées devrait être augmentée.

3- Composites à matrice cimentaire modifiée renforcée par des fibres végétales traitées

Le recours à des fibres végétales en tant que renfort est intéressant à plusieurs titres :

- (1) améliorer la résistance à la propagation des fissures dans le matériau composite, la durabilité et la résistance à la rupture par rapport à la matrice non renforcée ;

- (2) capacité à contrôler la croissance des fissures et à augmenter la ductilité ;
- (3) obtenir des matériaux de construction plus légers (par rapport aux bétons classiques) dans la mesure où les fibres végétales sont moins denses que les armatures conventionnelles ;
- (4) une réduction du coût de revient des matériaux.

Les objectifs que nous espérons que ces composites renforcés par des fibres végétales rempliront sont une amélioration des propriétés mécaniques, thermiques, hydriques et un maintien de ces propriétés dans le temps.

3.1- Composites à matrice minérale ternaire

Ces travaux sont issus de la thèse soutenue par Loïc Rodier (2010-2014) (Rodier, 2014).

- *Matrices :*

(1) *liant complexe : 80% de ciment CEM I 52,5 N + 15% de pouzzolane naturelle ($d_{50} = 9,50 \mu\text{m}$) + 5% de cendres de bagasse ($d_{50} = 13,05 \mu\text{m}$, matrice ternaire qui est notée POU15BAG5^{††},*

(2) *liant complexe : 80% de ciment CEM I 52,5 N + 15% de pouzzolane naturelle ($d_{50} = 9,50 \mu\text{m}$) + 5% de cendres de bambou ($d_{50} = 11,36 \mu\text{m}$, matrice ternaire qui est notée POU15BAM5^{‡‡},*

(3) *liant commercial CLA contenant originellement 17% en poids de pouzzolane naturelle*

- *Fibres : bagasse de canne à sucre de granulométrie 0,4 - 1 mm*
- *Traitement des fibres végétales : pyrolyse à 200°C (2h, N₂, 2 L/h)*
- *Teneurs massiques de fibres incorporées : 2 à 6%*
- *Rapport eau/liant = 0,5*
- *Procédé d'élaboration : Norme NF EN 196-1*

Les formulations des composites fibres végétales / ciment élaborées et caractérisées sont présentées par le tableau 27.

^{††} Ce liant contient 3 constituants : CEM + 15% pouzzolane naturelle + 5% cendres de bagasse de canne à sucre

^{‡‡} Ce liant contient 3 constituants : CEM + 15% pouzzolane naturelles + 5% cendres de bambou

Ces composites à base de mortier ont vieilli 28 et 90 jours en enceinte climatique à 23°C et 50% d'humidité relative afin d'étudier leur comportement à court et moyen termes. Nous avons également mené un travail sur la durabilité de ces matériaux et étudié l'influence de la nature chimique des cendres sur les propriétés thermiques et mécaniques des composites à 180 et 360 jours, vieillis dans divers environnements : en enceinte climatique à 23 °C et 50 % d'humidité relative, dans des bains aqueux à 23 et 40 °C. Ces deux derniers environnements sont considérés comme des vieillissements accélérés, afin de simuler le comportement des matériaux dans un milieu tropical après quelques années de saisons pluvieuses. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus pour des composites élaborés avec une matrice commerciale 100% CLA et contenant des fibres tantôt brutes, tantôt pyrolysées aux mêmes teneurs que celles étudiées dans les composites à matrice cimentaire modifiée.

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
<i>POU15BAM5 2B</i>	<i>560</i>	<i>0</i>	<i>105</i>	<i>0</i>	<i>35</i>	<i>14</i>	<i>0</i>	<i>560</i>
<i>POU15BAM5 4B</i>	<i>560</i>	<i>0</i>	<i>105</i>	<i>0</i>	<i>35</i>	<i>28</i>	<i>0</i>	<i>560</i>
<i>POU15BAM5 6B</i>	<i>560</i>	<i>0</i>	<i>105</i>	<i>0</i>	<i>35</i>	<i>42</i>	<i>0</i>	<i>560</i>
<i>POU15BAM5 2P</i>	<i>560</i>	<i>0</i>	<i>105</i>	<i>0</i>	<i>35</i>	<i>0</i>	<i>14</i>	<i>560</i>
<i>POU15BAM5 4P</i>	<i>560</i>	<i>0</i>	<i>105</i>	<i>0</i>	<i>35</i>	<i>0</i>	<i>28</i>	<i>560</i>
<i>POU15BAM5 6P</i>	<i>560</i>	<i>0</i>	<i>105</i>	<i>0</i>	<i>35</i>	<i>0</i>	<i>42</i>	<i>560</i>
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

Tableau 27 : Formulations des composites fibres végétales/ciment

Nomenclature : POU = pouzzolane naturelle, BAG = cendres de bagasse, BAM = cendres de bambou et X = teneur massique de substitution ; xB et xP sont respectivement les teneurs massiques en fibres brutes et pyrolysées par rapport au liant, avec x = 2, 4 ou 6%

Exemple : POU15BAG5 6P, le composite est constitué de 80% de ciment CEM I 52,5 N, 15% de pouzzolane naturelle, 5% de cendres de bagasse et 6% de fibres pyrolysées.

3.1.1- En environnement contrôlé (enceinte climatique maintenue à 23 °C et 50 % d'humidité relative)

3.1.1.1- Porosités accessibles à l'eau

L'ajout de fibres de bagasse dans la matrice modifiée POU15BAG5 et dans le ciment commercial CLA augmente la porosité accessible à l'eau des composites (Figure 32). Ces porosités accessibles à l'eau élevées pourraient conduire à de mauvaises propriétés mécaniques au mieux égales à celles du ciment, mais à des conductivité thermique et capacité calorifique inférieures à celles du ciment commercial. 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.

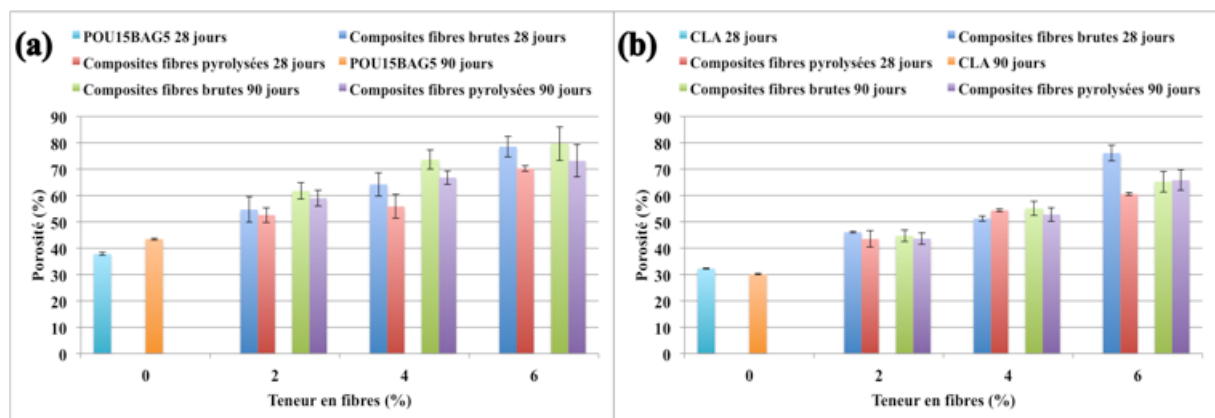


Figure 32 : Porosités accessibles à l'eau des composites élaborés à partir de (a) la matrice modifiée (POU15BAG5) et (b) du ciment commercial (CLA) à 28 et 90 jours

3.1.1.2- Contrainte à la flexion des composites

Rappelons-le, l'efficacité de l'incorporation de fibres végétales dans la matrice cimentaire peut être évaluée par l'amélioration des contraintes à la flexion par rapport à la matrice sans fibres (Bentur et Mindless, 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 33.

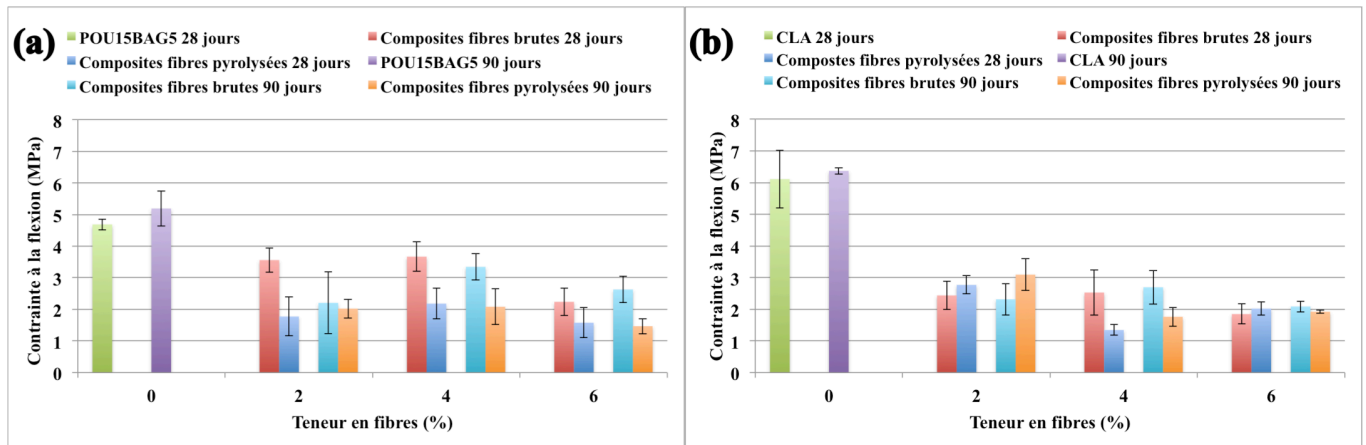


Figure 33 : Contraintes à la flexion des composites élaborés à partir (a) de la matrice modifiée POU15BAG5 et (b) du ciment commercial CLA à 28 et 90 jours

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 est davantage compatible avec 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.

3.1.2- Dans différents environnements aqueux (bain aqueux maintenu à 23 °C et bain aqueux maintenu à 40 °C)

3.1.2.1- Porosités accessibles à l'eau des composites

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 34.

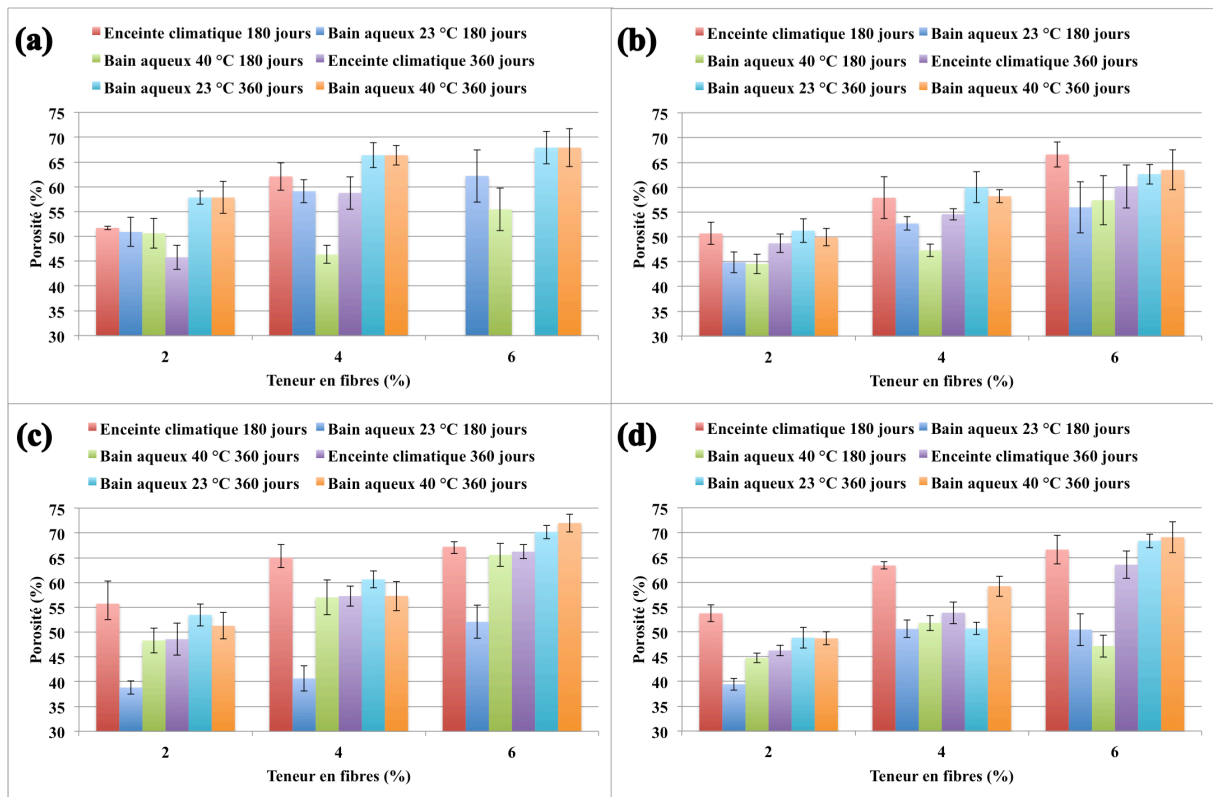


Figure 34 : Porosités accessibles à l'eau des composites élaborés à partir des matrices modifiées POU15BAG5 avec (a) des fibres brutes et (b) des fibres des pyrolysées et POU15BAM5 avec (c) des fibres brutes et (d) des fibres des pyrolysées à 180 et 360 jours

Un vieillissement en enceinte climatique conduit aux composites ayant les porosités accessibles à l'eau les plus faibles.

3.1.2.2- Contraintes à la flexion des composites

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 35.

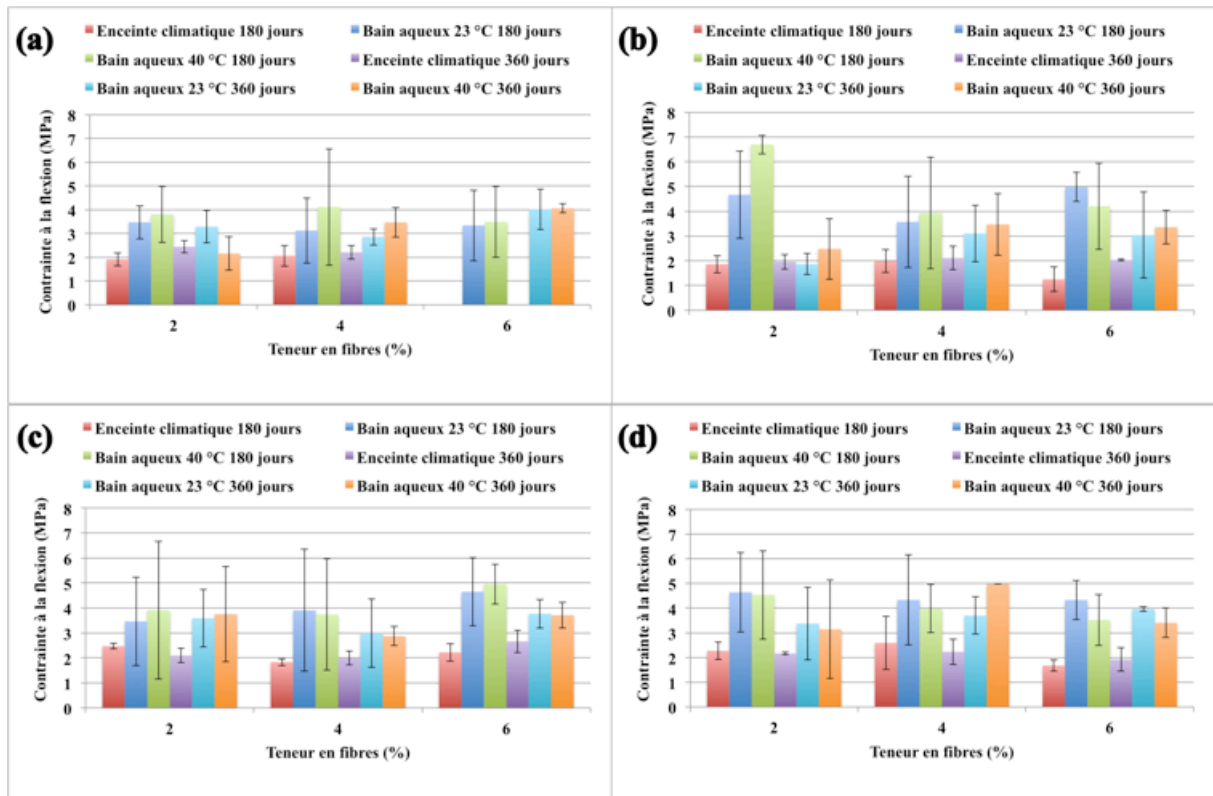


Figure 35 : Contraintes à la flexion des composites élaborés à partir des matrices modifiées POU15BAG5 avec (a) des fibres brutes et (b) des fibres des pyrolysées et POU15BAM5 avec (c) des fibres brutes et (d) des fibres des pyrolysées, à 180 et 360 jours

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 à la 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 (30 ou 40°C) ne semble pas influencer la résistance à la flexion des composites. Quelque soit le type de cendres utilisé les composites à matrices modifiées présentent des contraintes à la flexion similaires. Seuls les composites POU15BAG5 renforcés par des fibres pyrolysées présentent des résistances à la flexion compétitives par rapport au ciment commercial lors d'un vieillissement aqueux à 180 jours.

Néanmoins, 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 probablement fragilisé les composites en créant des microfissures.

Les principaux résultats de cette étude ont fait l'objet de deux publications co-écrites avec le Docteur L. Rodier (Bilba et al., 2016 ; Rodier et al., 2017).

3.2- Conclusion de l'étude

Le composite élaboré à partir de la matrice ternaire POU15BAG5 est moins vulnérable mécaniquement lorsque cette matrice est associée à des fibres brutes. Cette matrice ternaire est moins agressive envers les fibres végétales brutes que ne l'est le ciment commercial CLA. La matrice ternaire POU15BAG5 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 utilisées (bagasse ou bambou), les contraintes à la flexion des composites à matrice ternaire sont similaires. A ces âges, pour obtenir les contraintes à la flexion les plus élevées, le vieillissement en bain aqueux est le plus adéquat, ce qui laisse présager un comportement mécanique stable jusqu'à 360 jours en milieu tropical humide.

4- Conclusion partielle sur l'amélioration de l'interface fibres / matrice

Dans ce chapitre, j'ai présenté les deux stratégies appliquées au laboratoire, en l'occurrence (1) la modification de la matrice minérale et (2) la modification des fibres végétales, avec pour objectif d'améliorer la durabilité du matériau composites et notamment ses propriétés mécaniques, tout en valorisant la biomasse tropicale locale.

Le tableau 28 récapitule les différentes études menées au laboratoire afin de juger de l'efficacité de ces stratégies ; seuls les travaux menés dans le cadre des thèses de Loïc Rodier et de Valéry Ratiarisoa relèvent de la stratégie 2.

J'ai décliné ces stratégies selon la nature des matériaux non conventionnels élaborés et caractérisés.

	Stratégie	Matrice modifiée seule	Matrice commerciale associée à du matériel végétal brut	Matrice modifiée associée à du matériel végétal brut	Matrice commerciale associée à du matériel végétal traité	Matrice modifiée associée à du matériel végétal traité
Stage M2 M.J. Kanuty	1	X				
Stage M2 S. Irep	1	X				
Stage M2 L. Rodier	1	X				
Thèse L. Rodier	1 et 2	X	X	X	X	X
Thèse V. Ratiarisoa	1 et 2	X		X	X	X

Tableau 28 : Récapitulatif des études présentées dans ce chapitre 2.

Il y a une forte disparité entre le nombre d'études menées selon les stratégies et même, pour une même stratégie, selon les matériaux composites envisagés.

→ Dorénavant, il faudra que nous soyons vigilants et menions systématiquement des études complètes et avec les mêmes matières premières qui nous permettent de comparer les deux stratégies.

5- Evaluation de la pertinence des stratégies :

Stratégie 1 : modification de la réactivité chimique de la matrice cimentaire par ajout et/ou substitution d'additifs minéraux, élaboration et caractérisation de liants composés

(i) Matrice binaire

Pour mener à bien cette stratégie, à partir de 2008, nous nous sommes consacrés à l'évaluation du potentiel pouzzolanique de plusieurs matériaux d'origine végétale ou minérale afin de les substituer à la matrice cimentaire. A l'époque, ce domaine était nouveau au laboratoire et il a fallu que nous menions une étude bibliographique sur la pouzzolanité et mettions en place les méthodes de caractérisation de cette dernière. Aujourd'hui, c'est la stratégie sur laquelle nous avons le plus de recul : nous savons comment déterminer et promouvoir la pouzzolanité des matériaux de substitution envisagés. Parmi tous les matériaux à potentiel pouzzolanique étudiés et caractérisés, les cendres de bagasse de canne à sucre calcinées à 600°C et tamisées sont les matériaux

de substitution nous ayant permis d'obtenir les matrices modifiées aux propriétés physico-chimiques et mécaniques les plus compétitives par rapport à la matrice commerciale non modifiée.

Le tableau 29 est le récapitulatif des études que nous avons menées sur les matériaux pouzzolaniques.

CONNAISSANCE DES MATERIAUX DE SUBSTITUTION	ELABORATION DES LIANTS COMPOSES	CARACTERISATIONS DES LIANTS COMPOSES
<ul style="list-style-type: none"> * Espèces botaniques étudiées : <ul style="list-style-type: none"> - Bagasse de canne à sucre - Bambou - Cabosses de cacao * Espèces minérales étudiées : <ul style="list-style-type: none"> - Mâchefers de charbon - Pouzzolanes * Caractérisation réalisées : <ul style="list-style-type: none"> - Compositions élémentaires et teneurs en oxydes - Teneurs en chaux fixée, essai Chapelle - Masse volumique - Surface spécifique - Humidité - Décomposition thermique - Observation par microscopie électronique à balayage 	<ul style="list-style-type: none"> * Type de matériaux élaborés : pâtes et mortiers cimentaires * Méthodes d'élaboration : malaxage manuel (non normalisé), EN 196-5, EN 196-1 * Teneurs en eau étudiées (eau/liant) : 0,38 à 0,54 ; 0,4 ; 0,485 ; 0,5 	<ul style="list-style-type: none"> * Propriétés mécaniques : flexion, compression, indice d'activité pouzzolanique. * Porosité accessible à l'eau. * Résistance aux agents agressifs

Tableau 29 : Récapitulatif des études menées sur la pouzzolanité au laboratoire depuis 2008

(ii) Matrice ternaire : Comparaison entre les composites à matrice ternaire renforcés par des fibres végétales brutes et les composites à matrice commerciale renforcés par des fibres végétales brutes : influence de la modification de la matrice.

Seuls les travaux menés durant la thèse de Loïc Rodier (Rodier, 2014) nous permettent d'étudier l'influence de la modification chimique de la matrice. Le tableau 30 résume cette comparaison aux faibles âges et en environnement contrôlé. Les valeurs indiquées sont les pourcentages d'augmentation ou de diminution par rapport aux valeurs des mêmes grandeurs pour la matrice commerciale.

Jeunes âges (28 et 90 jours)	Nature de l'environnement	Composites à matrice ternaire renforcée par des fibres végétales brutes toutes teneurs confondues	Composites à matrice commerciale renforcée par des fibres végétales brutes toutes teneurs confondues
Masse volumique apparente 28/90 jours	Contrôlé	+ 4,85% / + 6,51%	+ 5,51% / + 6,42%
Porosité accessible à l'eau 28/90 jours	Contrôlé	+ 73,93% / + 64,10%	+ 79,24% / + 82,47%
Contrainte à la flexion 28/90 jours	Contrôlé	- 32,69% / - 44,25%	- 62,80% / - 62,90%

Tableau 30 : Influence de la nature de la matrice sur les propriétés physiques et mécaniques des composites aux jeunes âges et en environnement contrôlé (propriétés comparées à celles de la matrice commerciale)

Aux jeunes âges, le renfort fibreux dégrade les propriétés des matrices ternaire et commerciale, particulièrement la porosité accessible à l'eau. Cependant, proportionnellement, on remarque que les propriétés des matériaux composites sont dégradées dans une moindre mesure quand la matrice est ternaire. Ainsi, en affinant les granulométries des matériaux pouzzolaniques et la méthode d'élaboration des composites à matrice ternaire, ces derniers pourraient permettre d'atteindre des performances mécaniques se rapprochant davantage de celles de la matrice commerciale.

Le tableau 31 présente les propriétés physico-chimiques et mécaniques observées pour les liants binaires/ternaires et comparées à celles du ciment commercial. A la lecture du tableau 31, les liants binaires les plus compétitifs, du point de vue mécanique, par rapport au ciment commercial sont les ciments modifiés par des cendres de bagasse de granulométrie contrôlée (diamètres compris entre 45 et 63 μm). Ainsi, il semblerait que le facteur le plus influant dans la promotion de la pouzzolanité, davantage que la teneur en oxydes $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ou encore la teneur en phase amorphe, soit la taille des particules des matériaux pouzzolaniques.

Propriétés	Liant binaire				Liant ternaire	
	BAG	BAM	PN	MÂC	BAG	BAM
Masse volumique apparente	<	nd	nd	nd	>	nd
Porosité accessible à l'eau	nd	nd	nd	nd	>	nd
Contrainte à la flexion	nd	nd	nd	>	<	nd
Résistance à la compression	>	<	<	nd	nd	nd
Indice d'activité pouzzolanique 7 /28 jours	90%/90%	85%/81%	85%/79%	nd	79%/81%	85%/78%

Tableau 31 : Evolution des caractéristiques des liants modifiés comparées à celles du ciment commercial

N.B : Ce tableau met en lumière la disparité entre les études que nous avons menées et la nécessité de mettre en place, à l'avenir, le même programme expérimental dès que nous souhaiterons caractériser des liants binaires et ternaires.

Stratégie 2 : Traitements des fibres végétales, élaboration et caractérisation de matériaux composites renforcés par les fibres végétales traitées

(i) Comparaison entre les composites à matrice commerciale renforcée par des fibres végétales brutes et les composites à matrice commerciale renforcée par des fibres végétales traitées : influence du traitement des fibres.

L'influence du traitement des fibres a été étudiée durant la thèse de Loïc Rodier (Rodier, 2014). Aux jeunes âges et en environnement contrôlé, cette comparaison est résumée par le tableau 32. Les valeurs indiquées sont les pourcentages d'augmentation ou de diminution par rapport aux valeurs des mêmes grandeurs pour la matrice commerciale.

Jeunes âges (28 et 90 jours)	Nature de l'environnement	Composites à matrice commerciale renforcée par des fibres végétales brutes toutes teneurs confondues.	Composites à matrice commerciale renforcée par des fibres végétales traitées toutes teneurs confondues.
Masse volumique apparente 28/90 jours	Contrôlé	+ 5,51% / + 6,42%	+3,39% / + 4,34%
Porosité accessible à l'eau 28/90 jours	Contrôlé	+ 79,24% / + 82,47%	+ 63,77 % / + 79,38%
Contrainte à la flexion 28/90 jours	Contrôlé	- 62,80% / - 62,90%	- 66,50% / - 64,57%

Tableau 32 : Influence du traitement des fibres végétales sur les propriétés physiques et mécaniques des composites aux jeunes âges et en environnement contrôlé (propriétés comparées à celles de la matrice commerciale).

Quelle que soit la matrice envisagée, le renfort fibreux dégrade ses performances. Aux jeunes âges, le traitement des fibres végétales permet aux composites d'atteindre une augmentation de la masse volumique moindre, une augmentation de la porosité moindre mais des propriétés mécaniques légèrement plus faibles que celles des composites renforcés par des fibres végétales brutes. Du point de vue mécanique, le traitement des fibres végétales, dans cet intervalle d'étude, n'est pas nécessaire.

(ii) Comparaison entre les composites à matrice ternaire renforcée par des fibres traitées et les composites à matrice commerciale renforcée par des fibres traitées : influence de la modification de la matrice associée à un traitement des fibres végétales.

Ce sont toujours les travaux menés par Loïc Rodier durant sa thèse (Rodier, 2014) qui permettent de faire cette comparaison aux jeunes âges en environnement contrôlé (Tableau 33). Les valeurs indiquées sont les pourcentages d'augmentation ou de diminution par rapport aux valeurs des mêmes grandeurs pour la matrice commerciale.

Jeunes âges (28 et 90 jours)	Nature de l'environnement	Composites à matrice ternaire renforcée par des fibres végétales traitées toutes teneurs confondues.	Composites à matrice commerciale renforcée par des fibres végétales traitées toutes teneurs confondues.
Masse volumique apparente 28/90 jours	Contrôlé	+ 5,86% / + 2,36%	+3,39% / + 4,34%
Porosité accessible à l'eau 28/90 jours	Contrôlé	+ 57,50% / + 52,51%	+ 63,77 % / + 79,38%
Contrainte à la flexion 28/90 jours	Contrôlé	- 32,69% / - 47,46%	- 66,50% / - 64,57%

Tableau 33 : Influence de la nature de la matrice lorsqu'elle est renforcée par des fibres végétales traitées aux jeunes âges et en environnement contrôlé (propriétés comparées à celles de la matrice commerciale).

Le renfort fibreux, quel qu'il soit, dégrade les propriétés de la matrice. Aux jeunes âges, proportionnellement, l'augmentation de porosité accessible à l'eau est davantage modérée dans le cas de la matrice ternaire. Cette dernière permet des diminutions moins élevées de la résistance à la flexion : elle apparaît donc moins agressive que la matrice commerciale vis-à-vis des fibres traitées.

La comparaison des tableaux 30 et 33 permet de mettre en lumière l'effet combiné de la modification chimique du liant et du traitement des fibres sur les trois caractéristiques étudiées. Il apparaît que, du point de vue mécanique, la mise en œuvre d'un liant à trois constituants est davantage favorable au maintien de la résistance à la flexion que la mise en œuvre de la matrice commerciale. En effet, la perte de résistance est deux fois moins élevée pour le composite fait du liant ternaire comparativement au composite préparé à partir du liant commercial, à 28 jours. En revanche, le traitement des fibres placées dans un liant ternaire n'apporte pas de gain significatif du point de vue mécanique à 28 jours mais il commence à le devenir à 90 jours (- 44% pour la contrainte du composite fibres brutes/liant ternaire contre -47% pour le composite fibres pyrolysées/liant ternaire). Il en est de même pour la matrice commerciale, ce sont les composites faits de fibres brutes qui présentent la diminution des résistances mécaniques la moins élevée.

Du point de vue mécanique, la stratégie 1 (modification de la réactivité de la matrice) s'avère pertinente afin de contribuer à l'amélioration de l'interface fibres végétales/matrice. Cette stratégie serait intéressante écologiquement/économiquement aux jeunes âges et en environnement contrôlé, mais elle devra être optimisée en terme de procédé d'élaboration des matériaux et de finesse des matériaux pouzzolaniques.

Quant à la stratégie 2 (traitement par pyrolyse de la surface des fibres végétales), bien que sur l'aspect mécanique elle ne semble pas présenter de grand apport aux propriétés des composites, il serait intéressant de l'évaluer dans une matrice ternaire, notamment sur de plus larges échelles de temps.

Chapitre 3 : Compréhension du comportement thermique des matériaux composites à matrice minérale et de leurs constituants

L'étude de la chaleur d'hydratation de pâtes de ciment (modifiées ou non) aux jeunes âges permet d'estimer le flux de chaleur dégagée par la pâte de ciment au cours du temps renseignant ainsi sur la prise du matériau et la chaleur totale dégagée lors de l'hydratation, information utile lorsque le ciment est coulé sur les chantiers. Jusqu'à 2006, la thématique CFV se consacrait principalement à l'étude de la modification de la surface des fibres végétales et à l'hydratation des matériaux composites élaborés.

Dans notre approche systémique des matériaux composites, nous souhaitons que les matériaux élaborés soient davantage isolants thermiques que les matériaux conventionnels classiques afin que leur utilisation soit envisagée par le secteur de la construction. A terme, de tels matériaux contribueraient à la diminution du recours à la climatisation.

L'efficacité énergétique des bâtiments dépend du comportement hygrothermique de l'enveloppe du bâtiment et de la performance des systèmes de murs à ossature de béton traditionnels. Ce comportement est lié aux propriétés hydriques et thermiques des matériaux constitutifs de l'enveloppe et des parois internes du bâtiment. Parmi ces propriétés, on retrouve la conductivité thermique (qui dépend de plusieurs paramètres tels que la densité, la teneur en eau et la température) et la chaleur spécifique.

La conductivité thermique (λ en W/m.K) représente la quantité de chaleur transférée en une unité de temps au travers d'un matériau d'une unité de surface et d'une unité d'épaisseur, quand les deux faces opposées diffèrent d'une unité de température. Plus la conductivité thermique est faible, plus le matériau conduit peu la chaleur et donc plus il est isolant thermique.

La chaleur spécifique (C_p en J/g.K) d'un corps est la quantité d'énergie à apporter à ce corps pour élever d'un Kelvin la température de l'unité de masse de ce corps. Cette grandeur représente l'aptitude au stockage de chaleur par le corps. Dans une problématique d'isolation thermique, on recherchera la plus faible chaleur spécifique.

Quand j'ai intégré le laboratoire COVACHIM-M2E, en 2006, la thématique CFV avait reçu depuis peu un conductivimètre thermique (mesure des conductivités thermiques λ) et d'un calorimètre isotherme de mélange et de réaction (détermination des chaleurs d'hydratation et des chaleurs spécifiques, entre autres). J'ai pris en main ces deux équipements, ai rédigé leurs protocoles d'utilisation et ai formé les étudiants à leur utilisation.

Ce qui suit est la présentation des caractérisations thermiques que nous avons effectuées sur les matériaux élaborés depuis 2008.

1- Chaleur d'hydratation des liants modifiés

1.1- Liants binaires

Ces travaux concernent l'étude préliminaire réalisée dans le cadre de l'opération ECOS-Nord C09P01 (Janvier à Juin 2008) et présentée au chapitre 2, paragraphe 1.1 de cette partie II du manuscrit.

La prise des matrices cimentaires a été suivie, à partir de la température maximale d'hydratation et du temps mis pour atteindre cette température maximale d'hydratation (Tableau 34). L'analyse des résultats montre que la prise est fortement dépendante de la nature chimique de l'ajout et du pourcentage de ciment remplacé.

Echantillon	Référence	10% CEB	20% CEB	30% CEB	10% CEC	20% CEC	30% CEC	10% SIL	20% SIL	30% SIL
Température maximale d'hydratation (°C)	35,0	34,7	32,9	29,8	32,7	30,8	29,3	33,0	31,9	30,2
Temps pour atteindre la température maximale d'hydratation (h)	11	10	10	11	11	12	12	11	11	11

Tableau 34 : Températures et temps de prise de diverses matrices modifiées

Une diminution de la température de prise des liants modifiés par rapport au ciment pur est observée quelque soit la nature et la teneur massique de l'ajout. Elle est généralement

linéaire et est influencée par le taux de remplacement d'ajout dans la matrice cimentaire. En effet, plus le pourcentage massique d'ajout est élevé et plus cette diminution est importante. Ce phénomène s'accompagne d'un retard de prise dans le cas de la matrice modifiée à 20 et 30% de cendres de charbon. Les ciments partiellement substitués par des cendres de bagasse à 10 et 20% présentent une accélération de la prise. Cette accélération dans le cas de la bagasse n'est pas en accord avec les résultats de la littérature (Singh et al., 2000). Elle pourrait s'expliquer par la compétition de phénomènes se déroulant dans le mélange : l'absorption des molécules d'eau par les cendres et l'hydratation du ciment. En effet, les cendres de bagasse peuvent absorber deux fois leur masse comme cela est indiqué dans le tableau 35.

Masse de cendres de bagasse (g)	Volume d'eau absorbé (mL)
12,5	28
25,0	53
37,5	82

Tableau 35 : Absorption d'eau par les cendres de bagasse

Ainsi, il semble que lors du gâchage, une part importante d'eau est absorbée par les cendres de bagasse et une réduction du nombre de molécules d'eau participant à l'hydratation du ciment est notée, ce qui se traduit par une accélération du temps de prise.

1.2- Liants ternaires

Les travaux qui suivent concernent les matériaux élaborés durant la thèse de Loïc Rodier (2010-2014). Les formulations des échantillons évoqués sont présentées par le tableau 36.

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

Tableau 36 : Formulation des pâtes de ciment (Rodier, 2014).

Nomenclature : REFERENCE R-P = CEM I 52,5 R ; REFERENCE N-P = CEM I 52,5 N ; CLA M = CEM II 32,5 N ; BAG10 R-P et BAG 10 N-P = pâtes contenant 10% en masse de cendres de bagasse de canne à sucre, BAM10 R-P = pâtes contenant 10% en masse de cendres de tronc de bambou ; POU15BAG5 R-P = pâtes modifiées avec 20% en masse du ciment par de la pouzzolane naturelle et des cendres de bagasse de canne à sucre ; POU15BAM5 R-P = pâtes modifiées avec 20% en masse du ciment par de la pouzzolane naturelle et des cendres de tronc de bambou.

La figure 36 présente l'évolution des flux de chaleur des pâtes de ciment modifiées sur 168 heures. Les figures 37 (a) et 37 (b) sont des agrandissements de la figure 36 aux premières heures respectivement pour les liants binaires et les liants tertiaires.

Quelque soit la matrice modifiée (à l'exception de POU15BAM5 R-P), une agmentation du flux de chaleur est observée par rapport au flux de chaleur de REFERENCE R-P. Cela indique que la réaction pouzzolanique de ces ajouts est assez rapide et intervient au début de l'hydratation (Savado, 2017).

En outre, ces courbes nous permettent de différencier les deux effets de la substitution du ciment par des matériaux pouzzolaniques (Mostafa and Brown, 2005) :

- (1) l'effet pouzzolanique lié à la réaction de la silice SiO_2 avec l'hydroxyde de calcium libéré lors de l'hydratation du ciment ; cet effet est supposé augmenter le flux de chaleur des ciments modifiés par rapport à celui du ciment non modifié ;
- (2) l'effet dilution lié à la dilution donc à la réduction de la teneur en ciment dans le liant modifié et en conséquence à l'abaissement des teneurs en principaux composés du ciment (C_3S) formés lors de l'hydratation ; cet effet est supposé diminuer le flux de chaleur des ciments modifiés par rapport à celui du ciment non modifié.

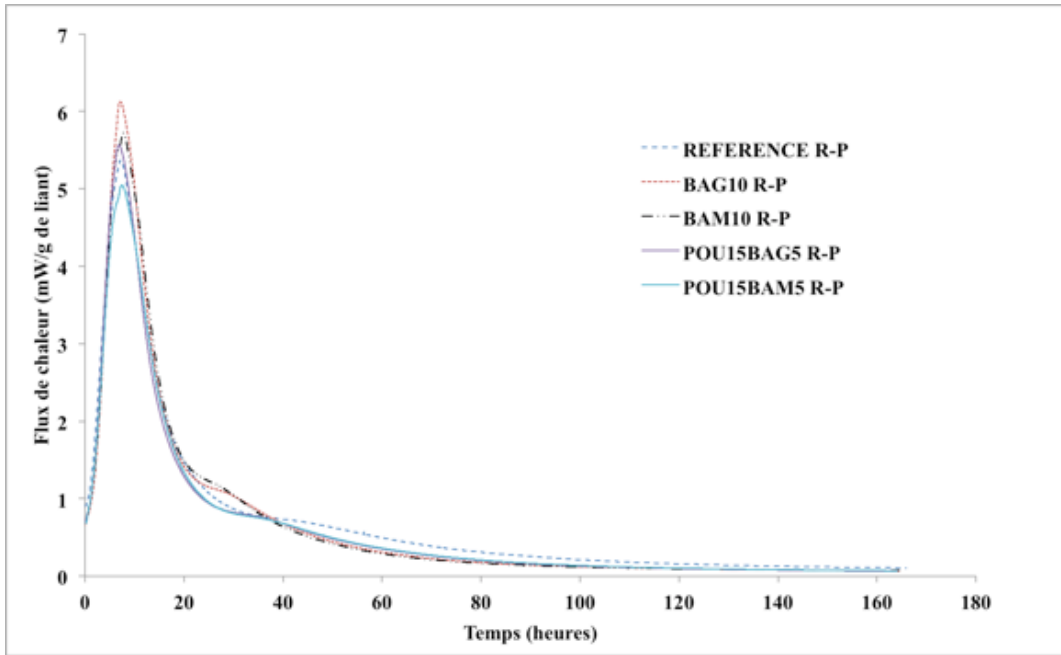


Figure 36: Evolution des flux de chaleur des pâtes de ciments modifiées

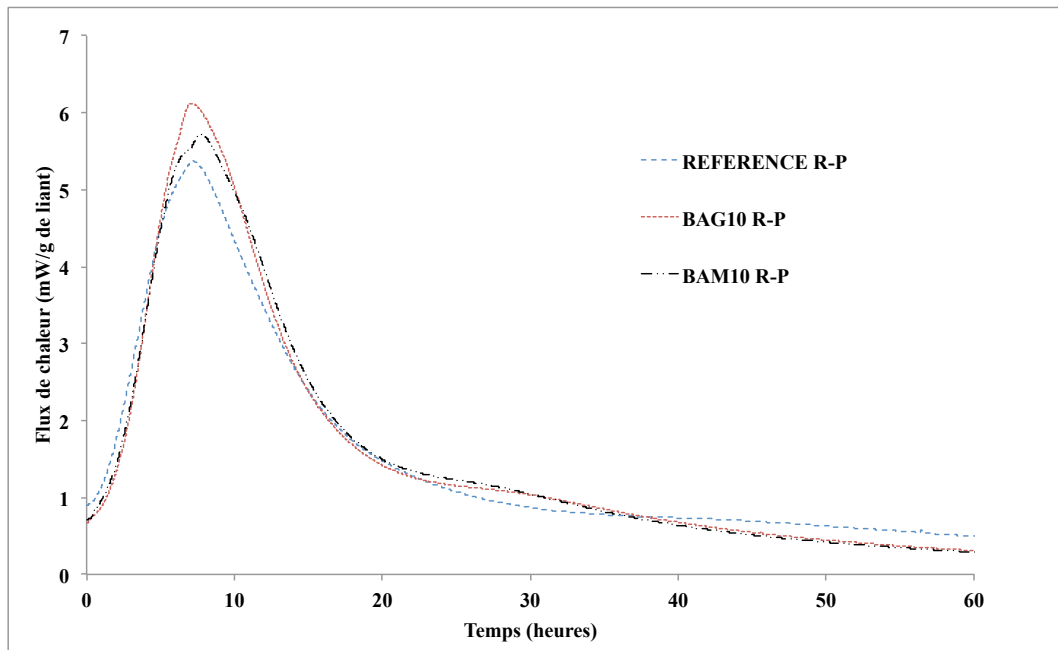


Figure 37 (a) : Agrandissement de la figure 36 pour les liants binaires

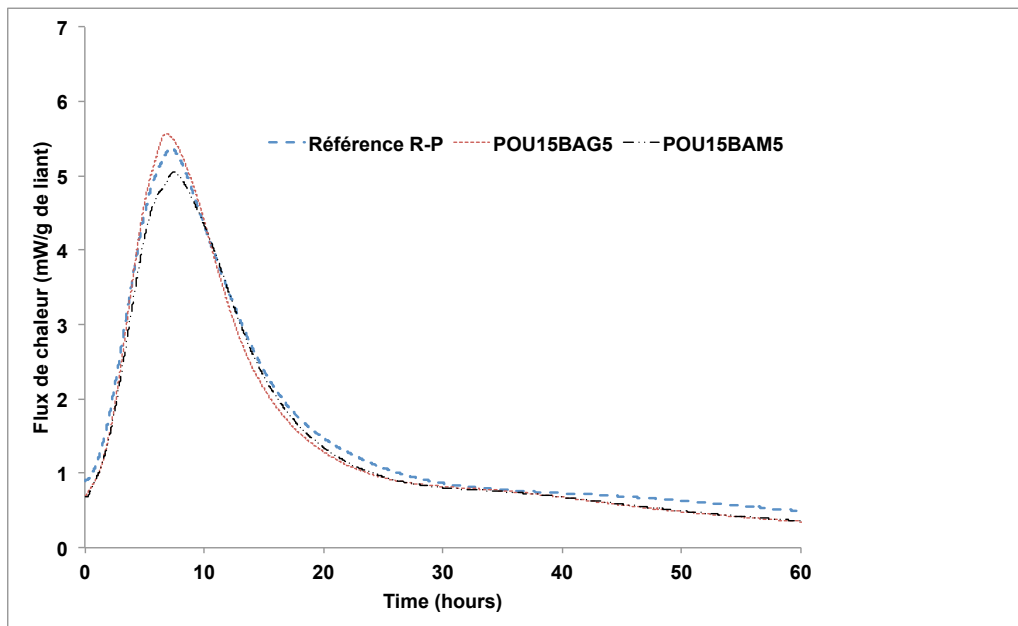


Figure 37 (b) : Agrandissement de la figure 36 pour les liants ternaires

En général, les pâtes de ciment modifiées contenant des cendres devraient avoir des flux de chaleur inférieurs à ceux de la pâte de ciment sans ajout en raison de l'effet de dilution (Chandara et al., 2012). L'augmentation du flux de chaleur observée pour les pâtes de ciment modifiées est due à l'effet pouzzolanique, qui génère le dégagement de chaleur par réaction pouzzolanique entre les phases vitreuses (amorphes) de SiO_2 dans les matériaux pouzzolaniques et l'hydroxyde de calcium (libéré par l'hydratation du ciment). Bien que les cendres de bambou contiennent également des phases vitreuses (amorphes) de SiO_2 qui peuvent contribuer à la réaction pouzzolanique, le flux de chaleur des pâtes de ciment modifiées POU15BAM5 est inférieur de 6,37% à celui de la pâte de référence. Puisque ce n'est pas le cas pour la pâte modifiée POU15BAG5, cela signifierait que les cendres de bambou auraient une réactivité pouzzolanique inférieure à celle des cendres de bagasse, ce qui présagerait une teneur plus faible en phase vitreuse (amorphe) dans les cendres de bambou (Chandara et al., 2012). En outre, les cendres de bagasse ont un diamètre médian inférieur de 13% à celui des cendres de bambou ; or plus la taille des particules est faible, meilleure est la réactivité. Cette réactivité moindre des cendres de bambou avec la portlandite est prouvée par les résultats de la méthode de la chaux en solution (Figure 38).

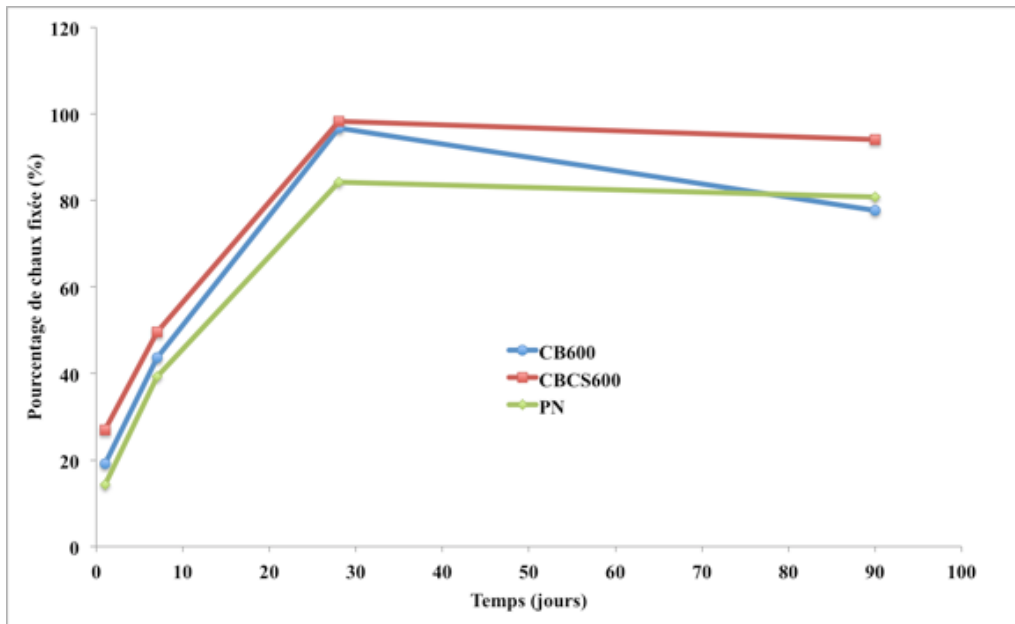


Figure 38 : Evolution de la quantité de chaux fixée au cours du temps (23°C).

Avec CB600 : cendres de bambou calcinées à 600°C ; CBS600 : cendres de bagasse de canne à sucre calcinées à 600°C ; PN : pouzzolane naturelle.

Les pourcentages de chaux fixées par CB600, CBS600 et PN augmentent jusqu'à 28 jours. Ce phénomène est dû à la réaction pouzzolanique entre la silice amorphe présente dans ces 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 fixée par tous les matériaux diminuent, ce comportement est plus prononcé pour les cendres de tronc de bambou. 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 (Rodier, 2014).

Cependant, l'argument de pouzzolanicité moindre des cendres de bambou doit être tempéré dans la mesure où l'échantillon BAM10 R-P présente un flux de chaleur supérieur à celui de l'échantillon de référence REFERENCE R-P. En effet, les flux de chaleur des ciments modifiés par 10% de remplacement du ciment par des matériaux pouzzolaniques sont globalement supérieurs à ceux des ciments modifiés par 20% de remplacement par des matériaux pouzzolaniques. Dans ce cas, le taux de 20% de remplacement entraînerait un effet dilution plus élevé que la teneur de 10% de remplacement. Cette dernière hypothèse n'est pas vérifiée par l'échantillon POU15BAG5

R-P. Il y a donc un effet supplémentaire, autre que les effets pouzzolanique et de dilution, ou encore l'apparition d'un composé qui interviendrait dans l'échantillon POU15BAM5 R-P. Il pourrait s'agir d'un effet physico-chimique qui agit sur l'évolution de l'hydratation au cours de la prise et du durcissement ainsi que sur les propriétés physiques des matériaux cimentaires durcis (Savadogo, 2017).

Ces observations confirmeraient le caractère pouzzolanique moindre des cendres de bambou par rapport aux cendres de bagasse de canne à sucre.

La figure 39 montre l'évolution de la chaleur dégagée cumulée par des pâtes de ciment modifiées en fonction du temps sur 168 heures.

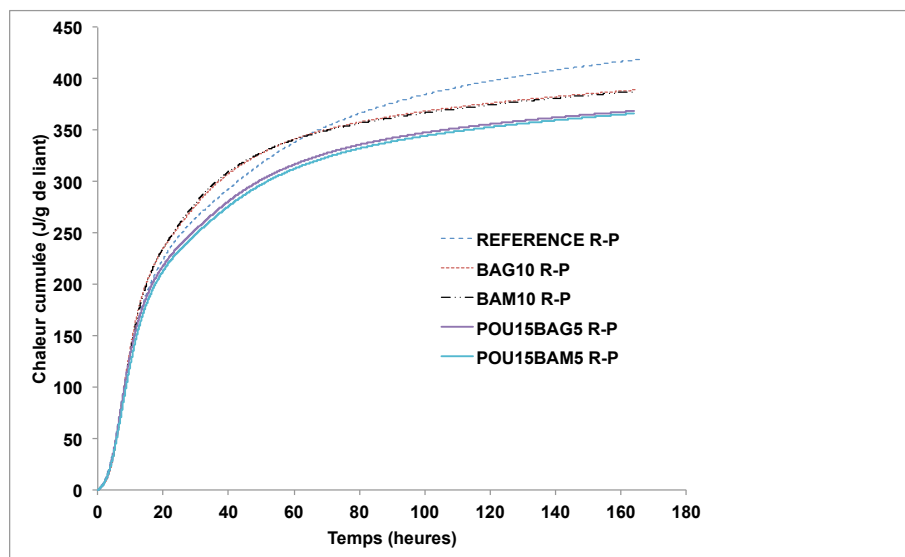


Figure 39 : Evolution de la chaleur cumulée dégagée au cours du temps par les pâtes de ciment modifiées

Le remplacement du ciment par 10 et 20% en masse de matériaux pouzzolaniques permet de diminuer la chaleur dégagée d'un facteur 1,1 après 168 heures d'hydratation du liant. Cette réduction de chaleur dégagée permettra de limiter l'apparition de fissures dues au retrait thermique durant le refroidissement d'ouvrages massifs.

Si l'on compare par rapport à l'échantillon de référence, dans le cas des liants ternaires, la réduction de chaleur dégagée est plus marquée et apparaît dès les 40 premières heures ; tandis que dans le cas des liants binaires elle est moindre et débute vers 55

heures. Autrement dit, la chaleur dégagée par les liants ayant 20% de remplacement est inférieure à celle dégagée par les liants ayant 10% de remplacement par des matériaux pouzzolaniques.

1.3- Conclusion sur la chaleur d'hydratation des liants modifiés

La chaleur d'hydratation est la chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment, provenant de diverses réactions qui se produisent dans la pâte. Sa mesure est importante, car elle peut engendrer des dégradations de l'ouvrage si elle est trop élevée. Le remplacement du liant pur par des matériaux pouzzolaniques permet d'abaisser la température de prise des matériaux. Sur ce point la stratégie 1 est bénéfique.

2- Conductivité thermique λ et capacité calorifique C_p des matériaux composites incluant des fibres végétales

Bien que les conductivités thermiques et capacités calorifiques des matériaux composites incluant des fibres végétales aient été systématiquement déterminées, j'ai choisi de ne détailler ces grandeurs que dans le cadre de deux études :

- les travaux réalisés lors de mon post-doctorat (matrice minérale complexe) et parus dans ma publication la plus significative (Onésippe et al., 2010) ;
- les travaux menés lors de la thèse de Loïc Rodier (Rodier, 2014) que j'ai co-encadrée à 50% ; ces résultats sont publiés (Bilba et al., 2015 ; Bilba et al., 2016).

2.1- Composites à matrice minérale complexe de type mortier

Ces travaux ont été réalisés durant mon stage post-doctoral qui s'est déroulé d'avril à août 2006 et dans le cadre de l'opération ECOS-Nord C05P01.

Les matériaux concernés par cette étude sont les suivants :

Matrice minérale complexe du type mortier :

- ciment Portland type ASTM 1 (équivalent au CEM 1)
- sable 50% en poids
- $CaCO_3$ 30% en poids

- résine acrylique styrenique (Acronal, BASF), 7,5 % en poids
- fumée de silice 5% en poids
- pulpe de papier 4% en poids
- bentonite 3% en poids

Fibres : bagasse de canne à sucre 0 à 3% en poids (Guadeloupe)

Traitements des fibres végétales: alcalin ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 5% en poids) et pyrolyse à 200°C (2h, N_2 , 2 L/h) .

Procédé d'élaboration des composites : Hatscheck, rapport eau/liant = 0,9

Environnement dans lequel les échantillons ont été testés : $T = 25^\circ\text{C}$, HR = 70%

N.B : Rôle des différents additifs :

- L'ajout de carbonate de calcium est motivé par des améliorations du tassement de particules fines qui peuvent améliorer la stabilité et la maniabilité du composite cimentaire frais, ainsi qu'accroître la densité de la phase de matrice et de la zone de transition interfaciale.

- La dispersion de polymère dans un ciment Portland est réalisée afin (1) d'améliorer la force de liaison avec les substrats de mortier, (2) d'augmenter la flexibilité, (3) d'augmenter la résistance aux chocs et (4) d'améliorer la résistance à la pénétration de l'eau et des sels dissous.

- La fumée de silice, additif pouzzolanique, augmente la résistance mécanique du composite à matrice cimentaire.

- La bentonite, dont le principal minéral est la montmorillonite, est utilisé comme diluant, incorporateur de plasticité. Combinée à la résine acrylique, elle contribue à une augmentation des résistances à la compression et à la flexion du composite cimentaire.

Dans cette étude (Figure 40), la conductivité thermique de la matrice (Control specimen i.e. sans fibre) est d'environ 0,6188 W/m.K soit une augmentation de 6% par rapport à la conductivité thermique d'un mortier (ciment + sable) hydraté (Xu and Chung, 2000). Cette augmentation modérée est due à la présence d'additifs supplémentaires par rapport aux mortiers étudiés par Xu et al.

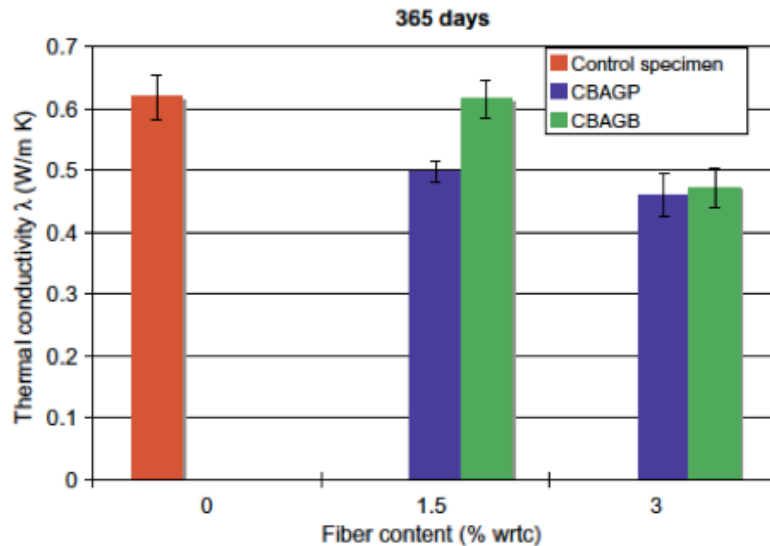


Figure 40 : Evolution de la conductivité thermique à 365 jours des composites en fonction de la teneur et du traitement des fibres de bagasse.

L'ajout de fibres végétales diminue la conductivité thermique de la matrice : l'effet isolant le plus probant est observé lors de l'ajout 3% en poids de fibres de bagasse pyrolysées puisque la conductivité thermique diminue de 25% (par rapport à la matrice sans ajout de fibres). Le traitement des fibres n'a pas d'effet sur la conductivité thermique des composites renforcés par 3% en poids de fibres ; tandis qu'à la teneur de 1,5% en poids, la pyrolyse des fibres de bagasse est davantage efficace pour abaisser la conductivité thermique de la matrice. En effet, la pyrolyse diminue l'hygroscopicité des fibres végétales (Onésippe Potiron et al., 2020). Or, la conductivité thermique augmente avec la teneur en humidité. Les fibres pyrolysées étant davantage hydrophobes que les fibres non traitées ou alcalines, le ratio air/eau sera augmenté dans les composites renforcés par les fibres pyrolysées. La conductivité thermique de l'air ($\lambda_{\text{air}} = 0,0262 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à 27°C) étant 25 fois plus faible que celle de l'eau ($\lambda_{\text{eau}} = 0,6071 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à 25°C), le matériau composite final a donc une conductivité thermique moindre (Onésippe Potiron et al., 2021).

Selon des auteurs (Xu and Chung, 2000), la chaleur spécifique de la pâte de ciment est de $0,736 \text{ J/g.K}$ et celle du mortier, dont le ciment a été partiellement substitué par la fumée de silice, est de $0,642 \text{ J/g.K}$. Dans notre étude (Figure 41), la chaleur spécifique de la matrice sans aucun additif était de $0,2673 \text{ J/g.K}$ soit 41% inférieure à celle du mortier étudié par (Xu and Chung, 2000). Cette diminution est surtout expliquée par la présence

de fumée de silice dans la matrice (Xu and Chung, 2000). Le remplacement du ciment par des matériaux comme des cendres volantes entraîne (sans réaction) une teneur en eau libre des mélanges relativement plus élevée mais cette teneur a tendance à diminuer à des âges plus avancés en raison de la réaction pouzzolanique. Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction pouzzolanique, il y a de moins en moins d'eau et donc une diminution de la capacité calorifique C_p (Choktaweekarn et al., 2009).

Nous notons que l'ajout des fibres, quelques soient leurs teneurs ou traitements diminuent la chaleur spécifique massique du composite comparée à celle de la matrice, phénomène inédit dans la littérature puisqu'en général on observait le contraire avec des fibres synthétiques (Chung, 2000) et qu'aucun résultat n'était disponible sur les composites à fibres végétales. Nous avons expliqué, à l'époque, ce résultat inattendu par la présence de porosité due aux fibres alvéolaires (malgré la pression appliquée sur les plaques lors de leur élaboration afin d'extraire le maximum d'eau et également par le manque d'adhésion fibre / matrice. Autrement dit le procédé d'élaboration génère de la porosité. En effet, de l'air est piégé lors du malaxage (ou lors de la prise) de la matrice (air occlus macroscopique) (Zingg, 2013). En réalité, il y a probablement une synergie de 3 facteurs : (1) prise du liant hydraulique qui génère des pores entre les grains, (2) le procédé d'élaboration ou de mise en œuvre et (3) l'inclusion de fibres alvéolaires ou poreuses.

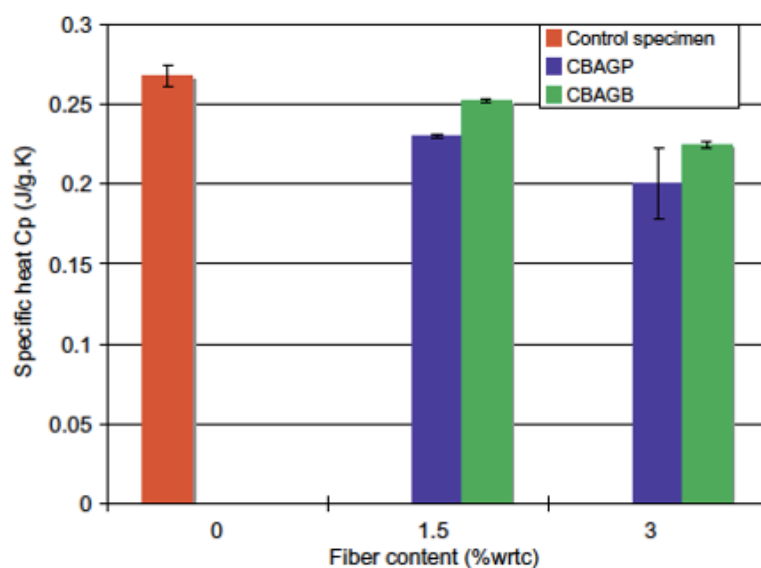


Figure 41 : Evolution de la chaleur spécifique des composites en fonction de la teneur et du traitement des fibres de bagasse.

Ce défaut d'adhésion à l'interface F/M a été confirmé par les observations des composites au Microscope Electronique à Balayage. Comme le montre la figure 42, la présence des fragments de CaCO_3 à la surface des fibres est responsable de la diminution de la surface de contact entre la fibre et le ciment.

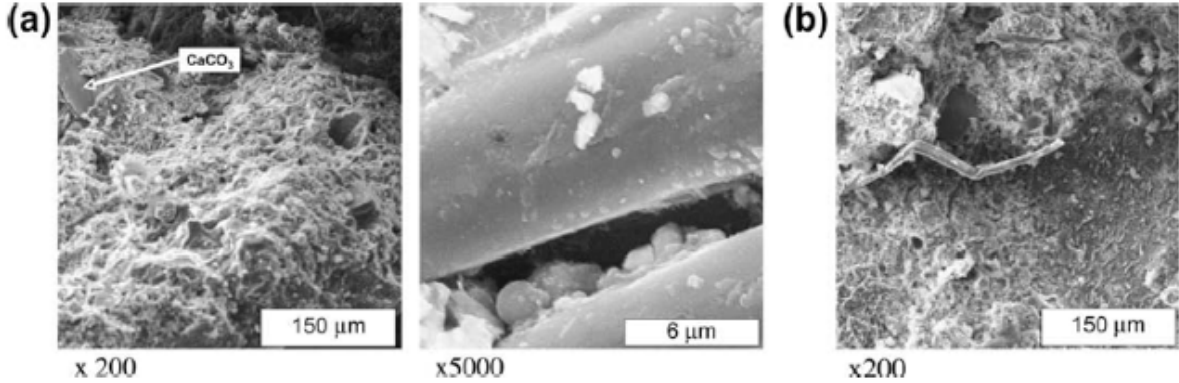


Figure 42 : Observation au MEB des composites (a) CBAGP : composite à matrice mortier incluant des fibres de bagasse pyrolysées et (b) CBAGB : composite à matrice mortier incluant des fibres de bagasse traitées par hydrolyse basique

La conductivité thermique et la chaleur spécifique des composites sont liées à leur masse volumique par une équation polynomiale du second degré (Figure 43).

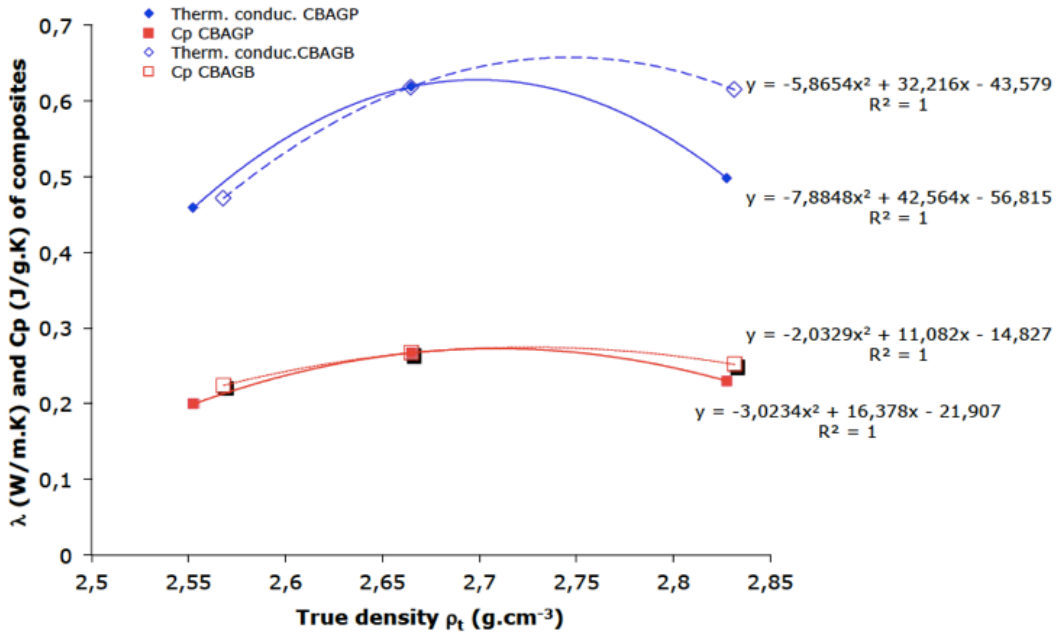


Figure 43 : Relations entre les conductivités thermiques, chaleurs spécifiques et masses volumiques des composites de l'étude.

Ainsi, ces courbes nous ont permis d'établir la masse volumique et donc la teneur expérimentale en fibres végétales que devraient avoir ces matériaux composites afin d'être les meilleurs isolants thermiques possibles (pour CBAGP, $\rho \approx 2,56 \text{ g.cm}^{-3}$ et pour CBAGB, $\rho \approx 2,58 \text{ g.cm}^{-3}$, soit approximativement 1,5% en poids de fibres dans cette matrice minérale complexe de type mortier).

En résumé, un tel composite contenant 1,5% en masse de fibres traitées thermiquement pourrait être utilisé pour prévenir les transferts de chaleur et constituer les murs isolants d'une construction.

Ces résultats ont fait l'objet, je le rappelle, de la publication (Onésippe et al., 2010) qui est ma publication la plus significative selon Scopus au 03/04/2020.

Bilan de l'étude :

Les matériaux élaborés ont des propriétés thermiques compétitives mais n'équivalent pas du point de vue mécanique les matériaux classiques utilisés dans le domaine de la construction. Par conséquent, ces matériaux sont applicables en tant que matériaux isolants constituants des parois intérieures d'une maison, par exemple. Améliorer le procédé d'élaboration de tels composites contribuerait à limiter la porosité et donc augmenter les propriétés thermiques et surtout mécaniques de ces matériaux.

2.2- Composites à matrice ternaire

Les résultats présentés ici proviennent de la thèse de Loïc Rodier (Rodier, 2014). Les matériaux de cette étude (matières premières et formulations) sont présentés au paragraphe 3.1 du chapitre 2.

2.2.1- En environnement contrôlé

2.2.1.1- Conductivité thermique

La conductivité thermique des composites a été déterminée à 23 °C et 50 % d'humidité relative (enceinte climatique, conditions standard de vieillissement). La figure 44

compare l'évolution des conductivités thermiques des composites élaborés à partir de la matrice modifiée (ternaire) POU15BAG5 à celles du ciment commercial (CLA) à 28 et 90 jours.

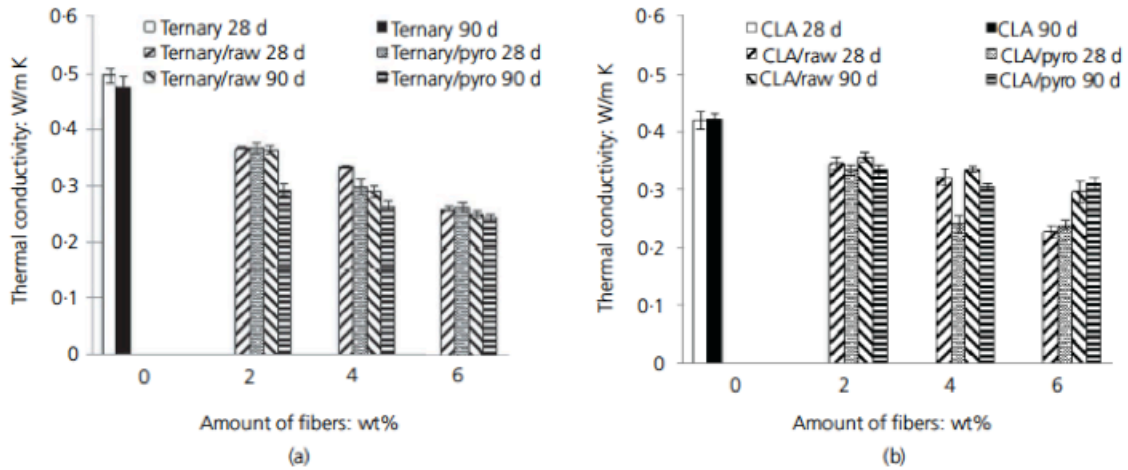


Figure 44 : Conductivités thermiques en environnement contrôlé des composites élaborés à partir de (a) la matrice modifiée (ternaire) POU15BAG5 et (b) du ciment commercial à 28 et 90 jours

La matrice ternaire conduit mieux la chaleur que la matrice CLA commerciale : sa conductivité thermique λ est supérieure à celle du CLA, quelque soit l'âge des matériaux. En revanche en présence des fibres de bagasse, la conductivité thermique des composites est toujours inférieure à celle de la matrice sans fibre, en particulier dans le cas des composites dont la matrice est ternaire. En effet, si on considère les droites $\lambda = f(\text{teneur en fibres})$, les coefficients directeurs des régressions linéaires décrivant les composites à base de liant ternaire sont davantage négatifs que ceux des régressions des matériaux composites à base de CLA. Par exemple, pour les composites à base de liant ternaire, l'équation est $\lambda = - (0,0373 \times \text{teneur}) + 0,4755$, tandis que pour les composites à base de CLA, l'équation est $\lambda = - (0,0301 \times \text{teneur}) + 0,4184$, après 28 jours pour les composites préparés avec des fibres brutes.

En ne s'intéressant qu'aux composites à base de liant ternaire, les pentes sont davantage négatives pour les composites préparés avec des fibres de bagasse pyrolysées, quel que soit l'âge.

La pyrolyse des fibres diminue la conductivité thermique des composites, dans cette étude.

La diminution de la conductivité thermique des composites est davantage marquée pour une teneur de 6% en poids de fibres par rapport à la référence. Elle atteint un quasi-plateau avec l'âge et la quantité de fibres :

- pour les composites à matrice ternaire, la stabilisation semble être atteinte pour une teneur en fibres de 6% en poids, quels que soient l'âge et le traitement de la fibre et la durée du vieillissement, pour la présente expérience;
- pour les composites à matrice commerciale, le plateau de stabilisation est noté après 90 jours, notamment pour la teneur en fibres de 6% en poids. La conductivité thermique de ces composites est, à cet âge, plus élevée que celle des composites à matrice ternaire.

Les courbes $\lambda = f(\text{porosité})$ de tous les échantillons composites suivent une forme linéaire, de type $\lambda = (a \times \text{porosité}) + b$. Les valeurs de a et b sont indiquées dans le tableau 37.

Composite materials	28 d				90 d			
	Ternary B	Ternary P	CLA B	CLA P	Ternary B	Ternary P	CLA B	CLA P
a	-0.0057	-0.0074	-0.0043	-0.0068	-0.0062	-0.0079	-0.0035	-0.0032
b	0.7008	0.7534	0.5497	0.6320	0.7444	0.7992	0.5232	0.75107
Amount of fibers: wt%	Porosity: %							
0	37.87	37.87	32.77	32.27	43.52	43.52	30.17	30.17
2	54.71	52.64	46.09	43.54	61.78	59.02	44.73	43.65
4	64.29	55.93	51.27	54.40	73.67	66.87	55.13	52.83
6	78.61	70.37	76.16	60.61	79.81	73.23	65.29	65.88

Ternary and CLA identify the matrix; B for untreated fibers and P for pyrolyzed fibers

Tableau 37 : Porosité des composites (Bilba et al., 2016).

Nomenclature : CLA = matrice commerciale (CEM II 32,5 N) ; CLA B = matrice commerciale renforcée par des fibres de bagasse brutes ; CLA P = matrice commerciale renforcée par des fibres de bagasse pyrolysées ; Ternary = matrice ternaire (80% de CEM I 52,5 N + 15% de pouzzolane naturelle + 5% de cendres de bagasse) ; Ternary B = matrice ternaire renforcée par des fibres de bagasse brutes ; Ternary P = matrice ternaire renforcée par des fibres de bagasse pyrolysées.

La conductivité thermique diminue avec la porosité, comme prévu (Bilba et al., 2016). La diminution est davantage marquée dans le cas des composites à matrice ternaire, surtout après 90 jours de durcissement, et aussi dans le cas des composites renforcés par des fibres pyrolysées. La porosité des matériaux composites augmente avec le

temps: cela pourrait être lié à la libération d'eau présente dans les fibres humidifiées, conduisant à la rétraction des fibres et à la création de pores.

2.2.1.2- Chaleur spécifique

Le tableau 38 présente, entre autres, les valeurs des chaleurs spécifiques (1) des matrices (sans fibre) ternaire et commerciale et (2) des composites renforcés avec des fibres de bagasse brutes et pyrolysées (2 et 6% en poids) après 28 jours de vieillissement dans une enceinte climatique (23°C et 50% d'humidité relative).

Environment	28 d			180 d	
	Material	Specific heat: J/(g K)	Porosity: %	Material	Specific heat: J/(g K)
Curing chamber (23°C, 50% RH)	Ternary	1.14 ± 0.08	37.87		
	Ternary 2B	1.19 ± 0.04	54.71	Ternary 2B	1.12 ± 0.04
	Ternary 6B	1.06 ± 0.21	78.61	Ternary 6B	1.11 ± 0.01
	CLA	1.12 ± 0.02	32.27		
	CLA 2B	1.14 ± 0.01	46.09	Ternary 2P	1.12 ± 0.01
	CLA 6B	1.13 ± 0.03	76.16	Ternary 6P	1.12 ± 0.02
Water at 23°C				Ternary 2B	1.47 ± 0.03
				Ternary 6B	1.52 ± 0.06
				Ternary 2P	1.50 ± 0.01
				Ternary 6P	1.44 ± 0.02

Tableau 38 : Chaleurs spécifiques des matrices et composites (Bilba et al., 2016).

Nomenclature : CLA = matrice commerciale (CEM II 32,5 N) ; CLA B = matrice commerciale renforcée par des fibres de bagasse brutes ; CLA P = matrice commerciale renforcée par des fibres de bagasse pyrolysées ; Ternary = matrice ternaire (80% de CEM I 52,5 N + 15% de pouzzolane naturelle + 5% de cendres de bagasse) ; Ternary B = matrice ternaire renforcée par des fibres de bagasse brutes ; Ternary P = matrice ternaire renforcée par des fibres de bagasse pyrolysées. Les valeurs 2 et 6 sont les teneurs en poids des fibres.

A cet âge, pour tous les matériaux composites (quelles que soient la nature de la matrice ou encore la teneur en fibres), en tenant compte écarts types, les chaleurs spécifiques sont du même ordre de grandeur.

Dans l'intervalle d'étude, la composition chimique de la matrice n'a donc aucun effet sur la chaleur spécifique du composite. C'est aussi le cas pour la teneur en fibres et leur traitement (brutes ou pyrolysées).

D'ailleurs, la chaleur spécifique (C_p) et la conductivité thermique (λ) sont liées (Bilba et al., 2016) par la relation $\lambda = \text{diffusivité} \times \text{densité} \times C_p$. Il apparaît que puisque (1) la conductivité thermique varie en fonction de la matrice, la quantité et le traitement des fibres, et que (2), la chaleur spécifique est quasi-constante, le terme (diffusivité \times densité) varie donc avec les paramètres pré-cités. Comme la diffusivité est la capacité d'un matériau à transmettre rapidement une variation de chaleur, les composites à matrice ternaire sont des matériaux thermiquement isolants.

A 28 jours, en environnement contrôlé, les composites à matrice ternaire, conduisant moins la chaleur que ceux à matrice commerciale CLA, présenteraient de meilleures propriétés isolantes que les composites à base de CLA commercial.

2.2.2- En environnements de vieillissement

Pour rappel, ces environnements de vieillissement sont des bains aqueux à 23 et 40°C.

2.2.2.1- Conductivité thermique

Selon la figure 45, après 180 et 360 jours de vieillissement dans l'eau, lorsque des fibres sont ajoutées aux matrices cimentaires, les conductivités thermiques des composites résultants diminuent avec l'augmentation de la teneur en fibres et ce, quelle que soit la durée d'immersion. Ce comportement, comme expliqué par Khedari et al., (Khedari et al., 2001) est dû à l'augmentation de la porosité lors de l'ajout de fibres dans les matériaux composites. En effet, selon Rodier (Rodier, 2014), il y a une augmentation de la porosité totale accessible à l'eau lors de l'ajout de fibres. Ainsi, après 180 jours, les composites à matrice ternaire renforcée par des fibres brutes ont une variation de la porosité avec la quantité de fibres de la forme: Porosité = $3x$ (teneur en fibres) + 45,33; les mêmes tendances sont notées pour les composites à matrice ternaire renforcée par des fibres pyrolysées et pour 360 jours de vieillissement. En outre, la porosité la plus élevée est observée pour le composite à matrice ternaire renforcée par 6% en poids de fibres ; ce composite présente d'ailleurs la conductivité thermique la plus faible.

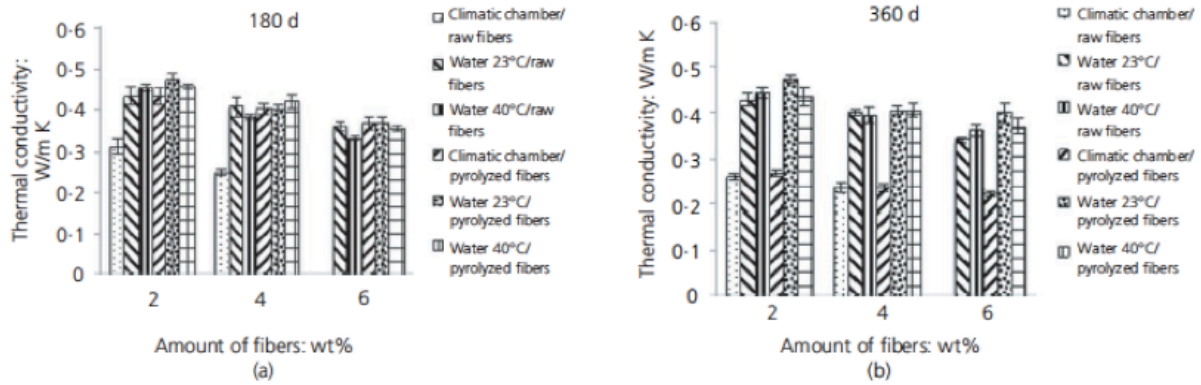


Figure 45 : Conductivités thermiques en environnement de vieillissement des composites élaborés à partir de (a) la matrice modifiée (ternaire) POU15BAG5 et (b) du ciment commercial à 180 et 360 jours

Après 180 jours de durcissement (Figure 45), le seul échantillon qui présente une conductivité thermique inférieure à celle des autres, est le composite à matrice ternaire renforcée par des fibres brutes placées en enceinte climatique ; tous les autres échantillons présentent un λ du même ordre de grandeur. De même après 360 jours, ce sont les composites à matrice ternaire renforcés par des fibres brutes ou pyrolysées, et placés dans l'enceinte climatique, qui présentent les plus faibles conductivités thermiques.

La pyrolyse des fibres ne semble pas avoir d'effet significatif sur la conductivité thermique puisque, en tenant compte des écarts-types, les conductivités thermiques sont du même ordre de grandeur. Il ne sera donc pas nécessaire de pré-traiter les fibres pour disposer d'un matériau composite plus isolant que le ciment commercial. De plus, jusqu'à 360 jours, en présence d'eau, les conductivités thermiques des composites restent supérieures à celles des matériaux placés en enceinte climatique, ces matériaux seraient mieux adaptés à des applications en intérieur.

La conductivité thermique des matériaux est liée à leur porosité (Khedari et al., 2001). Néanmoins, la porosité accessible à l'eau n'explique pas totalement les comportements observés ; il convient également de considérer la porosité non accessible à l'eau, en raison de pores non reliés (Bilba et al., 2016). Si le comportement observé à 28 et 90

jours se maintenait, les conductivités thermiques des composites à matrice ternaire devraient être inférieures à celle des composites à matrice CLA, qui n'ont pas été déterminées.

Dans l'eau, les composites à matrice ternaire renforcée par 2% en poids de fibres de bagasse présentent des conductivités thermiques du même ordre de grandeur que la matrice CLA (sans fibre). Quand la teneur en fibres augmente, λ diminue pour les composites à matrice ternaire.

Ainsi, même après le vieillissement dans l'eau, les composites à matrice ternaire se révèlent compétitifs par rapport à la matrice CLA (sans fibre) du point de vue de la conductivité thermique.

2.2.2.2. Chaleur spécifique

Les chaleurs spécifiques des composites renforcés par des fibres pyrolysées, vieillis pendant 180 jours en enceinte climatique et en environnement aqueux à 23°C, sont indiquées par le tableau 38. Les chaleurs spécifiques les plus faibles sont développées par les échantillons vieillis en enceinte climatique ; elles sont du même ordre de grandeur : $1,12 \text{ J.g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour 2 et 6% en poids de fibres qu'elles soient brutes ou pyrolysées. Ces valeurs sont largement supérieures à celles des mortiers présentés au paragraphe 2.1 de ce chapitre (Onésippe et al., 2010), probablement en raison de la composition chimique et des granulométries des divers additifs.

Après 180 jours de vieillissement dans l'enceinte climatique ou le bain aqueux à 23°C, la teneur en fibres ou encore la pyrolyse des fibres n'influencent pas la chaleur spécifique des composites à matrice ternaire. Les composites vieillis dans l'enceinte climatique présentent la chaleur spécifique la plus faible : ils stockent moins de chaleur. Après 180 jours de vieillissement en enceinte climatique, les chaleurs spécifiques des composites sont du même ordre de grandeur ($1,12 \text{ J.g}^{-1} \text{ K}^{-1}$) que celles de la matrice CLA (sans fibre) après 28 jours.

Dans sa thèse, Loïc Rodier (Rodier, 2014) a montré que la porosité accessible à l'eau, bien qu'augmentant avec la teneur en fibres, ne dépend pas de la température de l'eau dans la mesure où leurs valeurs sont similaires dans les deux bains. Les conductivités thermiques des composites à matrice ternaire, en enceinte climatique, sont du même

ordre de grandeur que les chaleurs spécifiques dans l'eau, quelle que soit la température.

Afin d'atteindre un confort thermique dans une maison, en tenant compte des deux propriétés thermiques (conductivité thermique et chaleur spécifique), le matériau le mieux approprié est le composite à matrice ternaire renforcé par 2% en poids de fibres de bagasse brute. Ce matériau pourrait être envisagé comme cloison intérieure, c'est-à-dire non exposé à la pluie.

2.2.3- Conclusion de l'étude

L'incorporation de fibres de bagasse brutes ou pyrolysées dans la matrice cimentaire contribue à diminuer 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 possible de chaleur 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 propriétés thermiques améliorées par rapport au ciment commercial CLA et de ses propriétés mécaniques limitées comparées à celles du ciment commercial, ce matériau pourrait servir pour l'élaboration de cloison intérieure ou être mis en œuvre comme enduit, par exemple.

3- Modélisation du comportement thermique des composites : estimation de la conductivité thermique des fibres végétales

Il est très compliqué de connaître quantitativement la conductivité thermique des fibres végétales quand elles sont mises en œuvre dans les matériaux composites. Depuis mon intégration dans la sous-équipe CFV, j'ai à cœur de relever ce challenge.

Dans la littérature, de nombreux modèles permettent la prévision du comportement thermique des composites en s'appuyant sur la connaissance des conductivités thermiques de leurs constituants, mais rares voire inédits sont les modèles prédisant la conductivité thermique des fibres.

3.1- Modèle de Maxwell-Eucken

La modélisation de la conductivité thermique de fibres végétales a fait l'objet d'une collaboration avec le Dr. Nady Passé-Coutrin et a été réalisée suite aux travaux menés durant mon stage post-doctoral.

Les matériaux composites concernés sont ceux à matrice cimentaire complexe (voir paragraphe 2.1). En utilisant l'équation de Maxwell-Eucken (équation 1) et en l'adaptant à nos composites, il nous a été possible d'estimer la conductivité thermique des fibres de bagasse traitées, par hydrolyse basique $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et pyrolysées, avec une fiabilité mathématique correcte (Tableau 39).

$$K = \frac{k_m v_m + k_f v_f \frac{3k_m}{2k_m + k_f}}{v_m + v_f \frac{3k_m}{2k_m + k_f}} \quad \text{Equation 1}$$

où K est la conductivité thermique effective du composite,

k_m et v_m sont respectivement la conductivité thermique et la fraction volumique de la phase continue (matrice),

k_f et v_f sont respectivement la conductivité thermique et la fraction volumique de la phase dispersée (fibres).

	Fibres de bagasse pyrolysées		Fibres de bagasse alcalines	
% f	1,5	3	1,5	3
v_f	0,1909	0,2818	0,2115	0,2096
$\rho_{\text{composite}}$ (g/cm ³)	1,6155	1,4561	1,5744	1,6024
k_f (W/m.K)	0,1781		0,1092	

Tableau 39 : Valeurs des paramètres de l'équation 1

Cette estimation de la conductivité thermique des fibres végétales dans les composites fibres végétales / ciment (CFVC) était inédite dans la littérature et a été publiée (Onésippe et al., 2010).

3.2- Méthode d'Homogénéisation Auto-Cohérente (HAC), modélisation des propriétés hygroscopiques des composites

A l'occasion du post-doctorat du Dr. Atika Zaknoute (2013-2015) que j'ai co-encadré à 33% (programme Développement d'isolants thermiques à partir de fibres végétales (ISOCFV) n° 32524), nous avons élaboré des composites à matrice cimentaire CEM I 52,5N renforcés par des fibres de bagasse non traitées à des teneurs variant de 2 à 8% en poids. Nous avons étudié l'impact de la variation d'humidité sur la conductivité thermique des matériaux et cette information nous a permis de prévoir quantitativement la conductivité thermique des fibres seules lorsqu'elles sont dans le matériau composite, en utilisant le modèle de l'homogénéisation auto-cohérente (HAC). Son principe est d'assimiler un matériau hétérogène, comme la matrice cimentaire renforcée par des fibres, à un matériau homogène équivalent dont on doit déterminer les caractéristiques. On réalise ainsi un passage de l'échelle microscopique (les constituants) à l'échelle macroscopique (le matériau) en exprimant la conductivité thermique globale du matériau comme une fonction des caractéristiques de chaque constituant (Collet and Pretot, 2014).

Selon la méthode HAC, le matériau sec est considéré comme un assemblage d'inclusions sphériques de différentes tailles. Dans le cas d'un matériau à deux composants, il s'agit d'une sphère de rayon R_a et de conductivité thermique λ_a (le composant "a" est l'air contenu dans les fibres végétales) entourée d'une enveloppe concentrique du composant "s" (s est le bloc de fibres) de conductivité thermique λ_s et de rayon R_s . λ_d est la conductivité thermique du matériau homogène équivalent également appelée conductivité effective (Figure 46).

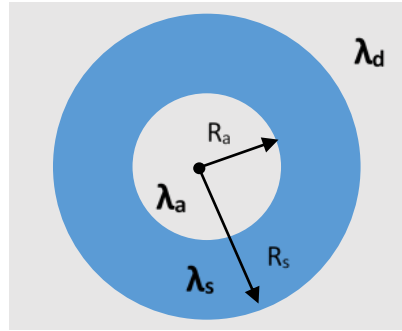


Figure 46 : Méthode de l'homogénéisation auto-cohérente appliquée au milieu diphasique - géométrie d'un composite d'inclusion élémentaire

L'expression de la conductivité effective du matériau homogène équivalent λ_d (équation 2) est obtenue en supposant que l'énergie contenue dans le milieu hétérogène est équivalente à celle du milieu homogène dans les mêmes conditions aux limites (Benazzouk et al., 2008 ; Collet and Pretot, 2014).

$$\lambda_d = \lambda_s \left[1 + \frac{\varepsilon}{\frac{1-\varepsilon}{3} + \frac{1}{\lambda_a/\lambda_s - 1}} \right] ; \quad \varepsilon = (R_a/R_s)^3 \quad \text{Equation 2}$$

où ε est la phase volumique de concentration en volume.

Nous supposons que le composite fibres/liant sec est un matériau à trois composants, appelé tri-composite. Dans ce cas, la méthode d'inclusion tri-composite est utilisée pour la modélisation de la conductivité thermique en supposant qu'une bulle d'air sphérique "a" est entourée d'une coquille concentrique de particules végétales "f" elle-même entourée d'une coquille de liant "s" (Figure 47).

Ce type d'inclusion générique est basé sur trois hypothèses:

- le liant est constitué de ciment et de bulles d'air microscopiques piégées dans des pores fermés;
- les particules végétales sont constituées d'une partie végétale et d'air intraparticules;
- la bulle d'air est l'air microscopique et macroscopique contenu dans les pores ouverts du matériau. L'expression de la conductivité thermique des composites fibres végétales / ciment est donc donnée par l'équation 3.

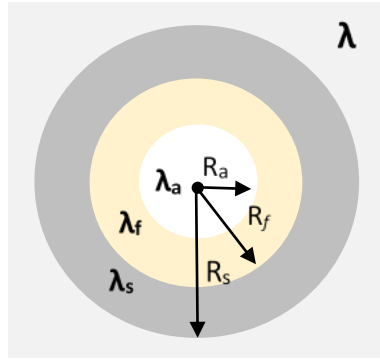


Figure 47 : Méthode d'homogénéisation auto-cohérente appliquée au milieu triphasé - Géométrie d'un composite d'inclusion élémentaire

$$\lambda = \lambda_s \left[1 + \frac{\theta}{\frac{1-\theta}{3} + \frac{1 + \frac{\delta}{3} \left(\frac{\lambda_a}{\lambda_f} - 1 \right)}{\frac{\lambda_a}{\lambda_s} - 1 - \frac{\delta}{3} \left(\frac{\lambda_a}{\lambda_f} - 1 \right) \left(\frac{2\lambda_f}{\lambda_s} + 1 \right)}} \right] \quad \text{Equation 3}$$

où $\theta = 1 - \frac{1}{k+1} \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)$, $\delta = \frac{\rho}{\rho_f} \frac{k}{k+1} \frac{1}{1 - \frac{\rho}{\rho_s} \frac{1}{k+1}}$ et $k = m_f / m_s$

θ et δ sont des concentrations directement calculées à partir de la masse m de chaque composant (de densité connue ρ).

Cette définition de k est basée sur l'hypothèse que le changement de propriétés entre le ciment en poudre et le ciment hydraté sec (c'est-à-dire le ciment hydraté à 0% d'humidité relative (HR)) n'entraîne pas de variation significative de la conductivité thermique du composite (Cerezo, 2005). Pour chaque formulation, le paramètre caractéristique k est calculé comme le rapport entre la masse de fibres de bagasse et la masse de ciment en poudre (Bederina et al., 2007).

Ainsi, nous avons établi l'équation 4 qui décrit la relation entre la conductivité thermique k des composites élaborés et leur masse volumique ρ qui est en accord avec les relations décrivant les matériaux composites généralement utilisés dans le domaine de la construction.

$$k = 0.0005\rho - 0.0924 \left(R^2 = 0.78267 \right) \quad \text{Equation 4}$$

Pour estimer la conductivité thermique des fibres, nous avons appliqué la méthode d'homogénéisation auto-cohérente au milieu triphasique (équation 3) en combinaison avec la méthode de minimisation des moindres carrés. L'écart quadratique moyen entre les conductivités thermiques expérimentales et numériques des composites secs a été minimisé (écart inférieur à 10%) et la conductivité thermique des fibres de bagasse non traitées a pu être estimée à une valeur moyenne d'environ 0,110 W/m.K. Cette valeur est cohérente avec les valeurs estimées par nos précédents travaux du paragraphe 3.1 (Onésippe et al., 2010) pour les fibres de bagasse traitées.

À l'état humide (56% HR), il existe un accord approximatif de 1,4% entre les valeurs estimées et expérimentales de la conductivité thermique des composites jusqu'à 4% en poids de fibres.

Nous avons détaillé les résultats obtenus dans le cadre de cette étude ainsi que les équations sur lesquelles est basé ce modèle dans l'article paru (Onésippe-Potiron et al., 2021).

4- Conclusion partielle

Les équipements dont nous disposons au laboratoire nous permettent d'avoir une approche multi-critères et donc une connaissance large des propriétés thermiques des matériaux composites, à savoir:

- la chaleur d'hydratation et plus généralement la mesure de tous les phénomènes thermiques associés au chauffage de notre matériau,
- la chaleur spécifique des matériaux composites et des fibres,
- la conductivité thermique des matériaux composites.

Cependant, nous n'avons pas accès à la conductivité thermique des fibres seules : c'est la raison pour laquelle nous nous sommes orientés vers la modélisation des conductivités thermiques des composites. En outre, les modèles nous permettent de prédire les comportements thermiques des matériaux et donc de prévoir les teneurs optimales en fibres dans les composites.

Chapitre 4 : Vers un matériau composite plus vertueux et/ou mieux organisé

Comme expliqué dans la partie 1-B du chapitre 1, l'utilisation des matériaux à base de ciment dans le secteur du bâtiment génère un impact environnemental négatif. Ainsi, dans ce secteur, depuis quelques années, les chercheurs tendent à élaborer des matériaux le plus respectueux de la nature possibles tout en égalant a minima les performances mécaniques, thermiques, hydriques, ... des matériaux incluant des ciments commerciaux.

Par ailleurs, nous savons que les matériaux composites dans lesquels le renfort est long et aligné sont des matériaux composites susceptibles de déployer des propriétés mécaniques directionnelles améliorées par rapport à celles des matériaux où le renfort est dispersé de façon aléatoire dans la matrice.

Pour les composites à matrice minérale, le matériau composite idéal serait donc constitué d'un liant constitué du minimum de ciment possible, complété avec des matériaux pouzzolaniques, renforcé par des fibres longues ou organisées.

Dans la thématique CFV, nous sommes toujours à la recherche de ce matériau composite idéal et les stages de M2 et les thèses de doctorat sont l'occasion d'approfondir cette quête. Dans ce chapitre, je présente les différentes voies entreprises au laboratoire afin de tendre vers un matériau composite « idéal ».

1- Vers une nouvelle matrice minérale

A partir de 2013, durant la thèse de Valéry Ratorisoa (2018) menée dans le cadre de l'opération ANR : Déchets agro-industriels, leurs usages potentiels comme matériau pour l'habitat et la construction (AWaPuMat)/ 2013-2017 n° ANR-12-IS09-0002-01, nous avons mis au point les formulations et caractérisé les performances d'une matrice minérale composée d'un mélange de cendres de bagasse de canne à sucre et de chaux. Il s'agit donc d'une matrice exempte de ciment et ayant une teneur massique prépondérante en matériaux pouzzolaniques, pour une valorisation plus large de ces derniers.

Pourquoi la chaux ?

La chaux est une matière généralement poudreuse de couleur blanche, obtenue par la décomposition thermique de carbonate de calcium d'origine naturelle (calcaire, craie, coquilles d'animaux) (Norme NF EN 459-1, 2012). C'est un liant produit dans un four à calcaire fonctionnant à une température d'environ 950°C, ce qui est inférieur à la température de cuisson du ciment (~1450°C) d'environ 35%, donc son énergie incorporée est également inférieure. De plus, la majeure partie du dioxyde de carbone (CO₂) émis à la suite de la réaction chimique impliquée dans sa production est absorbée par le processus de carbonatation qui se produit pendant son durcissement. Par conséquent, sa quantité de carbone incorporé est nettement inférieure à celle du ciment (Haik et al., 2020). Autrement dit, la chaux, depuis des années, est envisagée en tant que liant dans la construction (Acharya and Patro, 2016).

Dans la nouvelle matrice minérale étudiée, le matériau le plus largement présent en terme de poids est les cendres de bagasse tamisées (45-63 µm), elles sont associées à la chaux, en vue d'élaborer et de caractériser un nouveau liant minéral plus vertueux. En effet, les cendres de bagasse de canne à sucre sont tamisées (CBA-600<Ds) car le contrôle de la granulométrie des matériaux pouzzolaniques permet de favoriser la réaction pouzzolanique (voir paragraphe 1.4 du chapitre 2).

1.1- Liant binaire cendres de bagasse-chaux

1.1.1- Optimisation de la formulation du liant

Nous avons testé plusieurs formulations de liants composés, à deux constituants, afin de déterminer la teneur optimale en cendres de bagasse (CBA) et en chaux (CH) du liant composé.

Analyses thermogravimétriques :

Dans un premier temps, la réactivité des cendres de bagasse recalcinées avec la chaux a été évaluée à l'aide d'une mesure indirecte par des analyses thermogravimétriques de pâtes de liant composé (50 % en poids de cendres recalcinées et 50 % en poids de chaux

à savoir les formulations CBA₅₀600<Ds-CH₅₀, CBA₅₀600>Ds-CH₅₀ et CBA₅₀600-broyées-CH₅₀, qui diffèrent par la taille des particules de cendres (diamètre < D_s, diamètre > D_s, cendres non tamisées, Figure 48).

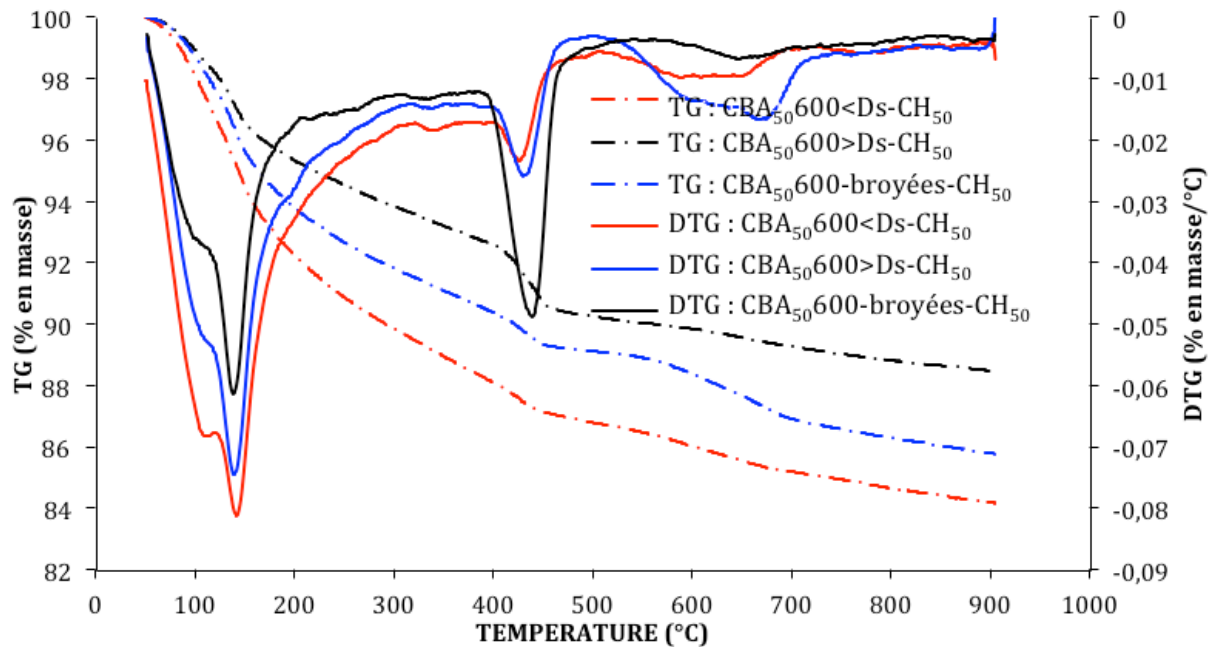


Figure 48 : TG-DTG de liants composés cendres de bagasse-chaux après 56 jours

Comme le montre la figure 48, les cendres CBA-600<Ds sont celles pour lesquelles la décomposition thermique des C-S-H est la plus importante.

L'exclusion des particules cristallines de diamètre supérieur au diamètre seuil D_s est bénéfique non seulement pour la finesse mais aussi pour la réactivité des cendres CBA-600<Ds.

Dans un deuxième temps, afin de déterminer la formulation optimale de la matrice composée, l'évolution des quantités d'hydrates formés et de chaux consommée ont été suivis par thermogravimétrie dans les liants composés (CBA₆₀600<Ds-CH₄₀, CBA₇₀600<Ds-CH₃₀, CBA₈₀600<Ds-CH₂₀ et CBA₈₅600<Ds-CH₁₅) après 2, 7, 28 et 90 jours d'hydratation. Toutes les courbes d'ATG ont des allures similaires à celles de la figure 49 ; seule l'intensité des pics varie.

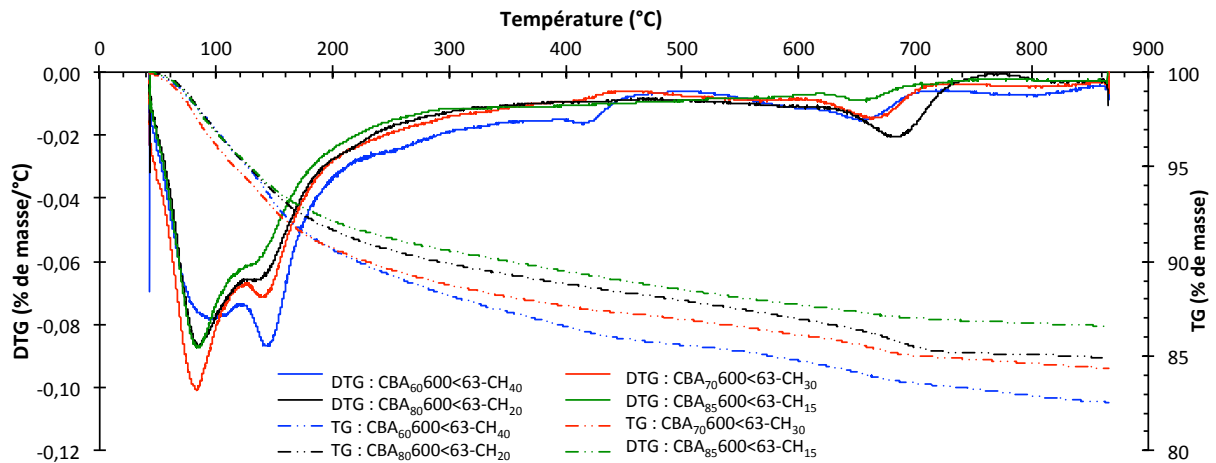


Figure 49 : TG-DTG de liants composés cendres de bagasse-chaux

En procédant à la déconvolution des pics, ces courbes ont permis de suivre la teneur en hydrates formés lors de l'hydratation du liant :

(i) C-S-H (Figure 50)

Pour toutes les formulations étudiées, une augmentation de la quantité de C-S-H formé est constatée au cours du temps et jusqu'à 28 jours de l'hydratation. Au-delà, la quantité de C-S-H se stabilise indiquant l'arrêt de sa production.

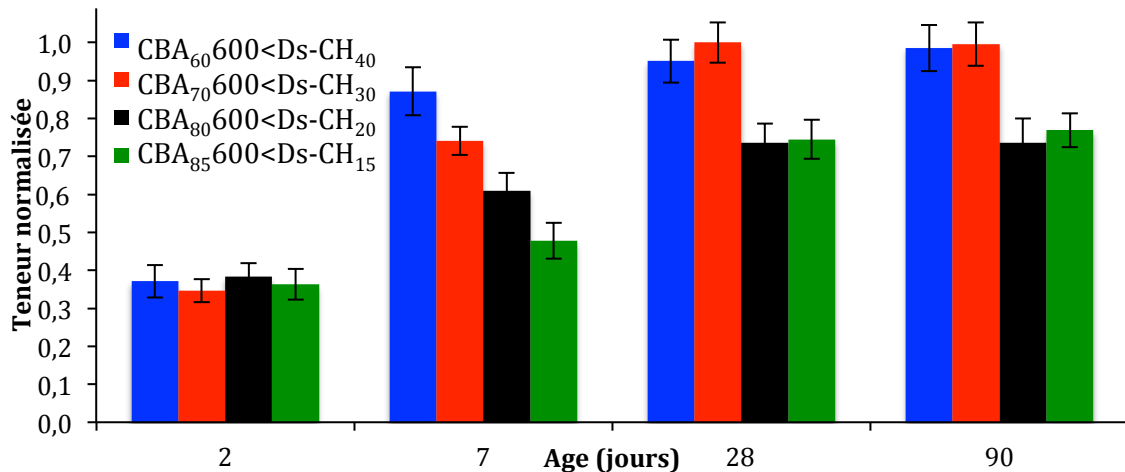


Figure 50 : Evolution de la quantité de C-S-H formé au cours du temps pour différents liants composés

En effet :

- après 2 jours d'hydratation, les quantités de C-S-H formés pour les quatre formulations sont similaires,

- après 7 jours d'hydratation, les liants contenant les teneurs les plus élevées en chaux engendrent une formation plus conséquente de C-S-H,
- la quantité de C-S-H formée se stabilise au bout de 28 jours. Ce sont les matrices CBA₇₀600<Ds-CH₃₀ et CBA₆₀600<Ds-CH₄₀ qui conduisent à la production de C-S-H la plus conséquente parmi les formulations étudiées.

(ii) *C₂ASH₈, carboaluminates de calcium hydratés, C₄AH₁₃ (Figure 51)*

En général, c'est le liant CBA₆₀600<Ds-CH₄₀ qui produit le plus de C₂ASH₈, de carboaluminates de calcium hydratés et de C₄AH₁₃ au cours du temps, parmi les formulations étudiées.

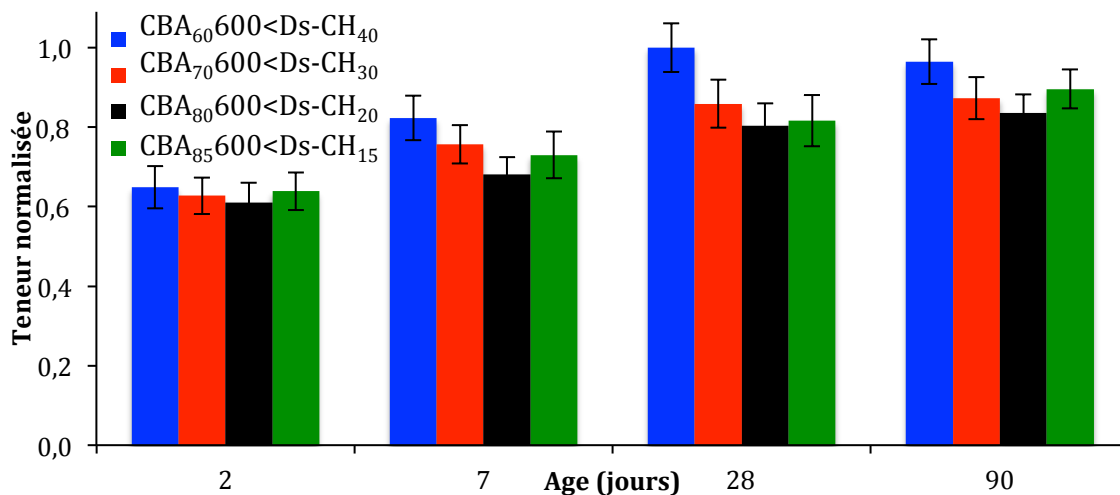


Figure 51 : Evolution de la quantité de C₂ASH₈, carboaluminates de calcium hydratés et de C₄AH₁₃ formés au cours du temps pour différents liants composés

Les hydrates formés pour les pâtes CBA₇₀600<Ds-CH₃₀, CBA₈₀600<Ds-CH₂₀ et CBA₈₅600<Ds-CH₁₅, sont quasi-similaires pour un âge donné.

(iii) *Hydrogrenat (Figure 52)*

Les teneurs en hydrogrenat sont quantifiables à partir de 7 jours d'hydratation. Les liants composés riches en chaux semblent engendrer une formation plus conséquente de C₃ASH₆. C'est le liant CBA₆₀600<Ds-CH₄₀ qui produit le plus d'hydrogrenat parmi les quatre formulations étudiées après 90 jours d'hydratation.

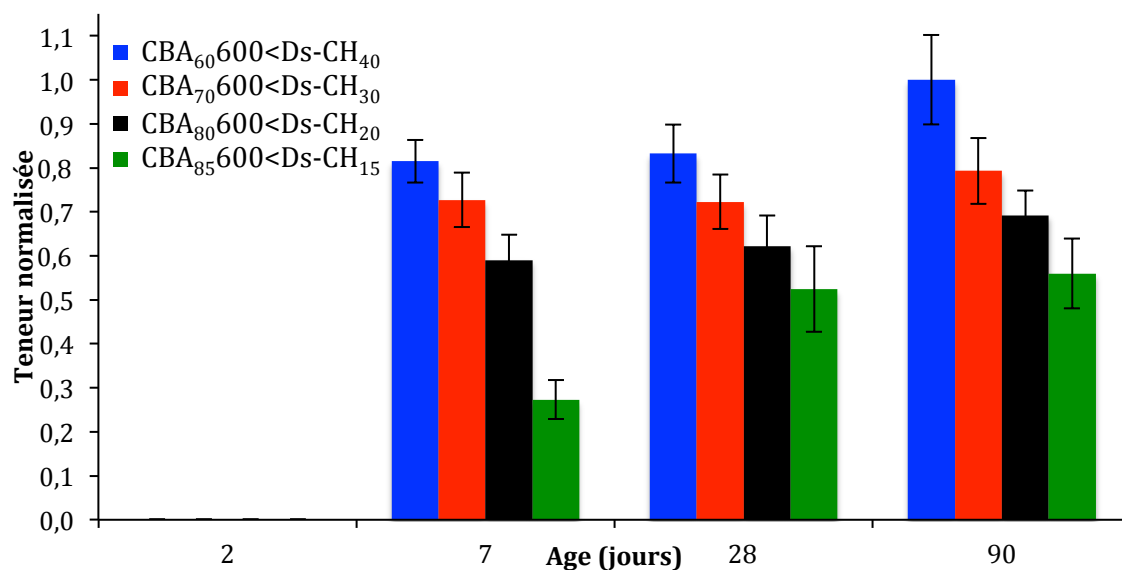


Figure 52 : Evolution de la quantité de C₃ASH₆ formé au cours du temps pour différents liants composés

(iv) Chaux (Figure 53)

Une diminution progressive de type logarithmique de la quantité de la chaux est constatée au cours du temps. Après 28 jours d'hydratation, toute la chaux a été consommée pour le liant composé CBA₈₅600<Ds-CH₁₅. C'est après 90 jours que la totalité de chaux est consommée pour les trois autres liants composés.

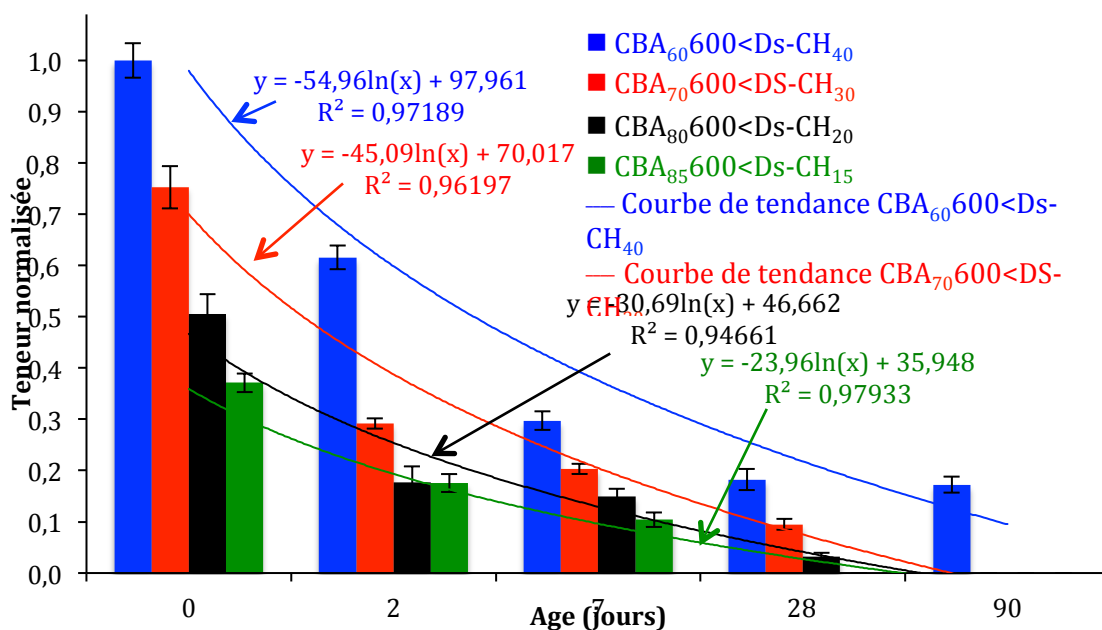


Figure 53 : Evolution de la quantité de chaux restante au cours du temps pour différents liants composés

(v) Etude cinétique de la réaction pouzzolanique

L'évolution du degré d'hydratation au cours du temps (Figure 54) a été déterminée à partir de la quantité de chaux restante présentée à la figure 53. La fin de la réaction d'hydratation a été fixée au moment où toute la chaux a été consommée (degré d'hydratation = 1). La cinétique de la réaction pouzzolanique est liée à la teneur en chaux du liant composé cendres de bagasse-chaux : l'ordre de la réaction pouzzolanique par rapport à la chaux est donc non nul. En effet, pour une teneur massique en chaux variant de 15 à 40 %, le temps pour atteindre le degré maximal d'hydratation augmente quand la teneur massique en chaux augmente. Ce phénomène est lié à la proportion plus importante de matériaux susceptibles d'assurer la réaction pouzzolanique (cendres de bagasse et chaux). Pour une teneur massique en chaux inférieure à 15 %, la fin de la réaction pouzzolanique se situe entre 7 et 28 jours à cause de l'insuffisance de chaux pour réagir avec les cendres. Par ailleurs, pour une teneur massique en chaux supérieure à 40 %, au bout de 90 jours, il y a un surplus de chaux par rapport aux cendres entraînant la non-consommation de la chaux dans la matrice.

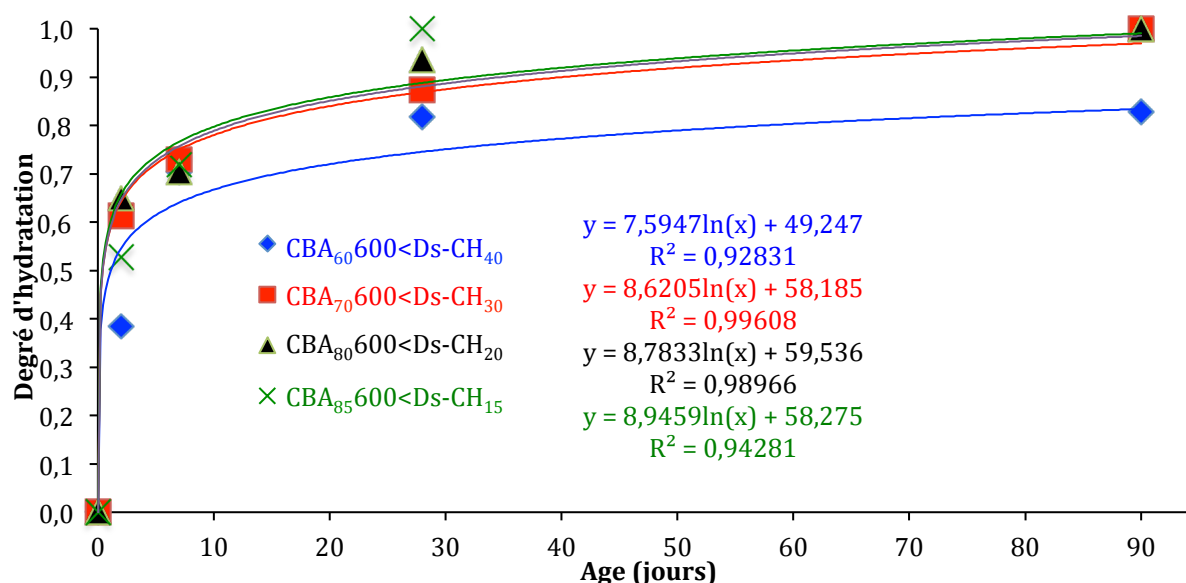


Figure 54: Evolution du degré d'hydratation au cours du temps pour différents liants composés

A partir de 28 jours, parmi les quatre formulations étudiées, les liants composés CBA₇₀600<Ds-CH₃₀ et CBA₆₀600<Ds-CH₄₀ produisent davantage de C-S-H et d'hydrogrenat lors de l'hydratation. Ces deux liants produisent des teneurs similaires en C₂ASH₈, carboaluminates de calcium hydratés et C₄AH₁₃. Les analyses

thermogravimétriques montrent qu'entre 60 et 70 % en masse de cendres de bagasse dans le liant composé seraient nécessaires afin d'atteindre la formulation optimale. Toutefois, au bout de 90 jours d'hydratation, toute la chaux n'a pas été consommée pour le liant CBA₆₀600<Ds-CH₄₀. Ce qui indique un surplus de chaux par rapport à la quantité de cendres de bagasse présente dans cette matrice. Martirena et al. ont fixé la proportion de cendres de bagasse à 70 % massique et la chaux à 30 % massique dans ses études (Martirena et al., 1998). Allahverdi and Ghorbani (Allahverdi and Ghorbani, 2006) ont montré que la formulation permettant d'avoir la résistance à la compression maximale est de 30 % massique en chaux et 70 % massique de matériau pouzzolanique ; au-delà de cette valeur, la résistance diminue. Pour la suite de notre étude, le liant composé présentant les proportions 70 % massique de cendres et de 30 % massique de chaux a été retenu (CBA₇₀600<Ds-CH₃₀).

1.1.2- Résistance à la compression aux jeunes âges d'hydratation (28 et 56 jours) du liant CBA₇₀600<Ds-CH₃₀ dans des bains aqueux à 30 et 60°C

Nous avons remarqué, par analyse thermogravimétrique, qu'un stockage de ce liant composé à 60°C (100% d'humidité relative) a permis d'accroître la formation des C-S-H (silicates de calcium hydratés $(CaO)_x(SiO_4)_y(H_2O)_z$), C_2ASH_8 (gehlénite hydratée ou stratlingite $2CaO.Al_2O_3.SiO_2.8H_2O$), aluminates de calcium hydratés (ettringites $3CaO.A_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$) et C_4AH_{13} (aluminoferrites de calcium hydratés). Cette augmentation est probablement due à la présence de sels (oxyde de potassium et de sodium) dans les cendres de bagasse. D'autre part, le vieillissement des échantillons à 30°C (100% d'humidité relative) a engendré une formation plus importante d'hydrogrenat (C_3ASH_6) qui, comme nous l'avons vu, est un hydrate formé lors de la réaction pouzzolanique.

La formulation optimale étant arrêtée, i.e. CBA₇₀600<Ds-CH₃₀, la résistance à la compression de ce liant optimisé est déterminée après qu'il ait été placé dans de l'eau à deux températures (30 et 60°C) et à 2 âges (28 et 56 jours) (Figure 55).

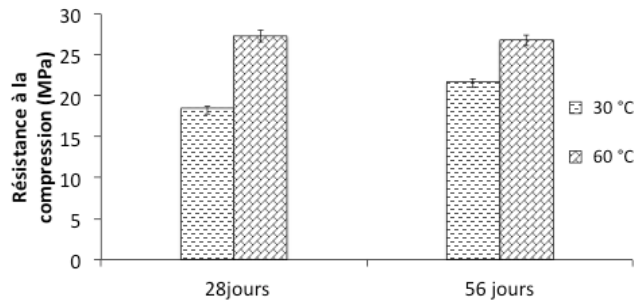


Figure 55 : Résistance à la compression de liants composés CBA₇₀600<Ds-CH₃₀ à 28 et 56 jours à différentes températures de stockage

Les résistances à la compression les plus élevées ont été obtenues pour le liant CBA₇₀600<Ds-CH₃₀ à 60°C en raison de l'activation chimique (Allahverdi and Ghobarni, 2006, Shi and Day, 2001). Du point de vue mécanique, il serait intéressant de positionner ce liant par rapport à un liant commercial 70% ciment – 30% cendres (de bagasse).

1.2- Composites à matrice à base de chaux renforcée par des granulats végétaux

Ces travaux ont été réalisés durant la thèse de Valéry Ratiarisoa soutenue en 2018 (Ratiarisoa, 2018).

Ils ont concerné les matériaux suivants :

- *Matrice : CBA₇₀600<Ds-CH₃₀ contenant 70% en masse de cendres de bagasse CBA et 30% en masse de chaux ; cette matrice est notée CBA-CH*
- *Particules végétales :- agrégats de bagasse (diamètres 1 – 6 mm)*
 - *agrégats de coco (diamètres 1 - 6 mm)*
 - *bruts ou pré-traités à la chaux (2h dans une solution saturée en chaux suivies d'un séchage à 60°C jusqu'à stabilisation de la masse)*
 - *teneurs de 5, 10 et 20% en poids*
- *Méthode « maison » (Ratiarisoa, 2018)*

Dans cette étude nous avons travaillé avec des agrégats végétaux alors que nous avons l'habitude de renforcer nos composites par des fibres végétales.

Selon une étude du FRD (Fibre Recherche Développement), la fibre végétale est obtenue à la fin du processus de défibrage et/ou affinage, avec une longueur moyenne

de l'ordre du décimètre (fibre décimétrique), du centimètre (fibre centimétrique) ou du mm (fibre millimétrique). La plupart des fibres végétales mesurent entre 10 et 150 millimètre pour un diamètre de 10 à 50 μm . Les granulats, quant à eux, sont issus de la séparation post-décortication ou post-affinage, ils correspondent aux parties ligneuses de la tige (ou mœlle) et leur granulométrie (millimétrique à centimétrique) dépend de la plante défibrée, du processus utilisé et de la demande des clients (Akkaoui, 2015). La figure 56 résume cette sémantique.

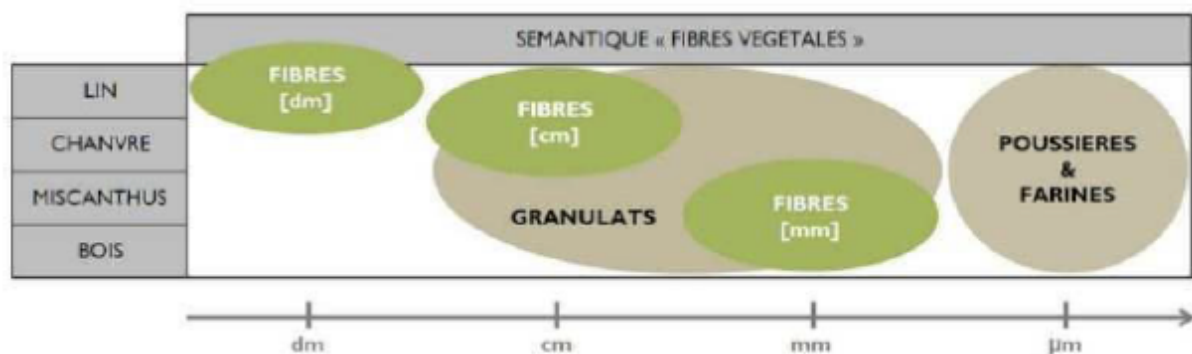


Figure 56 : Différence entre les fibres et les granulats d'origine végétale (Akkaoui, 2015)

1.2.1- Caractérisation des agrégats végétaux

Au préalable, nous avons caractérisé les granulats (composés de fibres et particules) de bagasse et de coco afin de valoriser deux ressources/déchets locaux) de prévoir leurs effets sur les propriétés des matériaux composites les incorporant.

- Compositions botaniques: les granulats de bagasse contiennent moins de lignine et présentent davantage de cellulose et d'hémicelluloses que les granulats de coco. Les compositions botaniques des agrégats sont présentées dans le tableau 40.

Granulats	Pourcentages par rapport à la masse de matière sèche (% massique)				
	Lignine	Cellulose	Hémicelluloses	Matières extractibles	Cendres
Bagasse 1	21,94	48,68	25,46	3,92	-
Bagasse 2	21,80	41,70	28,00	4,00	3,50
Coco 1	46,50	21,22	12,69	8,77	1,05
Coco 2	59,40	32,65	7,95	-	5,10

Tableau 40 : Compositions botaniques des granulats de bagasse et de coco (Ratiarisoa, 2018)

Rappelons que les hémicelluloses et sucres sont défavorables à l'hydratation du liant (Bilba et al., 2003 ; Rodier, 2014).

- Masses volumiques: elles sont récapitulées dans le tableau 41. Les masses volumiques en vrac des granulats étudiés sont intermédiaires comparées à celles de la moelle de tournesol et de la chènevotte. En revanche, leurs masses volumiques spécifiques ($\approx 1\,300\text{ kg/m}^3$) sont légèrement inférieures à celles de la cellulose, de la lignine et des bois présentés dans la littérature.

Puisque les matériaux cimentaires ont une masse volumique spécifique de l'ordre de $3\,000\text{ kg/m}^3$ (Rodier, 2014), l'incorporation des granulats végétaux dans une matrice minérale devrait alléger le matériau composite final.

	Masse volumique (kg/m^3)		Sources
	Apparente	Spécifique	
Bagasse	$73,1 \pm 1,4$	$1\,304 \pm 21$	Présente étude
Coco	$60,2 \pm 0,6$	$1\,289 \pm 13$	
Chènevotte	135,0		(Magniont, 2010)
Moelle de tournesol	20,1		
Bois (cèdre, épicéa, pin, peuplier, séquoia)		1 484 - 1 536	[192]
Cellulose		1 500 - 1 588	[193]
Lignine		1 350 - 1 500	

Tableau 41: Masses volumiques apparente et spécifique des granulats étudiés

- Granulométrie: la granulométrie par analyse d'images a permis de déterminer la surface et la surface cumulée, représentant la quantité de granulats, en fonction de leur longueur et de leur facteur de forme.

La distribution de la longueur des particules est présentée sur la figure 57. Nous avons constaté :

- que la longueur maximale des granulats est de 25 mm,
- que les granulats de coco comptent plus de 50 % de particules de taille inférieure à 5 mm tandis qu'il y en a moins de 30 % de ces particules pour les granulats de bagasse,

- que les granulats de bagasse sont composés en majeure partie de fibres de longueurs comprises entre 2 et 8 mm (qui représentent environ 73 % des particules de bagasse).

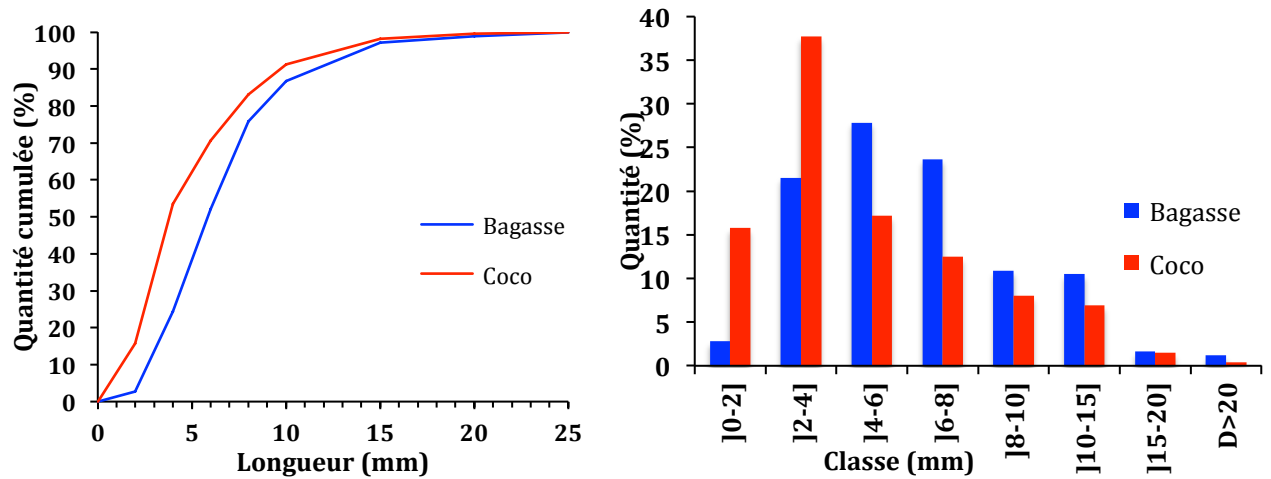


Figure 57 : Distribution de la longueur maximale des granulats végétaux étudiés

La figure 58 récapitule le facteur de forme ou élancement (longueur/diamètre ou L/D) des granulats de bagasse et de coco :

- plus de 80 % des granulats de coco ont un facteur de forme inférieur à 2,5,
- plus de 50 % des granulats de bagasse ont un facteur de forme supérieur à 2,5 (les granulats de bagasse sont donc plus allongés que les granulats de coco),
- pour les deux types de granulats, moins de 4 % des particules ont un facteur de forme compris entre 8 et 14.

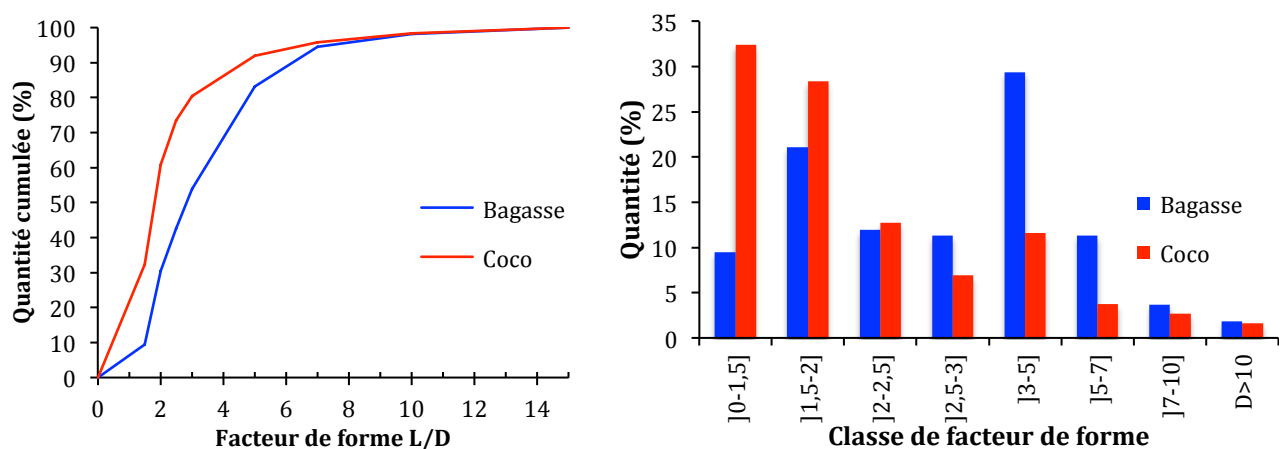


Figure 58 : Facteur de forme (Longueur/Diamètre) des granulats végétaux

L'ajout des granulats végétaux dans la matrice devrait probablement réduire les résistances à la flexion et à la compression du matériau composite final car, selon les auteurs (ACI Commitee, 1996), un facteur de forme élevé (20 à 100) favorise l'augmentation des propriétés à la flexion des matériaux composites.

Absorption en eau : les granulats de coco non traités absorbent plus d'eau que les granulats de bagasse (Figure 59). Après deux jours, les granulats de coco ont absorbé 545 % de leur masse initiale contre 400 % pour les granulats de bagasse.

Cette absorption en eau par les granulats végétaux devrait conduire à une compétition entre la quantité d'eau nécessaire à l'hydratation de la matrice et celle absorbée par les granulats, perturbant ainsi le processus d'hydratation de la matrice.

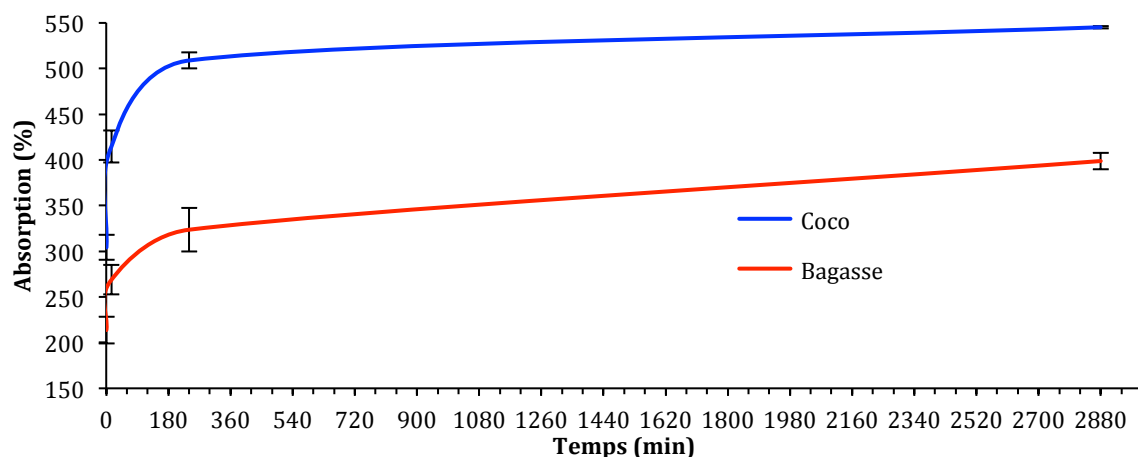


Figure 59 : Absorption en eau moyenne des granulats en fonction du temps

1.2.2 - Caractérisation des composites

Les composites élaborés avec ces matrices à base de chaux combinées avec des granulats végétaux de bagasse et de coco (teneurs massiques de 0, 5, 10 et 20 % en poids) (Tableau 42). Ces teneurs en granulats permettront d'améliorer le confort thermique et hydrique. Afin de réduire la quantité de composés hydrosolubles susceptibles de nuire à l'hydratation du liant (Nohazic, 2012), les granulats végétaux ont été préalablement trempés dans l'eau pendant 48 heures avec un ratio massique

eau/granulat de 20 (afin de compenser leur forte absorption d'eau comme montré précédemment), puis filtrés et placés dans l'étuve à 60 °C jusqu'à la stabilisation de la masse. Après leur élaboration, les échantillons sont conservés dans une boîte hermétique à 25 °C jusqu'au moment de l'essai. Cette méthode de préparation permet de limiter l'écrasement des granulats et donc de conserver leur porosité favorable aux performances thermiques (Nozahic, 2012).

Désignation	Masse de CBA (g)	Masse de chaux (g)	Masse totale de liant (g)	Masse de K ₂ SO ₄ (g)	Masse de SPP (g)	Masse d'eau (g)	Masse d'eau pour pré mouiller* (g)	Masse de granulats de bagasse (g)	Masse de granulats de coco (g)	β (%)
CBA-CH	70	30	100	3	2	70				0
CBA-CH/Ba5	70	30	100	3	2	80	5	5		5
CBA-CH/Ba10	70	30	100	3	2	80	10	10		10
CBA-CH/Ba20	70	30	100	3	2	80	20	20		20
CBA-CH/Co5	70	30	100	3	2	80	5		5	5
CBA-CH/Co10	70	30	100	3	2	80	10		10	10
CBA-CH/Co20	70	30	100	3	2	80	20		20	20

Tableau 42 : Formulations des composites cendres de bagasse - chaux incorporant des granulats végétaux

* *prémouillage des granulats végétaux* : afin de limiter l'absorption en eau des particules végétales lors de la préparation des composites, les granulats végétaux ont été prémouillés en prenant en compte une masse d'eau supplémentaire équivalente à celle des granulats végétaux (masse d'eau pour prémouiller).

La nomenclature utilisée pour les composites est **Matrice/GranulatβP**, où :

- Matrice désigne le liant utilisé (CBA-CH pour cendres de bagasse – chaux),
- Granulat symbolise le type de granulat utilisé Ba pour les granulats de bagasse et Co pour les granulats de coco,
- β représente la teneur massique en granulat par rapport au liant, exprimée en %,
- P : lorsque les agrégats ont été pré-traités à la chaux

1.2.2.1- Du point de vue mécanique, à 28 jours

- la résistance à la compression des composites à matrice cendres de bagasse - chaux diminue quand la teneur massique des granulats augmente (Figure 60) : une réduction allant jusqu'à 90 % est constatée pour une teneur en granulats de 20 %. En considérant les écarts types, aucune différence significative n'a été constatée entre les

composites contenant des agrégats non traités et ceux renforcés par des agrégats traités ;

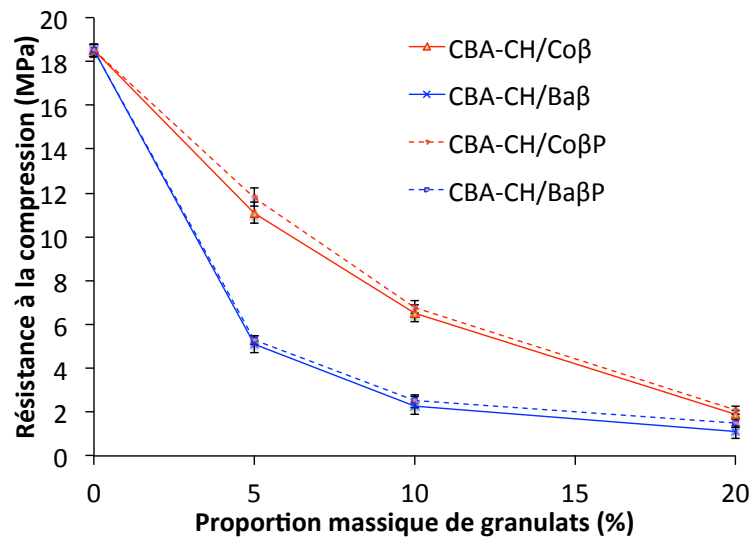


Figure 60 : Evolution de la résistance à la compression en fonction de la teneur massique en granulats introduits

- la résistance à la flexion des composites à matrice cendres de bagasse-chaux diminue quand la teneur massique des granulats végétaux augmente (Figure 61), comme attendu compte-tenu du facteur de forme des granulats de coco. On ne constate pas de différence significative entre la résistance à la flexion du composite 5% massique de granulats de coco et celle de la matrice témoin (i.e. sans granulats).

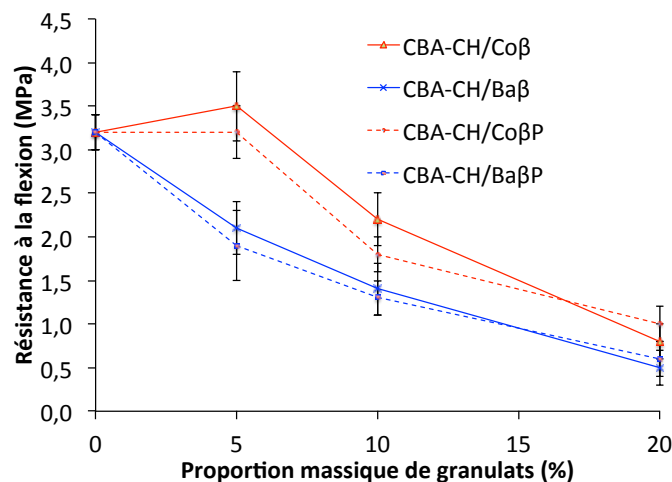


Figure 61 : Evolution de la résistance à la flexion en fonction de la teneur massique en granulats introduits

La présence de la plus forte proportion d'hémicelluloses dans les granulats de bagasse (par rapport aux granulats de coco) perturberait et inhiberait l'hydratation de la matrice (Sedan, 2007) entraînant par la suite une diminution de la résistance à la compression et à la flexion du composite incluant des granulats de bagasse par rapport à celui contenant des granulats de coco (50% de réduction). Du point de vue mécanique, le matériau composite ayant les résistances les plus élevées est CBA-CH/Co5. Quant au pré-traitement à la chaux, il n'est pas nécessaire, dans la mesure où les valeurs des propriétés mécaniques sont similaires aux écarts-types près.

1.2.2.2- Masse volumique et conductivité thermique à 56 jours

- Masse volumique des composites : elle varie entre 415 et 982 kg/m³.
- Conductivité thermique des composites : comme le montre la figure 62, elle varie entre 0,181 et 0,375 W/(m.K). Ce résultat s'avère prometteur car la conductivité thermique du ciment Portland est de 0,57 W/(m.K) (Asadi et al., 2018).

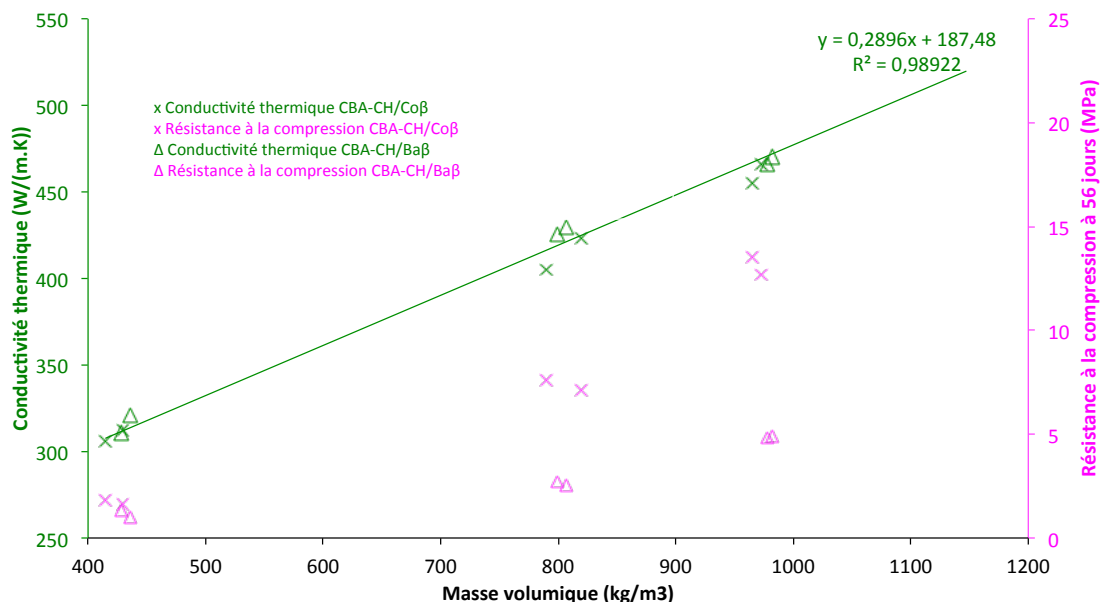


Figure 62: Evolution de la conductivité thermique et de la résistance à la compression des composites en fonction de la masse volumique

La conductivité thermique des composites liants composés cendres de bagasse - chaux/granulats évolue linéairement avec leur masse volumique apparente.

Cependant, une diminution de la conductivité thermique s'accompagne d'une réduction de la résistance à la compression du composite.

1.3- Composites à matrice à base de chaux renforcés par des pulpes de cellulose

Les résultats que je présente ici, proviennent de la thèse de V. Ratiarisoa (Ratiarisoa, 2018).

N.B. : Les cendres de bagasse utilisées proviennent de la calcination en laboratoire de la bagasse à 600°C. Ces cendres sont différentes de celles utilisées précédemment (voir partie 1.4 du chapitre 2) pour les liants composés et les composites incorporant des granulats végétaux qui elles, provenaient de la recalcination de cendres de bagasse récupérées à la distillerie. Après étude, le liant BA₆₀600<Ds-CH₄₀ (ratio massique cendres/chaux de 1,5 - noté BA-CH), ayant développé la résistance à la compression la plus élevée, a été retenu pour l'élaboration des composites incorporant des pulpes cellulosiques (Ratiarisoa, 2018). Les pulpes de cellulose ont été obtenues par désintégration de papiers recyclés (Ratiarisoa, 2018).

Les matériaux étudiés sont les suivants :

- *Matrice : BA₆₀600<Ds<CH₄₀ contenant 60% de cendres de bagasse BA et 40% de chaux ; cette matrice est notée BA-CH*
- *Particules végétales :- pulpes de cellulose (eucalyptus) blanchies,
- teneurs de 6, 8, 10 et 12% en poids*
- *Procédé d'élaboration : déshydratation/aspiration du surplus d'eau sous vide
« slurry vaccum »*

Les pulpes de cellulose sont essentiellement constituées de fibres végétales, elles se différencient donc des granulats végétaux qui, eux, sont un mélange de fibres et de particules lignocellulosiques (Ratiarisoa, 2018).

Afin de mesurer et interpréter l'impact de la matrice exempte de ciment, les composites pulpes cellulosiques/matrice cendres de bagasse BA - chaux ont été comparés aux composites pulpes cellulosiques/matrice ciment CEM (CEM I 52,5 R). Les cendres de

bagasse de diamètre compris entre le diamètre seuil (D_s) et 150 μm joueront le rôle de matériau filler.

Le tableau 43 présente les différentes formulations étudiées :

Désignation	Masse des constituants (g)					Masse de pulpes sèches (g)	γ (%)
	BA-600< D_s	CH	Ciment	Matériau filler	Matrice totale		
BA-CH/Pu6	45	30		25	100	6	6
BA-CH/Pu8	45	30		25	100	8	8
BA-CH/Pu10	45	30		25	100	10	10
BA-CH/Pu12	45	30		25	100	12	12
CEM/Pu6			75	25	100	6	6
CEM/Pu8			75	25	100	8	8
CEM/Pu10			75	25	100	10	10
CEM/Pu12			75	25	100	12	12

Tableau 43 : Composites incorporant des pulpes cellulosiques d'eucalyptus blanchies

La nomenclature utilisée pour les composites est **Matrice/Puy**, où:

- Matrice désigne le liant utilisé : CEM pour le ciment ou BA-CH pour le liant composé cendres - chaux,
- Pu symbolise les pulpes d'eucalyptus,
- γ représente la teneur massique en pulpe par rapport au liant, exprimée en %.

1.3.1- Propriétés mécaniques

Quelques soient les teneurs en pulpes, les moyennes des contraintes maximales à la flexion et des limites d'élasticité des composites pulpes cellulosique/cendres de bagasse-chaux étaient en général 30 % plus élevées que celles des composites à matrice cimentaire à base de ciment (CEM/Pux).

Nous avons établi que la teneur optimale de pulpes pour obtenir la contrainte à la rupture et la limite d'élasticité maximale se situe entre 8 et 12 % massique.

Les valeurs moyennes de l'énergie spécifique en phase élastique ont été estimées. L'énergie spécifique en phase élastique est une propriété mécanique propre à chaque matériau. Elle est reconnue par les caractéristiques intrinsèques au matériau : module de Young, la limite élastique et la densité volumique. Cette énergie présente la capacité

d'un matériau à supporter les contraintes mécaniques affrontées sans subir des dommages irréversibles. Elle est proportionnelle à l'aire sous la courbe contrainte = f(déformation) dans le domaine élastique.

Les énergies spécifiques moyennes des composites BA-CH/Pux étaient supérieures à celles des composites CEM/Pux, ce qui laisse penser qu'il y aurait une meilleure compatibilité des fibres (pulpes) avec le liant composé cendres de bagasse - chaux qu'avec le liant constitué uniquement de ciment. Cette hypothèse a été corroborée par les observations réalisées au Microscope Electronique à Balayage (MEB). Comme le montre la figure 63, il y a une répartition uniforme des pulpes dans le composite BA-CH/Pux, tandis qu'une formation d'amas ou de pulpes a été mise en évidence dans le composite CEM-CH/Pux. La répartition régulière des pulpes dans le composite BA-CH/Pux pourrait être attribuée à la finesse des cendres de bagasse.

Dernier point, les déformations spécifiques à 50 % de la rupture indiquent que le composite BA-CH/Pux peut se déformer environ 1,7 fois plus que le composite CEM/Pux dans le domaine élastique, ce qui est prometteur dans le cas d'une application en tant que matériau de construction non porteur.

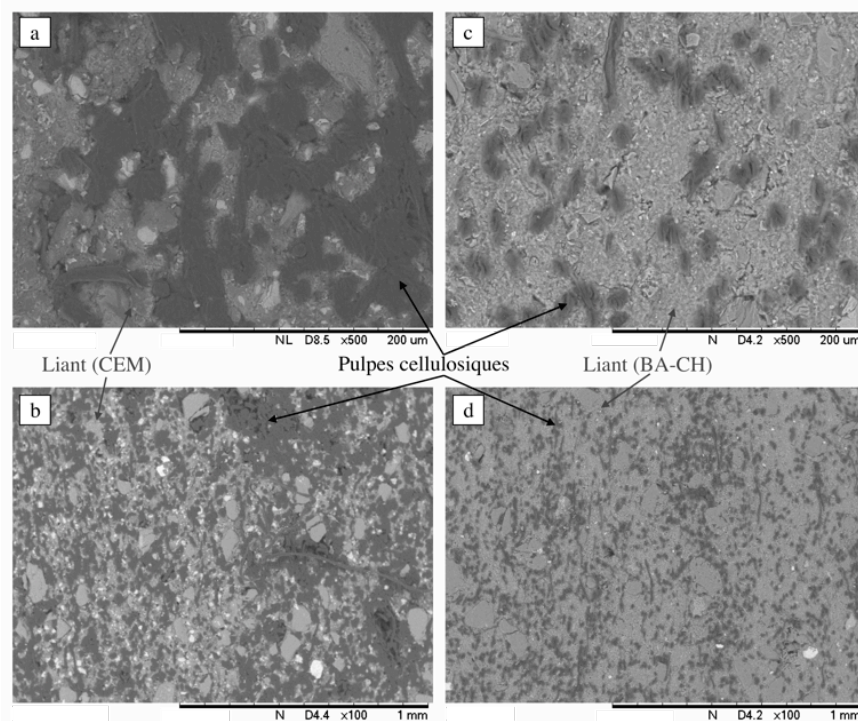


Figure 63 : Photographies MEB des composites CEM/Pux (a et b) et BA-CH/Pux (c et d)

1.3.2- Propriétés physiques

L'ajout de pulpes cellulosiques diminue les masses volumiques apparentes sèches et humides des composites (Savastano Junior et al., 2000) : celles des composites BA-CH/Pux ont été respectivement de l'ordre de 30 et 10 % inférieures à celles des composites CEM/ Pux (Figures 64 et 65).

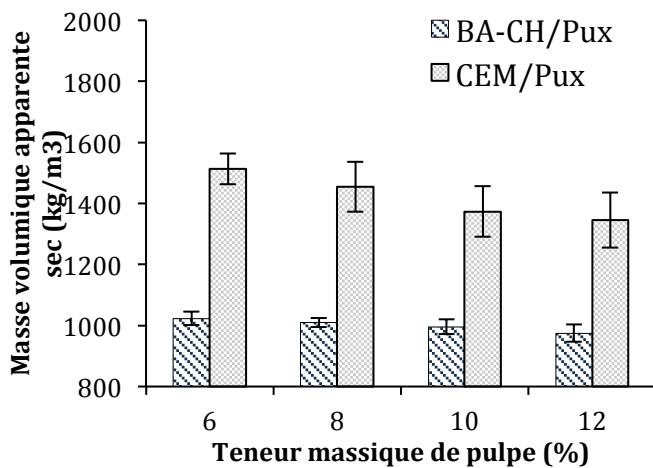


Figure 64 : Masse volumique apparente sèche des composites incorporant des pulpes cellulosiques

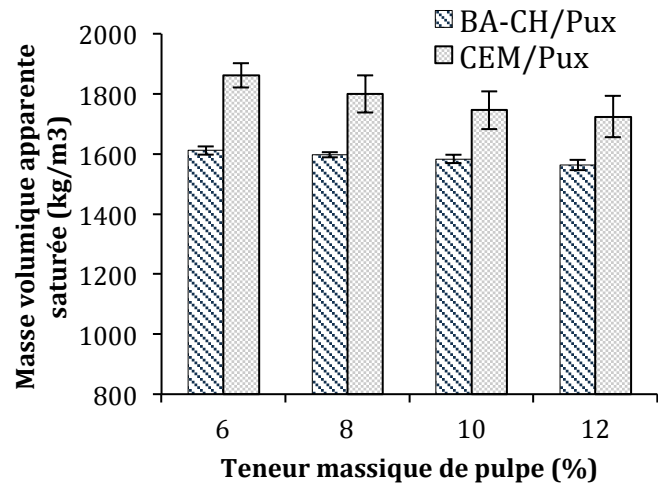


Figure 65: Masse volumique apparente humide des composites incorporant des pulpes cellulosiques

La porosité apparente des composites BA-CH/Pux était de l'ordre de 60 % du volume total du matériau tandis que celle des composites CEM/Pux était d'environ 35 % (Figure 66). Le coefficient d'absorption en eau des composites BA-CH/Pux était de l'ordre de 60 % de la masse totale sèche tandis que celui des composites CEM/Pux était d'environ 25% (Figure 67).

La porosité et le coefficient d'absorption en eau plus élevés des composites BA-CH/Pux apporteront par la suite le confort thermique et hydrique à l'utilisation.

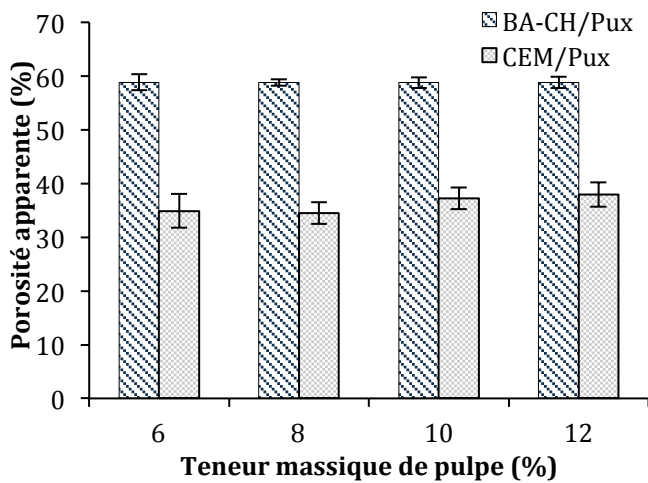


Figure 66: Porosité apparente des composites incorporant des pulpes cellulosiques

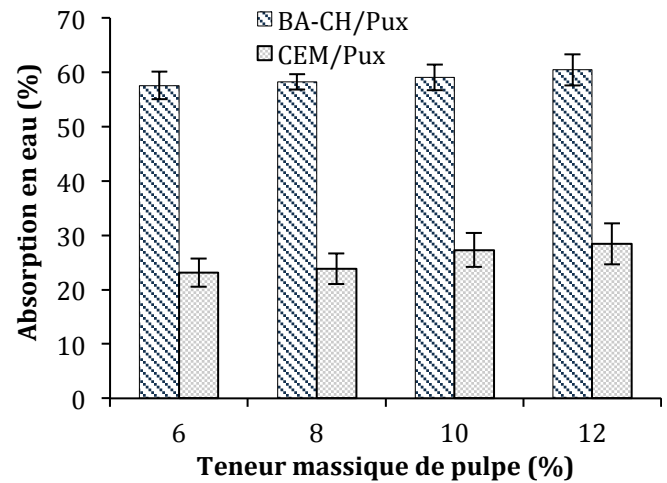


Figure 67: Absorption en eau des composites incorporant des pulpes cellulosiques

1.3.3- Conductivité thermique

En raison de la différence de masse volumique (et donc de porosité) des matrices, la conductivité thermique des composites BA-CH/Pux est 0,83 fois plus faible que celle des composites CEM/Pux (Figure 68). Cette différence de porosité serait liée à la présence des particules fines de cendres de bagasse ($2\,520\text{ m}^2/\text{kg}$ de surface spécifique) qui augmentent la demande eau de la matrice (Ganesan et al., 2007). En effet, le rapport eau/liant des composites BA-CH/Pux est d'environ 0,73, alors que celui des composites CEM/Pux de l'ordre de 0,34.

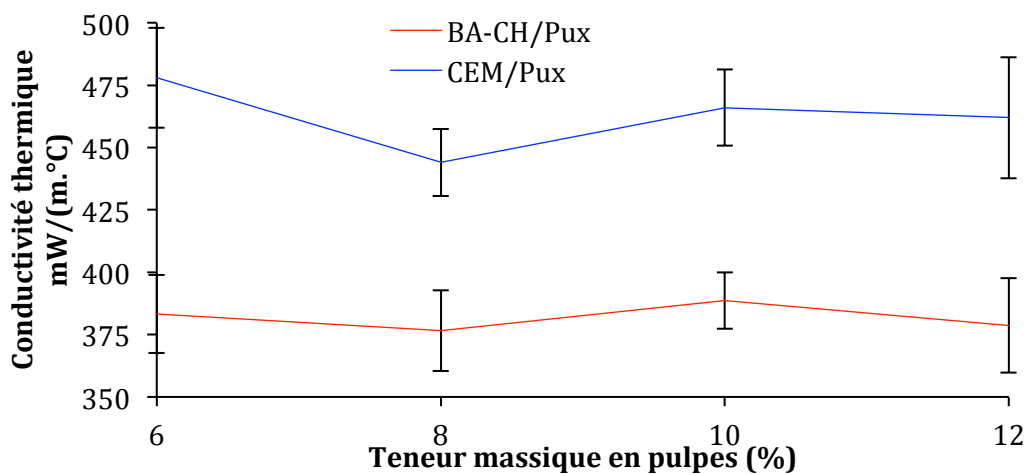


Figure 68 : Evolution de la conductivité thermique des composites incorporant des pulpes cellulosiques en fonction de la teneur massique en pulpes

1.3.4- Durabilité – Vieillessement accéléré

Les essais qui suivent ont été réalisés sur les composites ayant une teneur en pulpes d'eucalyptus de 10% massique. Le vieillissement accéléré a consisté à 200 cycles de mouillage et de séchage (Almeida et al., 2013). Un cycle comprend :

- 170 minutes de trempage dans l'eau à (20 ± 5) °C ;
- 10 minutes de séchage dans l'air à la température du laboratoire (≈ 20 °C) ;
- 170 minutes de séchage à (70 ± 5) °C dans une étuve ventilée ;
- 10 minutes de stabilisation à la température ambiante.

Voici les principaux résultats du vieillissement accéléré :

- du point de vue mécanique: après le vieillissement BA-CH/Pu10 est aussi performant que CEM/Pu10, excepté pour le module d'élasticité (CEM/Pu10 plus compétitif) et le l'énergie spécifique totale (BA-CH/Pu10 plus performant).

Le composite BA-CH/Pu10 est plus approprié, dans les régions humides exposées aux séismes comme la Guadeloupe, par rapport à CEM/Pu10. En effet, la porosité, le coefficient d'absorption en eau et la ténacité plus élevés des composites BA-CH/Pux par rapport à ceux des composites CEM/Pux apporteront un meilleur confort thermique et hydrique ainsi que des propriétés mécaniques plus adaptées pour faire face aux aléas climatiques et sismiques.

- alcalinité de la solution interstitielle: les composites ont été élaborés par aspiration sous vide du surplus d'eau (méthode inspirée du procédé industriel Hatscheck). La matrice BA₆₀600<Ds-CH₄₀, dont la solution interstitielle présente une plus faible alcalinité par rapport à celle de la solution interstitielle du ciment, permet de mieux préserver les propriétés mécaniques des fibres végétales et permettrait d'améliorer par la suite la durabilité du composite au cours du temps (Ardanuy et al., 2015).

- du point de vue hydrique: la figure 69 présente l'évolution de la capacité d'un matériau à réguler l'humidité relative en fonction de sa valeur tampon hydrique (MBV)

(Rode, 2015). Les capacités à réguler l'humidité relative sont reportées dans le tableau 44 pour les échantillons étudiés.

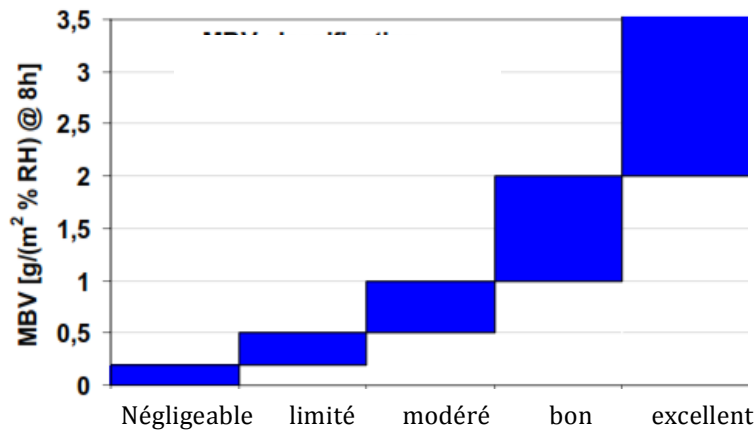


Figure 69 : Evolution de la capacité à réguler l'humidité relative d'un matériau en fonction de la valeur tampon hydrique (MBV)

Désignation	MBV (g/(m².%HR))		Capacité à réguler l'humidité relative
	Moyenne	Ecart type	
CBA-CH	2,42	0,01	Excellent
CBA-CH/Pu10	2,29	0,02	
CBA-CH/Ba10	2,02	0,02	
CBA-CH/Co10	1,78	0,01	Bon
CBA-CH/Ba5	1,68	0,02	
CBA-CH/Co5	1,58	0,02	
C-CBA/Ba10	1,09	0,03	
C-CBA/Co10	1,02	0,01	Modéré
C-CBA/Ba5	0,65	0,02	
C-CBA/Co5	0,64	0,05	
CEM/Pu10	0,62	0,01	Négligeable
Béton	0,19	0,01	

Tableau 44 : Valeurs du tampon hydrique des liants composés et des composites.

Avec C = Chaux ; CBA = cendres de bagasse ; Ba = agrégats de bagasse ; Co = agrégats de coco ; Pu = pulpes d'eucalyptus.

Comparativement au béton, le liant composé CBA-CH, les composites BA-CH/Pu10 et CBA-CH/Ba10 ont une excellente capacité à réguler l'humidité relative (MBV > 2 g/(m².%HR)). Cette aptitude est liée à la porosité du liant composé ($\approx 70\%$) due à la présence des pulpes et des granulats végétaux.

En général, les composites dont la matrice comporte du ciment sont moins performants (modules d'élasticité, limite d'élasticité et contrainte maximale à la flexion moindres) que les composites élaborés avec le liant composé cendres de bagasse-chaux.

1.3.5- Conclusion de l'étude

Utilisés dans l'habitat et la construction, le composite BA-CH/Pu10 apporte un confort thermique et hydrique ainsi que les propriétés mécaniques nécessaires pour faire face aux aléas climatiques. La valorisation des cendres de bagasse et des pulpes cellulosiques dans cette matrice permettent de réduire les impacts environnementaux des travaux de construction dans le génie civil.

Seul le renfort pulpe a permis d'obtenir des propriétés à la flexion quasi-similaires à celles d'un matériau composite conventionnel à base de ciment. En outre, l'énergie spécifique du composite BA-CH/Pux, plus élevée comparée à celle du composite CEM/Pux, confirme la capacité de ce matériau à limiter la propagation des fissures; l'utilisation du composite BA-CH/Pux dans les travaux du génie civil est davantage approprié pour faire face aux aléas climatiques et aux séismes. De plus, en comparaison avec les composites élaborés avec du ciment, ceux à base de cendres de bagasse sont plus isolants et présentent une meilleure capacité à réguler l'humidité relative donc favorise le confort thermique et hydrique. Ces matériaux sont appropriés pour les éléments soumis à la flexion comme la toiture, le bardage et la substitution des plaques en fibrociment (Tableau 45).

Propriétés	Liant cendres-chaux + granulats	Liant ciment-cendres + granulats	Liant cendres-chaux + pulpes	Liant ciment + pulpes
Résistance à la compression	-	+		
Résistance à la flexion	-	-	+++	++
Poids	+++	-	+++	-
Confort hygroscopique	+++	++	+++	+
Isolation	+++	+	+++	+
Durabilité			+++	-

Tableau 45: Analyse multicritère des composites incorporant des matériaux végétaux

2- Nouveaux renforts de matrices

2.1- Gaines foliaires de cocotiers

A l'occasion de la thèse (2013-2019) de L. Vidil (Vidil, 2019) que j'ai co-encadrée à 33%, nous avons envisagé un nouveau matériel végétal naturellement organisé : les gaines foliaires de cocotiers (Figure 70).

Les gaines foliaires ont été prélevées, en Guadeloupe, sur des cocotiers appartenant à l'espèce *Cocos nucifera* L. de la famille des *Areaceae*. Les gaines foliaires de cocotiers présentent la particularité d'avoir un axe de symétrie représenté en jaune sur la figure 70. L'observation de ce matériau à l'échelle macroscopique a mis en évidence une composition textile formée de trois couches de fibres colinéaires :

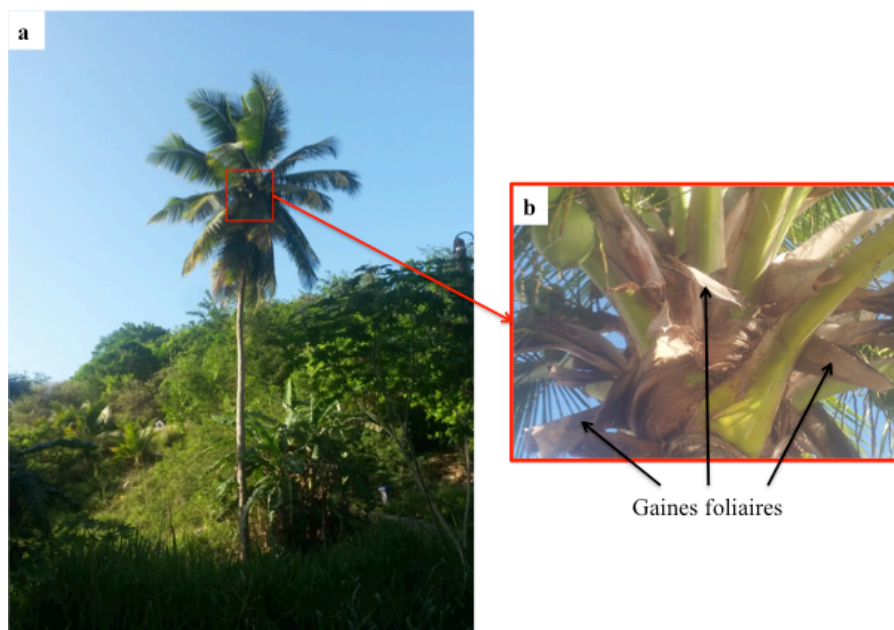


Figure 70 : Photographies d'un cocotier *Cocos nucifera* L. en Guadeloupe (a) et de ses gaines foliaires (b)

- la paroi externe des gaines exposée à l'air est constituée de l'enchevêtrement de deux réseaux fibreux représentés par les couches I et II sur la figure 71 (b). Leur architecture est similaire à celle de l'armure d'un tissage biaxial. En effet, les fibres de la 2nde couche comprenant des grosses ($1 \text{ mm} < \text{épaisseur} \leq 1,8 \text{ mm}$), des moyennes ($0,2 \text{ mm} < \text{épaisseur} \leq 1 \text{ mm}$) et de fines fibres ($\text{épaisseur} \leq 0,2 \text{ mm}$) (Figure 70) sont

maintenues en position parallèle par des « torons fibreux » fins (épaisseur $\leq 0,2$ mm) inclinés par rapport à la direction de cette 2nde couche,

- la paroi interne des gaines en contact avec le pseudo-tronc du cocotier, n'est formée que d'une seule couche de fibres unidirectionnelles (couche III- figure 71 (c)) d'épaisseur $\leq 0,8$ mm (Figure 72). Ces dernières sont fixées à la paroi externe par l'intermédiaire de « coutures fibreuses » illustrées sur la figure 73 (flèches noires).

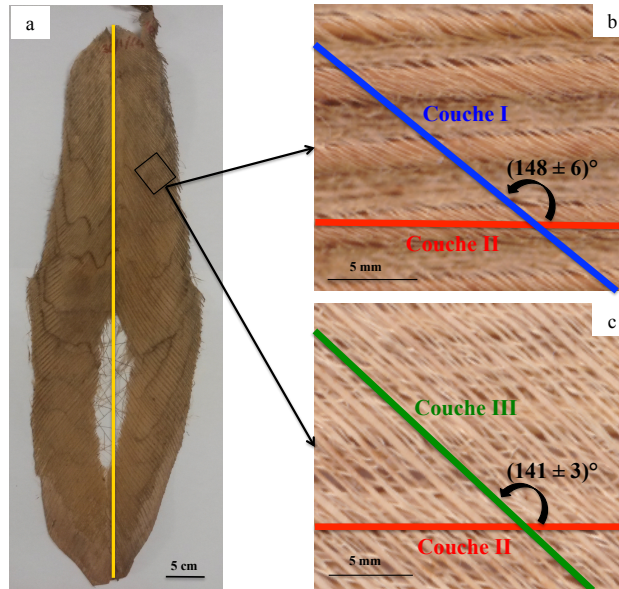


Figure 71: Photographies de la gaine foliaire dans son intégralité (a), de sa paroi externe (b) et de sa paroi interne (c)

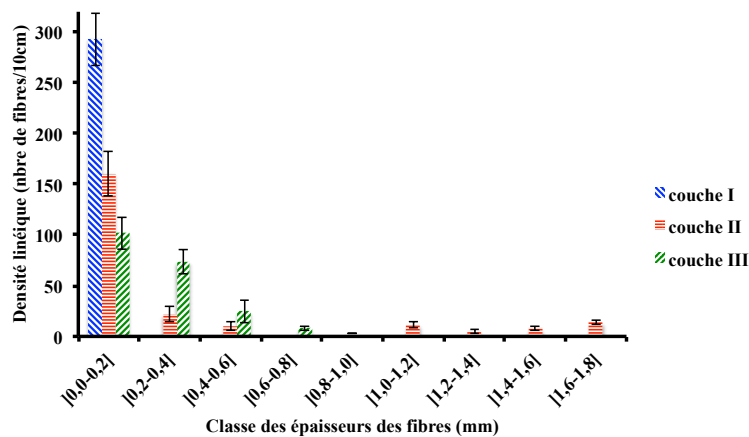


Figure 72 : Densité linéique des gaines foliaires de cocotiers

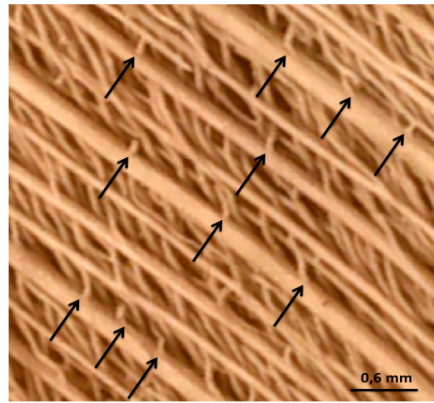


Figure 73 : Observation des « coutures fibreuses » solidarissant les fibres de la couche III à la paroi externe des gaines foliaires

Les fibres des couches I et III positionnées à $(146 \pm 7)^\circ$ par rapport à la direction des fibres de la couche II soulignent la structure bidirectionnelle des gaines foliaires de cocotiers dont l'épaisseur est évaluée à $(1,30 \pm 0,42)$ mm.

Une application numérique d'analyses sur images a été développée en collaboration avec le Dr Jimmy Nagau de l'équipe spécialisée sur la reconnaissance des formes du laboratoire LAMIA de l'Université des Antilles.

Cette application (1) modélise en 2D le maillage de gaines foliaires de cocotiers à partir de clichés obtenus à l'aide de la loupe binoculaire et (2) automatise le processus d'extraction des épaisseurs et des angles formés par les fibres contenues dans la portion de gaines photographiée avec l'horizontale.

Le modèle élaboré est fiable pour les portions de gaines présentant un maillage « ouvert », caractérisé par des vides entre les fibres. En revanche, pour un maillage dense défini par une distribution serrée des fibres, le modèle n'arrive pas à différencier les fibres amassées les unes des autres malgré une recherche d'amélioration de la segmentation qui n'a pas été fructueuse étant donné la qualité des clichés initiaux sur lesquels nous avons travaillé. En effet, pour ces clichés, les couleurs des pixels, représentant d'une part les bords des fibres et d'autre part leur centre, ne présentent pas de différence suffisamment distincte. Par conséquent, le modèle ne les distingue pas quand elles sont juxtaposées. Aussi, dans ce cas de figure, l'opérateur est contraint de les distinguer manuellement.

L'intervalle de fiabilité du modèle de maillage est compris en 60 et 65%, selon la grandeur caractérisée (position, épaisseur, angle).

Un article collaboratif traitant de cette application est en finalisation d'écriture.

2.1.1- Caractérisations chimique et physico-chimique des gaines foliaires de cocotier brutes

- Composition chimique :

La composition chimique des fibres de gaines foliaires de cocotiers est présentée et comparée à celles répertoriées dans la littérature dans le tableau 46.

Cellulose (% massique)	Hémicelluloses (% massique)	Lignines (% massique)	Matières extractibles (% massique)	Références
39,22 ± 1,45	22,17 ± 3,91	29,62 ± 0,74	0,81 ± 0,06	(Vidil, 2019)
37,3 ± 5,8	20,3 ± 4,8	32,2 ± 7,1	3,1 ± 0,9	(Maheswari et al., 2012)
43,9	25,7	30,2	-	(Reddy et al., 2010)

Tableau 46 : Comparaison de la composition chimique des fibres de gaines foliaires de cocotiers (Vidil, 2019)

La teneur élevée en cellulose (40%), dont la rigidité est estimée à 137 GPa (Sakurada *et al.*, 1962), laisse présager des propriétés mécaniques prometteuses voire compétitives comme expliqué dans la partie 1.

- Taux d'humidité : Nous avons déterminé un taux d'humidité de l'ordre de (9,53 ± 0,03) % pour les fibres de gaine foliaire de cocotier. Elles sont donc moins hydrophiles que le sisal (13,3 %, (Ghavami et al., 1999)), le jute (12,6% (Ho Thi, 2008)) et l'ananas (11,8% (Benin et al., 2020)), fibres communément utilisées comme renforts de matériaux composites à matrice polymère (Vidil, 2019).

Cette tendance laisse présager une meilleure stabilité dimensionnelle des composites renforcés par des fibres de gaine foliaire de cocotier et une interface

fibres/matrice plus stable engendrant une amélioration des propriétés mécaniques des matériaux (Joffe et al., 2003; Dhakal et al., 2007). En effet, comparativement aux autres fibres (sisal, jute, ananas), les phénomènes de retrait/gonflement des fibres de gaine foliaire de cocotiers induits par les variations d'humidité se trouveraient réduits.

- Masse volumique spécifique: La masse volumique spécifique des fibres de gaines foliaires de cocotiers est de $(0,97 \pm 0,01)$ g/cm³. Elle est inférieure à celle du plus grand nombre des autres fibres végétales mais aussi à celle du verre (2,5 g/cm³ (Vidil, 2019)).

Notre matériel d'étude se présente donc comme un renfort concurrentiel de poids en ingénierie des composites, ce dernier présentant les avantages d'être léger, renouvelable et biodégradable.

2.1.2- Caractérisations mécaniques des gaines foliaires de cocotiers

2.1.2.1- Fibres unitaires

Nous avons déterminé et comparé les valeurs moyennes et les écarts-types des valeurs de la résistance à la traction, du module d'élasticité et de la déformation à la rupture des fibres unitaires des trois classes d'épaisseur (telles que définies au paragraphe 2.1) de gaines foliaires de cocotiers récoltées (Tableau 47). Les fibres testées avaient une longueur de 3 cm.

Résistance à la traction (MPa)	Module d'Young (GPa)	Déformation à la rupture (%)	Références
180 ± 64	5,1 ± 2,1	15,1 ± 3,0	Présente étude
94-120	4,4-18,0	5,5-6,3	(Reddy et al., 2010)
88-115	2,4-4,5	4,0-14,2	(Satyanarayana et al., 1982)

Tableau 47 : Comparaison des propriétés mécaniques entre les fibres de gaines foliaires de cocotier étudiées et celles trouvées dans la littérature (Vidil, 2019)

Les modules d'élasticité des fibres étudiées et de la littérature sont du même ordre de grandeur. Toutefois, la résistance et la déformation à la rupture des fibres de gaines foliaires de cocotiers étudiées sont supérieures à ces mêmes propriétés obtenues dans ces publications (Satyanarayana et al., 1982; Reddy et al., 2010).

Les courbes contrainte-déformation à la traction typiques des fibres de chanvre, de lin et celles des gaines foliaires de cocotiers sont comparées à la figure 74. Pour les fibres de gaine foliaire de cocotiers, la région non-linéaire débute aux alentours de 60 MPa et fait suite à une courte zone linéaire à partir de laquelle est déterminée le module d'élasticité.

Cette allure est caractéristique du comportement plastique, ductile et tenace de ces fibres, faisant d'elles des renforts potentiellement intéressants pour l'amélioration des propriétés à l'impact de composites comparativement aux fibres de lin et de chanvre (Defoirdt et al., 2010).

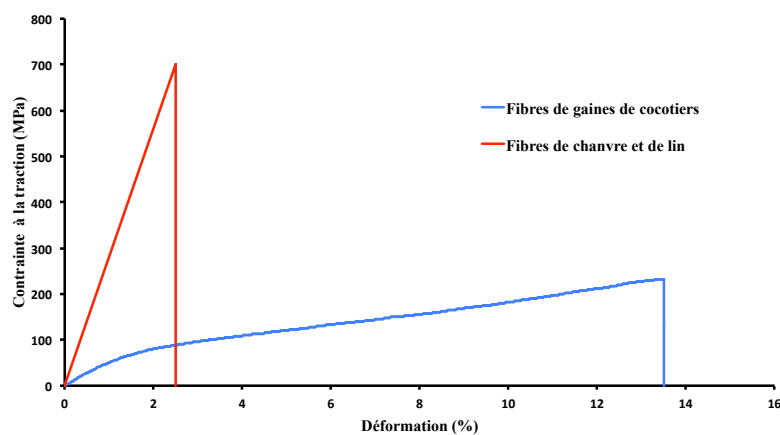


Figure 74 : Courbes contrainte-déformation à la traction caractéristiques des fibres de chanvre, de lin et de gaines foliaires de cocotiers

Les fibres unitaires de gaines foliaires de cocotiers présentent un comportement plastique, ductile et tenace caractéristique des fibres issues de palmiers (Vidil, 2019) mais dissemblable du comportement élastique des fibres libériennes plus résistantes, plus rigides mais plus fragiles. Cependant, une détermination des aires sous les courbes contrainte-déformation permettrait d'évaluer les énergies spécifiques propres aux fibres de gaine foliaire comparées aux fibres unitaires et libériennes.

2.1.2.2- Textiles

Les tests à la traction ont été effectués dans le sens préférentiel des fibres constituant le tissu 2D à savoir celles des couches I et III (notées GFNT-I-III) d'une part, comprenant des fines et moyennes fibres et celles de la couche II (notées GFNT-II) d'autre part, constituée de fines, moyennes et grosses fibres (Figure 75).

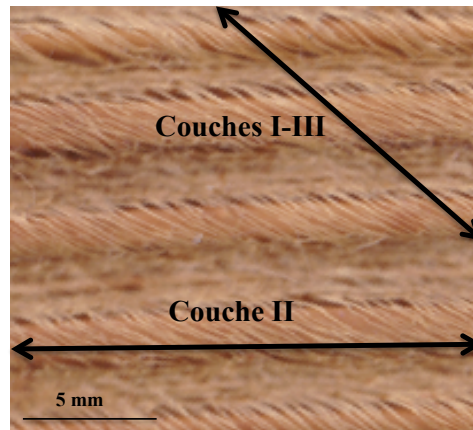


Figure 75 : Sens de découpe des éprouvettes des gaines foliaires

Le tableau 48 présente une comparaison de quelques propriétés mécaniques des gaines foliaires de cocotiers étudiées avec celles d'autres fibres végétales également présentes sous forme textile.

Textiles naturels	Résistance à la traction (MPa)	Module d'Young (GPa)	Déformation à la rupture (%)	Références
GFNT-I-III	6,9 ± 1,2	0,3 ± 0,1	6,5 ± 2,4	Présente étude
GFNT-II	23,3 ± 6,6	1,4 ± 0,3	5,1 ± 1,9	
<i>Manicaria saccifera</i>	17,6 ± 7,8	0,6 ± 0,3	5,9 ± 1,0	(Monteiro et al., 2015)
<i>Polyalthia cerasoides</i>	44,3	3,5	2,5	(Jayaramudu et al., 2009b)
<i>Hildegardia populifolia</i>	75,8	3,1	2,5	(Rajulu et al., 2002)
<i>Sterculia urens</i>	10,0	0,6	2,0	(Jayaramudu et al., 2009a)
<i>Grewia tilifolia</i>	65,2	4,5	1,6	(Jayaramudu et al., 2010)
<i>Cordia dichotoma</i>	16,9 ± 1,3	2,2 ± 0,1	1,4 ± 0,1	(Jayaramudu et al., 2011)

Tableau 48 : Synthèse bibliographique des propriétés mécaniques de textiles naturels et des gaines foliaires de cocotiers étudiées

Les gaines foliaires de cocotiers sollicitées dans la direction des fibres de la couche II se révèlent être des renforts végétaux naturellement sous forme textile de choix en matière de rigidité et de ductilité. Toutefois, ces échantillons affichent une résistance intermédiaire à celles des autres textiles naturels relevés dans la littérature.

Les courbes contrainte-déformation à la traction de GFNT-II et GFNT-I-III de la figure 76 présentent une allure similaire à celle observée pour les fibres individuelles (Figure 74) caractérisée par une zone linéaire suivie d'une région non linéaire quant à elle plus courte. Néanmoins, contrairement aux fibres unitaires se cassant brutalement, la rupture des gaines sous forme textile se fait par palier traduisant une rupture progressive des fibres.

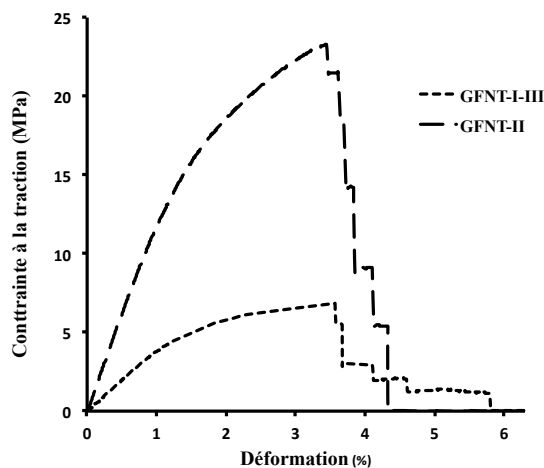


Figure 76 : Comportement mécanique à la traction des gaines foliaires de cocotiers, sous forme textile, sollicitées dans la direction des fibres des couches I et III (GFNT-I-III) et de celles de la couche II (GFNT-II)

2.1.3- Effets des traitements sur les caractéristiques des gaines foliaires de cocotiers

Afin de réduire leur pouvoir de rétention d'eau, améliorer leur stabilité thermique, accroître leurs propriétés mécaniques et améliorer leur compatibilité avec la matrice, nous avons appliqué plusieurs traitements aux gaines foliaires :

- traitement thermique : pyrolyse à 200°C (2h N₂, 10°C/min) → GFP
- traitement chimique à la chaux (Ca(OH)₂, 5% en poids) → GFC
- traitements enzymatiques : les paramètres sont synthétisés dans le tableau 49 (Peng et al., 2010 ; Monlau et al., 2013, Brenda, 2020). Ce dernier type de traitement était inédit au laboratoire.

Les effets de ces traitements ont été évalués par la détermination de la composition botanique et des propriétés à la traction des gaines brutes et traitées ; complétés du suivi de leur cinétique en absorption d'eau ainsi que d'études thermogravimétriques et d'analyses de surface par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF-ATR) et observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB).

Aucune de ces méthodes n'a révélé un quelconque bénéfice de l'un ou l'autre de ces traitements (aux paramètres choisis) sur l'amélioration de la compatibilité de

la gaine foliaire avec la matrice. Nous avons donc poursuivi le travail avec les gaines foliaires brutes.

Enzymes	Laccase extraite de <i>Trametes versicolor</i> (38429 SIGMA)	Xylanase extraite de <i>Thermomyces lanuginosus</i> (X2753 SIGMA)
Nature	hémicellulolytique	lignolytique
Concentration	0,2 % (m/m)	1,7 % (m/m)
Durée	6h	6h
Température	(28 ± 1) °C	(50 ± 2) °C
pH	3-4	5-6
Agitation	150 rpm	150 rpm
Liquide (ml)/Gaines (g)	≈18	≈18
Additifs	- 1,5 % (m/m) de HBT - O ₂ (bullage)	tampon au citrate (50 mM)
Notation	GFL	GFX

Tableau 49 : Enzymes et conditions d'application des traitements enzymatiques

Certaines des caractérisations des gaines foliaires de cocotier font l'objet de l'article paru (Vidil et al., 2020).

2.1.4 - Composites à matrice polymère renforcés par des gaines foliaires de cocotiers

Tout au long du paragraphe précédent, nous avons expliqué pourquoi les gaines foliaires de cocotier seraient de bons candidats en tant que renforts de matériaux composites à matrice polymère. Ainsi, nous les avons valorisées en les utilisant comme renforts de panneaux de particules avec une matrice thermodurcissable. Les principaux résultats obtenus dans le cadre de cette étude sont présentés dans l'article suivant (Vidil et al., 2016).

Thermal insulating particle boards reinforced with coconut leaf sheaths

1 Lisa Vidil

PhD student, Laboratoire COVACHIM-M2E – EA 3592, UFR Sciences Exactes et Naturelles, Université des Antilles, Guadeloupe, France

2 Juliano Fiorelli PhD

Professor, Research Nucleus on Materials for Biosystem, Faculty of Animal Science and Food Engineering, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil

3 Ketty Bilba PhD

Assistant Professor, Laboratoire COVACHIM-M2E – EA 3592, UFR Sciences Exactes et Naturelles, Université des Antilles, Guadeloupe, France

4 Cristel Onésippe PhD*

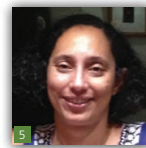
Assistant Professor, Laboratoire COVACHIM-M2E – EA 3592, UFR Sciences Exactes et Naturelles, Université des Antilles, Guadeloupe, France

5 Marie-Ange Arsène PhD

Professor, Laboratoire COVACHIM-M2E – EA 3592, UFR Sciences Exactes et Naturelles, Université des Antilles, Guadeloupe, France

6 Holmer Savastano Junior PhD

Professor, Research Nucleus on Materials for Biosystem, Faculty of Animal Science and Food Engineering, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil



This paper studies the potential use of coconut husk particles bonded by castor oil-based polyurethane resin to manufacture low-density thermal insulating particle boards, reinforced on their external surfaces by coconut leaf sheaths naturally available in tropical regions as a textile. Panels with a nominal density of 300 kg/m^3 were manufactured, and a resin/particle ratio of 0.2 (by weight) was adopted to ensure the necessary adhesion of the particles. The panels under consideration were: plain coir particle boards without tissue reinforcement; one external side reinforced by one layer of the upper parts of leaf sheaths; both external sides reinforced by one layer of the leaf sheath's upper parts (UP2S); and both external sides reinforced by one layer of the leaf sheath's bottom parts. The thermal, physical and mechanical properties of the boards were evaluated and the thermal-physical-mechanical results indicated that coconut husk particle boards reinforced on both external sides by the upper part of the coconut textiles (UP2S) can be considered for thermal insulation.

1. Introduction

In facing the global warming trend, in recent decades there has been a growing awareness of the harmful consequences of human activities on the environment and the urgent need to decrease these impacts. The building sector is partially responsible for greenhouse gas emissions worldwide.¹ One measure to remediate this alarming situation is the use of thermal insulating materials, as energy consumption is high in heating and air-conditioning. Thermal insulators play an important role in improving energy efficiency and energy saving.² Thermal insulation, in addition to being a sustainable solution, is also interesting in terms of comfort and financial savings.^{3,4}

Plastic foams, glass foams and mineral wools are used to manufacture commercial thermal insulators. Even though these

materials have low thermal conductivity and near-zero moisture content, they are detrimental to human health and to the environment: their production requires petroleum resources and exposure to some particles can cause respiratory and/or skin irritation.⁵⁻⁷

Due to the necessity for both health and environmental safety, the substitution of synthetic and toxic materials on the market is required. The use of lignocellulosic fibers to produce thermal insulating particle boards has attracted increasing interest in the scientific research community. As environment-friendly, renewable and low-cost materials, agricultural residues and natural raw materials are some of the most promising resources for building.^{2-4,7-10} In previous studies, several sustainable and affordable alternative products have been used to manufacture low-density

*Corresponding author e-mail address: cristel.onesippe@univ-ag.fr

Offprint provided courtesy of www.icevirtuallibrary.com
Author copy for personal use, not for distribution

panels whose porous structure ensures good thermal insulation properties.^{8,11,12} The studies of particle boards based on coconut coir,^{6,12} pineapple leaves,⁷ kenaf core,¹³ sugar cane bagasse,^{4,6} corncob,³ jute, flax, hemp,¹⁴ cotton stalk,² date palm wood¹⁵ and durian peel¹² have shown the suitability of lignocellulosic materials for manufacturing panels with low thermal conductivity comparable with conventional insulation building products. However, these new sustainable particulate composites may present low bending properties because of the poor contact among the particles.¹¹

Usually, the binders utilized to produce particle boards are urea-formaldehyde and phenol-formaldehyde, whose emissions are toxic to humans.¹⁶ Consequently, evaluation of new adhesives such as castor oil-based polyurethane resin has been the subject of several investigations. Castor oil-based polyurethane is produced by the reaction of an isocyanate and a polyol derived from castor oil, a vegetable oil extracted from the seeds of *Ricinus comunis*.¹⁷ Polyurethane resins are excellent alternatives to chemical binders due to their high compatibility with lignocellulosic fibers: isocyanate groups of the polyurethane can react with hydroxyl groups of the fibers.¹⁸

The aim of this study was to investigate the performance of low-density thermal insulating particle boards made of coir particles and castor-oil based polyurethane, reinforced on their external surfaces by coconut leaf sheaths, naturally available as a textile. The physical, mechanical and thermal properties of each multilayer panel type produced are evaluated. The suitability of the coconut textiles as reinforcement in the production of the natural isothermal insulating boards will be identified according to the number of external reinforced surfaces of the panel (one or two) and the area of the leaf sheath (upper or bottom part) that was used.

2. Materials and methods

2.1 Materials

Coir fibers were extracted from the mesocarp of the coconut husk of *Cocos nucifera* L. (Figures 1(a)–(c)). The fibers were supplied

by Pós-Coco, São Paulo, Brazil, after refining green coconuts. The density measured using a helium pycnometer was $1775 \pm 17 \text{ kg/m}^3$.

The coconut textiles were collected from coconut palm trees (*Cocos nucifera* L.) on the campus of the Université des Antilles, in Guadeloupe (France). Coconut leaf sheaths are located at the petiole of the leaves and completely surround the trunk of the tree. They consist of brownish well-structured textiles (Figure 1(d)) with different areas considered in this study: the upper part (UP), whose fiber meshing differs from the middle to the edge portion, and the bottom part (BP) stuck to the coconut tree trunk.

Their density as determined by the helium pycnometer was $1568 \pm 8 \text{ kg/m}^3$.

The polyurethane resin was provided by Pluralquímica, Cerquilho, São Paulo, Brazil. The cinematic viscosity of the castor oil (Lecopol E0921) was 7800–8000 cSt and the dynamic viscosity of the isocyanate prepolymer (Lecopol E0911) was 0.9–1.0 mPa s. The gel time was 7–10 min.

2.2 Preparation of raw materials

Coconut fibers were oven-dried at 60°C until a moisture content of 8–10% by mass was obtained. The fibers were crushed and sieved, with particles from 1 to 4 mm kept to manufacture the particle boards.

The leaf sheaths were cleaned with high-pressure tap water and rinsed with distilled water before being sun-dried for 1 week.

2.3 Production of particle boards

To manufacture panels with nominal density of 300 kg/m^3 and to ensure the adhesion of the particles, 20% was used – that is to say a resin/particle ratio of 0.2 (by weight). The amount of resin used in this study is superior to those used in conventional methods.



Figure 1. Photographs of (a) coconut tree, (b) green coconut husk, (c) coir fibers, (d) leaf sheath. UP, upper part; M, middle area; E, edge area; BP, bottom part

Offprint provided courtesy of www.icevirtuallibrary.com
Author copy for personal use, not for distribution

This resin/particle ratio was between that used by Khedari *et al.*,¹² which ranged from 0.12 to 0.03, and that of Tangjuank,⁷ which ranged from 2 to 4. The prepolymer and the castor oil (with viscosity in the range of 950–1500 mPa s at 20°C) were mixed in a proportion of 1:1 by mass. Coconut particles were manually mixed with polyurethane adhesive and then mechanically homogenized in a planetary mixer. Particles impregnated with binder were placed in a wooden mold and compacted with a hydraulic press at 5 MPa and 100°C for 10 min.¹⁹ For the particle boards reinforced with coconut textiles, before being pressed, the leaf sheaths were sprayed with the resin on the section stuck to the board and were laid on the external sides alternately with coir particles to ensure optimal adhesion between the mat at the surface and the textiles. Finally, four formulations of panels (400 mm × 400 mm × 20 mm) were produced (Table 1).

The panels before testing were conditioned at room temperature, with relative humidity approximately 60% up to 72 h to ensure a complete cure of resin.

2.4 Physical properties

2.4.1 Apparent density

The apparent density (D) of each panel was evaluated from ten specimens (50 mm × 50 mm × 20 mm) according to the Brazilian standard ABNT NBR 14810,²⁰ corresponding to the European standard BS EN 323.²¹ The measurements were performed by using a digital caliper with a precision of 0.01 mm. A scale with a resolution of 0.1 g was used to obtain the weight of each specimen.

The apparent density (D) was calculated by using the equation

$$1. \quad D \text{ (kg/m}^3\text{)} = \frac{m}{ES}$$

where m is the mass of the specimen (kg), E is the thickness of the specimen (m) and S is the surface of the specimen (m²).

2.4.2 Thickness swelling and water absorption

To assess the water resistance of the samples, thickness swelling (TS) (as remarked by Kurokochi and Sato²²) and water absorption (WA) were determined. TS and WA were assessed by measuring

the thicknesses and the weights of the specimens after 2 and 24 h of immersion in water (ABNT NBR 14810,²⁰ similar to BS EN 317²³). Ten specimens (25 mm × 25 mm × 20 mm) were submerged under 25 mm of distilled water maintained at 28 ± 1°C for 2 and 24 h.

The percentage of the TS was calculated by using the equation

$$2. \quad \text{TS (\%)} = \left(\frac{T_f - T_i}{T_i} \right) \times 100$$

where T_f is the thickness of the specimen after the immersion time (mm) and T_i is the initial thickness of the specimen (mm).

The percentage of absorbed water (WA) was evaluated by using the equation

$$3. \quad \text{WA (\%)} = \left(\frac{W_f - W_i}{W_i} \right) \times 100$$

where W_f is the weight of the specimen after the immersion time (g) and W_i is the initial weight of the specimen (g).

2.5 Mechanical properties

2.5.1 Flexural tests

According to the Brazilian standard ABNT NBR 14810,²⁰ similar to the European standard BS EN 310,²⁴ the bending strength at rupture (MOR) and the modulus of elasticity (MOE) tests were conducted by using a three-point bending test with the universal testing machine Emic DL 30000, with a load cell capacity of 5 kN. The tests were carried out with a span of 200 mm at a loading speed of 9 mm/min. Ten samples (250 mm × 50 mm × 20 mm) were prepared for each panel formulation.

The MOR was calculated by using the equation

$$4. \quad \text{MOR (MPa)} = \frac{1.5PL}{bt^2}$$





Board denomination and description	Number of external reinforced faces	Resin type	Schematics of the particle boards cross-section
WT: without tissue, made only with coir particles	0	Castor oil-based polyurethane	
UP1S: one external side reinforced by one layer of the leaf sheaths upper parts	1	Castor oil-based polyurethane	
UP2S: both external sides reinforced by one layer of the leaf sheaths upper parts	2	Castor oil-based polyurethane	
BP2S: both external sides reinforced by one layer of the leaf sheaths bottom parts	2	Castor oil-based polyurethane	

Table 1. Experimental program for reinforced coir particle boards

Offprint provided courtesy of www.icevirtuallibrary.com
Author copy for personal use, not for distribution

where P is the maximum load (N), L is the length of span (mm) and b and t are the width and the thickness of the specimen (mm) respectively.

The modulus of elasticity (MOE) was calculated by using the equation

$$5. \quad \text{MOE (MPa)} = \frac{L^3 P_1}{4bt^3d}$$

where L is the length of span (mm), P_1 is the load at proportional limit (N), b and t are the width and the thickness of the specimen respectively (mm) and d is the deflection in the middle of the span at proportional limit load (mm).

2.5.2 Internal bond test

The internal bond (IB) test was performed on ten specimens (50 mm × 50 mm × 20 mm) of each panel according to the Brazilian standard ABNT NBR 14810,²⁰ corresponding to the European standard BS EN 319.²⁵ Internal bonding strength is a tensile strength normal to the board plane per unit area which determines cohesion between lignocellulosic materials. The loading rate was controlled at 4 mm/min with the universal testing machine Emic DL 30000. The IB was calculated by using the equation

$$6. \quad \text{IB (MPa)} = \frac{P'}{S}$$

where P' is the maximum load (N) and S is the surface area of the specimen (mm²).

2.6 Thermal properties

Thermal conductivity of the particle boards was tested with a ring probe of a thermal conductivimeter (CT-mètre) commercialized by Controlab, Saint-Ouen, France. The ring probe with a diameter of 20 mm and a resistance of 3.46 Ω was sandwiched between two 100 mm × 50 mm × 20 mm specimens of the same particle board. Before testing, the samples were dried at 105°C until constant mass in accordance with the standard BS EN 12664.²⁶ Six measurements for each formulation of panel were performed at 25°C and a relative humidity 65%.

2.7 Statistical analysis

The studied properties of the insulating panels were statistically analyzed by using the analysis of variance (Anova) followed by a

Tukey test to detect differences between the four treatments of the particle boards.

The purpose of the Anova was to test for significant differences in the average results of the properties of the four panel formulations. The Tukey test consisted of comparing each couple of averages when they were different according to Anova. The statistical tests were carried out at a 5% level of significance.

3. Results and discussion

This section presents average values of thermal, physical and mechanical properties of particle boards (WT, UP1S, UP2S and BP2S), statistical analyses and a discussion of the results using literature data and recommendations established by ANSI A208 for low-density panels²⁷ and, because of the similarity between the panels elaborated in this study and wood particle boards,¹⁹ BS EN 13986.²⁸

3.1 Physical characterization

According to Table 2, the apparent density of the tested coir board WT is in the same range (330 kg/m³) as the nominal panel density of 300 kg/m³. Adding one or two layers of coconut sheaths on the coir particle board increases the board density significantly: the densities are 390, 410 and 380 kg/m³ for UP1S, UP2S and BP2S respectively. The similarity between the densities of the reinforced panels is attributable to the commonality of the apparent densities of the upper (309 ± 12 kg/m³) and bottom parts (286 ± 12 kg/m³) of the leaf sheaths. The obtained densities lower than 640 kg/m³ allow the four studied panels to be classified as low-density according to ANSI A208.²⁷

Figure 2(a) shows the percentage of water absorption of the four formulations after being submerged for 2 and 24 h. From a statistical point of view, the coconut textile reinforcements do not affect the amount of water absorbed by the coir particle boards after 2 and 24 h of immersion, although, usually, lower-density boards absorb more water than higher-density panels of the same thickness having larger voids and spaces.^{7,8,12,13} However, the apparent densities of the four formulations of particle boards remain very close.

Compared with the values of water absorption reported by Khedari *et al.*,¹² the amount of water absorbed by the low-density particle boards studied in this work can be considered very low: the panels absorbed from 17.3 to 19.8% of water after 2 h of immersion and from 39.2 to 51% for a soaking time of 24 h.

	WT	UP1S	UP2S	BP2S
Apparent density: kg/m ³	330 ^a ± 20	390 ^b ± 20	410 ^b ± 30	380 ^b ± 30

The averages followed by the same superscript letter do not differ in the Tukey test at a 5% significance level

Table 2. Apparent density of the particle boards as a function of their formulations

Offprint provided courtesy of www.icevirtuallibrary.com
Author copy for personal use, not for distribution

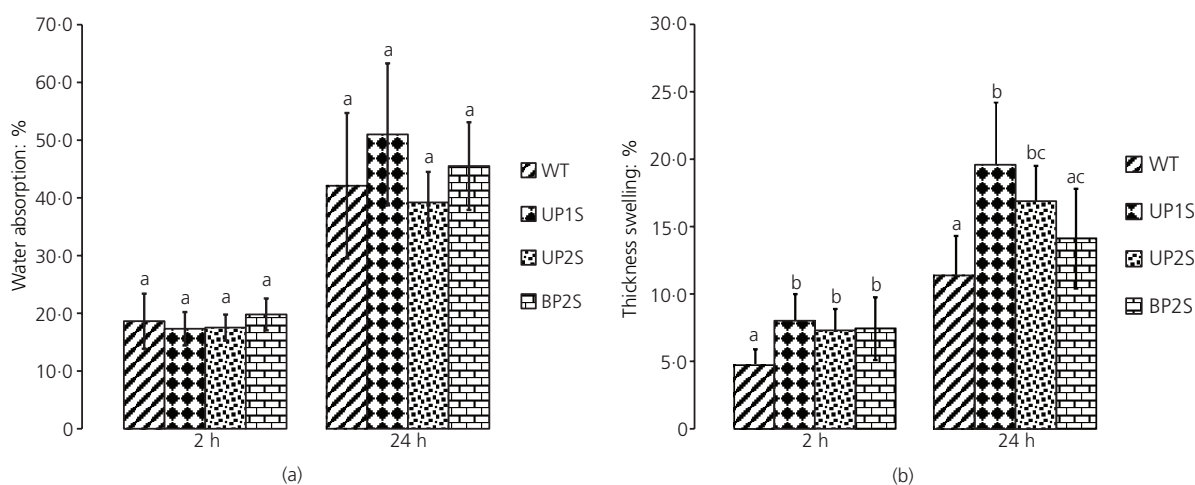


Figure 2. (a) Water sorption and (b) thickness swelling of particle boards after 2 and 24 h

The results of the thickness swelling tests are shown in Figure 2(b). After 2 and 24 h of water immersion, the coconut leaf sheath-faced panels (UP1S, UP2S, BP2S) have an average thickness swelling significantly higher than the WT one made only with coir particles. The thickness swelling values are 4.7, 7.8, 7.3 and 7.4% after 2 h of soaking and the average values are 11.4, 19.6, 16.9 and 14.1% after 24 h of immersion for WT, UP1S, UP2S and BP2S respectively. Thus, the thickness swelling values increase significantly with increasing board apparent density; this tendency is also noticed by Kawasaki and Kawai,¹¹ Xu *et al.*,¹³ Lertsutthiwong *et al.*⁸ and Tangjuank.⁷ The more lignocellulosic materials there are in the panel, the higher the board density is and the more thickness swelling increases, vegetable fibers being hydrophilic by nature.^{29–32} Moreover, reinforced panels are more compact than unreinforced ones, reducing the space between fibers and reducing the boards' thickness swelling after water immersion.

However, the average thickness swelling values of the four kinds of panel are of the same order of magnitude or even lower than the results found in the literature.¹² Furthermore, the experimental values are lower than the 30% recommended by the normative standard CS236-66 for particle boards of low density (<600 kg/m³).³³ Thus, the panels manufactured in this study show a good dimensional stability.

3.2 Mechanical properties

The MOR of the four panel formulations are presented in Figure 3(a). The coir particle boards UP2S and BP2S, reinforced by coconut leaf sheaths on both their external sides, have significantly higher average MOR values (3.824 and 2.784 MPa respectively) than those of the external textile-coated board UP1S (1.491 MPa), with its only reinforced surface being positioned in the compressed zone of the bended sample, and the WT panels

made only of coir (0.515 MPa) and not reinforced by leaf sheaths. The leaf sheaths are a very resistant tissue due to their tight network and the overlap of several entangled fiber layers. The MOR value of UP2S is 7.42 times greater than that for WT. Moreover, the MOR values of UP2S and BP2S are, respectively, superior and similar to the recommendation of 3 MPa given by ANSI A208 for low-density panels.²⁷

The average MOR values for UP2S and BP2S are quite acceptable when compared with the MOR obtained in the literature for the same range of non-reinforced board density. Panyakaew and Fotios⁶ found that the maximum MOR values for binderless coconut husk insulation boards are 0.12, 0.68 and 1.94 MPa for board densities of 250, 350 and 450 kg/m³ respectively. According to Xu *et al.*,¹³ the mean MOR for the binderless kenaf core board with a density of 200 kg/m³ is 1.1 MPa.

As shown in Figure 3(b), MOE values follow the same trend as the MORs except that there is a significant difference between the MOE values of the UP2S and BP2S boards, the network of the upper parts of the leaf sheaths being tighter than the one of the bottom parts. The highest MOE is obtained for UP2S, the coir panel sandwiched on the both external sides by the upper part of the coconut leaf sheaths. However, this value of 455 ± 94 MPa is less than the minimum MOE of 550 MPa recommended by ANSI A208 for low-density panels.²⁷ Nevertheless, researchers have reported low MOE values for low-density particle boards made with vegetable particles. The maximum values of MOE for binderless coconut husk insulating boards are 88 and 365 MPa for board densities of 350 and 450 kg/m³ respectively.⁶ Zhou *et al.*² noticed MOE values varying from 27 to 80 MPa for binderless cotton stalk based boards with a density of 350 kg/m³.

Offprint provided courtesy of www.icevirtuallibrary.com
Author copy for personal use, not for distribution

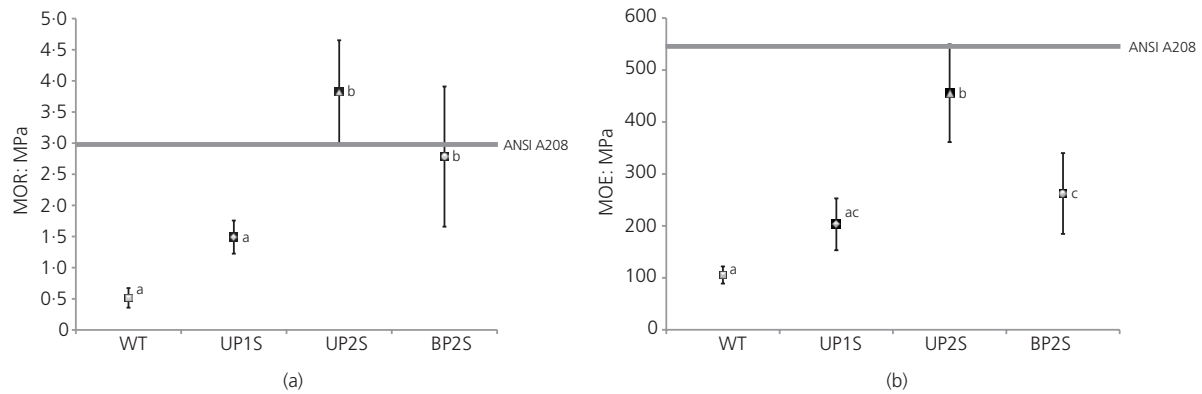


Figure 3. (a) Bending strength at rupture (MOR) and (b) MOE values of the four formulations of particle boards

From Figure 4, the IB tests do not show statistical differences as a function of the features of the boards. The mean values vary from 0.04 to 0.05 MPa. In any studied formulations, the IB does not reach the minimum value recommended by ANSI A208 for low-density panels (0.1 MPa).²⁷ This result indicates a poor cross-link between coir particles in the boards, which could be explained by a poor dispersion of the resin concentrated in some points of the panels (Figure 5(a)). The resin was applied manually, instead of using a spray nozzle: this may explain the inhomogeneous resin distribution. However, the IB values of the four boards of this work are within the range of the IB values of some conventional insulating materials: fiberglass and rock wool insulating boards generally have IB values ranging from 0.003 to 0.08 MPa.³⁴

Furthermore, whatever the features of the panels, the lines of failure occur in the middle of the specimens (Figure 5(b)), showing that the process used to bond the coconut textiles on the external faces of the boards is efficient and the load is effectively transferred between the coir particles and leaf sheaths.

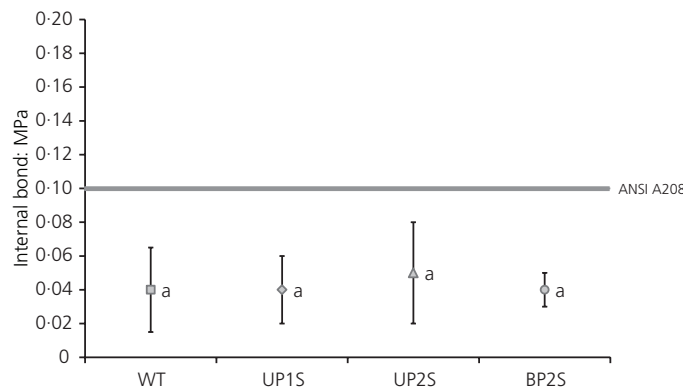


Figure 4. IBs of the four particle boards

3.3 Effect of edge/middle area of the leaf sheaths

The MOR and MOE values of the specimens of UP1S and UP2S reinforced with the middle and edge parts of the leaf sheaths (Figure 1) are proposed in Table 3.

Whatever the formulation of the boards, UP1S or UP2S, there are no significant differences between the MOR and the MOE values of the specimens reinforced with the middle and edge portions of the coconut leaf sheaths (Table 3). In this way, the tightening variation of the fibers meshing between the center area and the outer edge of the coconut textiles does not significantly influence the bending properties of the samples.

3.4 Thermal properties

Thermal conductivity is determined as the heat energy transferred per unit of time and per unit of surface area under a temperature gradient of 1 K/m. Thermal conductivity is the intrinsic property of a material that relates its ability to conduct heat and an indicator for determining if the sample can be used as a heat

Offprint provided courtesy of www.icevirtuallibrary.com
Author copy for personal use, not for distribution

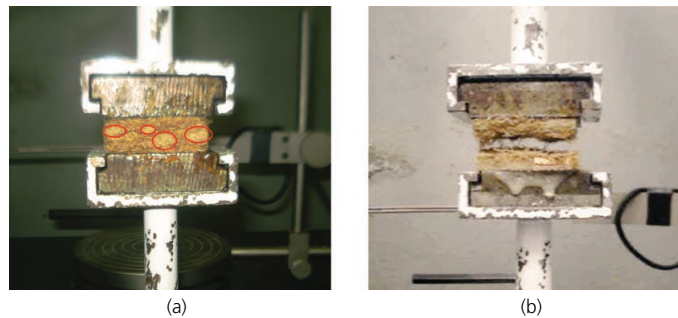


Figure 5. (a) Concentration of the resin delimited by red circles; (b) line of rupture of the specimens after the IB test

	MOR: MPa	MOE: MPa
	UP1S	
Middle	1.65 ^a ± 0.41	249 ^a ± 52
Edge	1.41 ^a ± 0.24	187 ^a ± 52
	UP2S	
Middle	4.34 ^a ± 0.69	556 ^a ± 83
Edge	3.39 ^a ± 0.96	402 ^a ± 83

For each particle board, the averages followed by the same superscript letter in the same column do not differ in the Tukey test at a 5% significance level

Table 3. Average values of MOR and MOE of the specimens reinforced with leaf sheaths middle part and leaf sheaths edge part of UP1S and UP2S boards

insulator. Low thermal conductivity corresponds to high insulating capability.^{2,5,13,35}

According to Figure 6, the thermal conductivities of the four boards with a density from 330 to 410 kg/m³ range from 0.135 to 0.152 W/m K. The leaf sheaths on the external sides of the coir panels do not increase the thermal conductivity of the panels significantly, whatever the number of board faces reinforced (one or both sides) and the location of the sheaths extracted (upper or bottom piece) are. As a result, the apparent density of the manufactured boards increased by the coconut textiles reinforcement does not affect the thermal conductivity of the panels, whereas, usually, the higher the density is, the higher thermal conductivity is. Indeed, the lighter the boards, the more voids they contain and the lower their thermal conductivity is.^{2,6-8,12,13}

Compared with thermal conductivity of low-density lignocellulose-based boards presented in Table 4, the thermal conductivities of the panels produced in this work are higher than those of the most insulating boards.^{2,6,7,35} This result can be explained by the higher

apparent density of the studied particle boards, the nature of the vegetable materials used and/or the process utilized. However, the obtained thermal properties are in the same range as those of insulating materials made of coconut coir¹² and wood.¹³

According to Wang,³⁶ the four particle boards can be used as insulating components of building materials since their thermal conductivities are lower than 0.25 W/m K, the value under which he considered that boards can be employed as thermal insulating materials.

3.5 Potentialities for using the particle boards in Europe

European standard BS EN 312 type P2 thickness from 13 to 20 mm for use in non-load-bearing applications in dry conditions requires 18% of thickness swelling, as maximum after 24 h of immersion in water;³⁷ values obtained for WT, UP2S and BP2S particle boards comply with this standard.

However, according to this European standard, for the same kind of panel, the specific mechanical properties recommended are higher than the ones found for the four produced particle boards. UP2S panels (with the highest values for the assessed mechanical properties) achieved results for MOR, MOE and IB that are respectively two, five and three times smaller than the specific mechanical properties recommended by BS EN 312 type P2 thickness from 13 to 20 mm.³⁷

At the same time, the produced panels do not meet the thermal conductivity requirement stated in BS EN 13986,²⁸ which recommends thermal conductivities of 0.07 and 0.12 W/m K for panels with apparent densities of 300 and 500 kg/m³ respectively.

At this initial stage, the optimization of the resin content used in the particle board took into account the characteristics of the available raw materials and the existing laboratory infrastructure. The work also considered the experience accumulated from

Offprint provided courtesy of www.icevirtuallibrary.com
Author copy for personal use, not for distribution

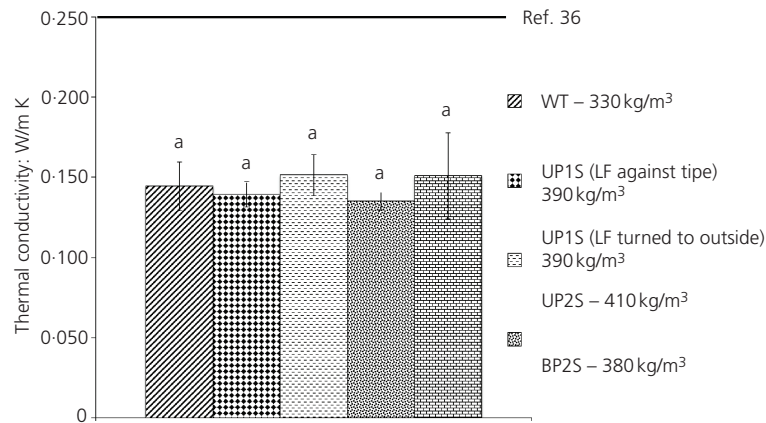


Figure 6. Thermal conductivities of the unreinforced and reinforced particle boards. The bars topped by the same letter do not differ in the Tukey test at a 5% significance level

Raw material	Binder	Board density: kg/m ³	Resin/particle ratio	Thermal conductivity: W/m K	Reference
Durian peel	Urea-formaldehyde	428–636	0.12	0.064–0.1043	12
	Phenol-formaldehyde		0.06		
	Isocyanate		0.03		
Coconut coir	Urea-formaldehyde	338–629	0.12	0.054–0.1430	12
	Phenol-formaldehyde		0.06		
	Isocyanate		0.03		
Cotton stalk	Binderless	150–450	—	0.059–0.082	2
Wheat straw	Methylene diphenyl diisocyanate	150–250	—	0.048–0.052	2
Kenaf core	Binderless	150–200	—	0.051–0.058	14
Wood (pine, lauan)	—	450–630	—	0.151	14
Pineapple leaves	Natural rubber latex	178–232	2–4	0.035–0.043	7
Coconut husk	Binderless	250–350	—	0.046–0.068	6
Sugar cane bagasse	Binderless	250–350	—	0.049–0.055	6
Cellulose (waste paper)	—	24–36	—	0.046–0.054	35

Table 4. Bibliographic data of thermal conductivities of low-density panels made of various lignocellulosic materials

previous studies in similar fields, but with the novelty associated to the coconut leaf sheath as textile.

4. Final remarks

This study shows that coir particles bonded by castor oil-based polyurethane resin can be used to manufacture low-density particle boards.

The reinforcement of the external sides of the coir particle boards with one layer of naturally woven coconut leaf sheaths is an

innovative project. Indeed, whatever the sheath part used (upper/bottom) and the number of outer board faces reinforced, the percentages of water absorption, the IB strengths and the thermal conductivity of UP1S, UP2S and BP2S are not significantly different from those of WT. However, although the coconut tissue layer increases slightly the density and the thickness swelling of coir particle boards, they considerably improve bending test values. The best results are obtained for panels reinforced on both external sides by the upper part of the leaf sheaths (UP2S). The MOR value of UP2S is higher than the requirements of low-

Offprint provided courtesy of www.icevirtuallibrary.com
Author copy for personal use, not for distribution

density boards according to ANSI A208.²⁷ Its MOE is 4.6 times greater than that for WT.

For overall consideration of the physical properties, the mechanical characteristics and the thermal conductivity, the coir particle boards reinforced on both their external sides by the upper part of the coconut leaf sheaths seem to be a good candidate for the development of efficient and safe insulating materials. Since they are made with natural materials and without chemical binders, this kind of panel is a promising, environment-friendly and affordable alternative product to apply in building thermal insulation (partition wall, ceiling coating and internal doors).

Acknowledgements

This work was part of the bilateral project Agence Nationale Recherche - Fundacao de Amparo a Pesquisa do Estado de Sao Paulo (ANR-FAPESP) between the Université des Antilles and the Universidade de São Paulo entitled 'Agroindustrial Wastes and Their Potential Use as Appropriate Materials for Housing and Infrastructures' (Awapumat).

The authors gratefully acknowledge Guadeloupe Region – Synergile (Fonds Européen de Développement Economique et Régional (FEDER) project Développement d'isolants thermique à partir de fibres végétales (ISOCFV) number 32524), National Agency of Research (project Awapumat number 12-ISO9-002-01) and FAPESP Brazil (project 2012/51467-3). Further acknowledgement goes to Contrat de plan Etat-région (CPER) funds for the financing of the project 'Valorisation de la biomasse par l'élaboration de matériaux destinés aux traitements de dépollution de l'environnement et de l'éco-construction' (number 33622).

REFERENCES

- Pacheco-Torgal F and Jalali S (2011) Cementitious building materials reinforced with vegetable fibres: a review. *Construction and Building Materials* **25**(2): 575–581.
- Zhou X, Zheng F, Li H and Lu C (2010) An environment-friendly thermal insulation material from cotton stalk fibers. *Energy and Buildings* **42**(7): 1070–1074.
- Paiva A, Pereira S, Sá A et al. (2012) A contribution to the thermal insulation performance characterization of corn cob particleboards. *Energy and Buildings* **45**: 274–279.
- Carvalho STM, Mendes LM, César AA da S and Yanagi T Junior (2013) Thermal properties of chipboard panels made of sugar cane bagasse (*Saccharum officinarum* L.). *Materials Research* **16**(5): 1183–1189.
- Kawasaki T, Zhang M and Kawai S (1998) Manufacture and properties of ultra-low-density fiberboard. *Journal of Wood Science* **44**(5): 354–360.
- Panyakaew S and Fotios S (2011) New thermal insulation boards made from coconut husk and bagasse. *Energy and Buildings* **43**(7): 1732–1739.
- Tangjuank S (2011) Thermal insulation and physical properties of particleboards from pineapple leaves. *International Journal of Physical Science* **6**(19): 4528–4532.
- Lertsutthiwong P, Khunthon S, Siraletmukul K, Noomun K and Chandkrachang S (2008) New insulating particleboards prepared from mixture of solid wastes from textile paper manufacturing and corn peel. *Bioresource Technology* **99**(11): 4841–4845.
- Evon P, Vandebossche V, Pontalier PY and Rigal L (2014) New thermal insulation fiberboards from cake generated during biorefinery of sunflower whole plant in a twin-screw extruder. *Industrial Crops and Products* **52**: 354–362.
- Holt GA, Chow P, Wanjura JD, Pelletier MG and Wedegaertner TC (2014) Evaluation of thermal treatments to improve physical and mechanical properties of bio-composites made from cotton byproducts and other agricultural fibers. *Industrial Crops and Products* **52**: 627–632.
- Kawasaki T and Kawai S (2006) Thermal insulation properties of wood-based sandwich panel for use as structural insulated walls and floors. *Journal of Wood Science* **52**(1): 75–83.
- Khedari J, Charoenvai S and Hirunlabh J (2003) New insulating particleboards from durian peel and coconut coir. *Building and Environment* **38**(3): 435–441.
- Xu J, Sugawara R, Widyorini R, Han G and Kawai S (2004) Manufacture and properties of low-density binderless particleboard from kenaf core. *Journal of Wood Science* **50**(1): 62–67.
- Korjenic A, Petráněk V, Zach J and Hroudová J (2011) Development and performance evaluation of natural thermal-insulation materials composed of renewable resources. *Energy and Buildings* **43**(9): 2518–2523.
- Agoudjil B, Benchabane A, Boudenne A, Ibos L and Fois M (2011) Renewable materials to reduce building heat loss: characterization of date palm wood. *Energy and Buildings* **43**(2–3): 491–497.
- Aung MM, Yaakob Z, Kamarudin S and Abdullah LC (2014) Synthesis and characterization of *Jatropha* (*Jatropha curcas* L.) oil-based polyurethane wood adhesive. *Industrial Crops and Products* **60**: 177–185.
- Merlini C, Soldi V and Barra GMO (2011) Influence of fiber surface treatment and length on physico-chemical properties of short random banana fiber-reinforced castor oil polyurethane composites. *Polymer Testing* **30**(8): 833–840.
- Silva RV, Spinelli D, Bose Filho WW et al. (2006) Fracture toughness of natural fibers/castor oil polyurethane composites. *Composites and Science Technology* **66**(10): 1328–1335.
- Fiorelli J, Curtolo DD, Barrero NG et al. (2012) Particulate composite based on coconut fiber and castor oil polyurethane adhesive: an eco-efficient product. *Industrial Crops and Products* **40**: 69–75.
- ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) (2006) ABNT NBR 14810: Wood particleboard – Part 3, Rio de Janeiro, testing methods, terminology. ABNT, São Paulo, Brazil.
- BSI (1993) BS EN 323:1993: Wood-based panels – determination of density. BSI, London, UK.

Offprint provided courtesy of www.icevirtuallibrary.com
Author copy for personal use, not for distribution

22. Kurokochi Y and Sato M (2015) Properties of binderless board made from rice straw: the morphological effect of particles. *Industrial Crops and Products* **69**: 55–59.
23. BSI (1993) BS EN 317:1993: Particleboards and fibreboards – determination of swelling in thickness after immersion in water. BSI, London, UK.
24. BSI (1993) BS EN 310:1993: Wood-based panels – determination of modulus of elasticity in bending and of bending strength. BSI, London, UK.
25. BSI (1993) BS EN 319:1993: Particleboards and fibreboards – determination of tensile strength perpendicular to the plane of the board. BSI, London, UK.
26. BSI (2001) BS EN 12664:2001: Thermal performance of building materials and products – determination of thermal resistance by means of guarded hot plate and heat flow meter methods – dry and moist products of medium and low thermal resistance. BSI, London, UK.
27. ANSI (American National Standards Institute) (1999) ANSI A208.1-1999: Particleboard. ANSI, Washington, DC, USA.
28. BSI (2005) BS EN 13986:2005: Wood-based panels for use in construction – characteristics, evaluation of conformity and marking. BSI, London, UK.
29. Herrera-Franco PJ and Valadez-González A (2005) A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites. *Composites Part B: Engineering* **36(8)**: 597–608.
30. Tajvidi M, Najafi SK and Moteei N (2006) Long-term water uptake behavior of natural fiber/polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science* **99(5)**: 2199–2203.
31. Sgriccia N, Hawley MC and Misra M (2008) Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **39(10)**: 1632–1637.
32. Xie Y, Hill CAS, Xiao Z, Militz H and Mai C (2010) Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: a review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **41(7)**: 806–819.
33. U.S. Department of Commerce (1966) CS236-66: Mat-formed wood particle board. U.S. Department of Commerce, Washington, DC, USA.
34. Pfundstein M, Gellert R, Spitzner M and Rudolphi A (2012) *Insulating Materials: Principles, Materials, Applications*. Walter de Gruyter, Berlin, Germany.
35. Al-Homoud DMS (2005) Performance characteristics and practical applications of common building thermal insulation materials. *Building and Environment* **40(3)**: 353–366.
36. Wang SH (1988) *Construction Materials Science*. Construction Industry Publisher, Beijing, China.
37. BSI (2010) BS EN 312:2010: Particleboards – specifications. BSI, London, UK.

WHAT DO YOU THINK?

To discuss this paper, please submit up to 500 words to the managing editor at journals@ice.org.uk.

Your contribution will be forwarded to the author(s) for a reply and, if considered appropriate by the editor-in-chief, will be published as a discussion in a future issue of the journal.

ICE Science journals rely entirely on contributions sent in by professionals, academics and students coming from the field of materials science and engineering. Articles should be within 5000–7000 words long (short communications and opinion articles should be within 2000 words long), with adequate illustrations and references. To access our author guidelines and how to submit your paper, please refer to the journal website at www.icevirtuallibrary.com/gmat

2.2 – Fibres végétales longues

Mises à part les gaines foliaires de cocotiers qui étaient sous forme de textile, de manière générale, les fibres végétales que nous utilisons pour renforcer les matériaux composites sont des fibres végétales courtes de granulométrie comprise en 0,4 et 6 mm et le plus souvent entre 0,4 et 1 mm. A l'occasion du stage de Master 2 de Maïté Nuissier, soutenu en 2016, nous avons envisagé des fibres longues de bagasse (BL) et de coir de cocotier (CL) comme renforts de matériaux ; nous avons choisi la longueur de 4 cm afin d'augmenter le facteur d'élançement, par rapport à celui des fibres courtes étudiées classiquement.

Concernant les fibres de coir de cocotiers, à l'aide d'un microscope optique, trois classes de diamètres des fibres de coir ont été mises en évidence :

- les fines, d'un diamètre de $(0,054 \pm 0,014)$ cm
- les moyennes, d'un diamètre de $(0,070 \pm 0,013)$ cm
- les grosses, d'un diamètre de $(0,12 \pm 0,032)$ cm.

Deux traitements ont été appliqués aux fibres de bagasse et de coir de cocotier:

- des cycles de mouillage-séchage, dérivant du traitement d'hornification décrit précédemment (Rocha Ferreira et al., 2015) (Figure 77) ;
- la pyrolyse, sous flux de diazote (2 L/h) à titre de traitement comparatif.

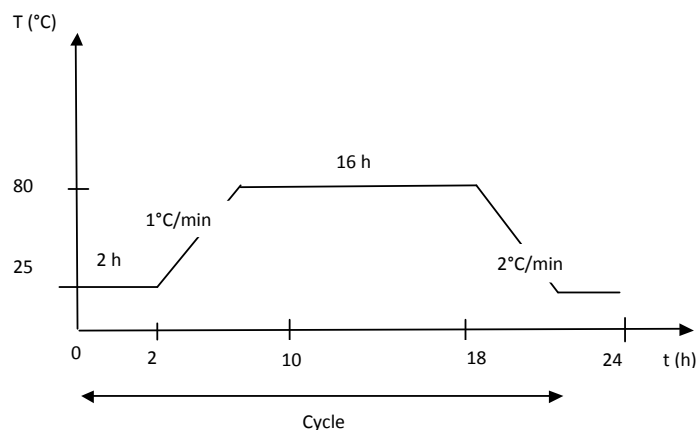


Figure 77: Cycle de mouillage-séchage appliqué aux fibres longues (Nuissier, 2016).

La capacité d'absorption d'eau par les fibres, donnée d'intérêt pour la réalisation des futurs matériaux composites, a été déterminée au préalable par immersion de 2 g de fibres brutes longues (BLb et CLb) dans de l'eau déminéralisée à 25°C. Après immersion de 0,5 à 4 h, les fibres sont sorties de l'eau et délicatement éponnées avant d'être pesées. Les courbes de prise de masse $m = f(t)$ obtenues (Figure 78) ont permis d'arrêter la durée (2h) correspondant à la masse maximale d'eau absorbée par les fibres.

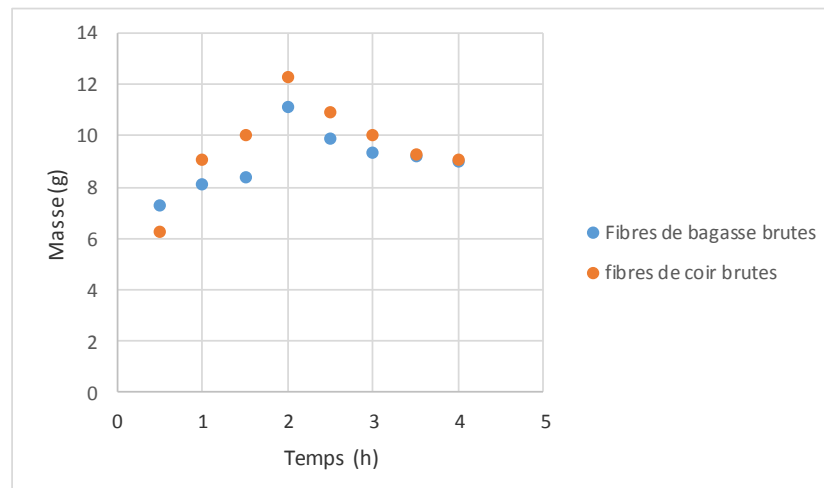


Figure 78: Détermination du temps optimal d'absorption d'eau par les fibres brutes

Les principaux résultats de cette étude menée sur les fibres de bagasse et de coir longues sont les suivants :

- Les traitements n'ont pas d'influence sur la morphologie des fibres mais contribuent à une diminution des diamètres dans le cas des fibres de coir de diamètre moyen, donc à une croissance de leur facteur d'élanement initial.
- La pyrolyse des fibres de bagasse augmente la teneur en lignine et diminue la teneur en hémicellulose, à l'identique des fibres courtes. Dans la mesure où la lignine est un polymère hydrophobe, cela signifie que les fibres pyrolysées absorberont moins d'eau (Onésippe Potiron et al., 2021). Il en résulterait un matériau composite où les fibres seraient moins vulnérables face à l'alcalinité de la matrice et donc une meilleure stabilité dimensionnelle du futur composite renforcé par des fibres de bagasse pyrolysées
- Le cycle de mouillage-séchage augmente la teneur en lignine des fibres de coir. A l'instar de la pyrolyse des fibres de bagasse, nous pourrions espérer un matériau

composite, renforcé par des fibres de coir hornifiées, de meilleure stabilité dimensionnelle.

- Le module d'Young augmente pour les fibres de bagasse et coir pyrolysées ainsi que pour les fibres de coir après un cycle de mouillage-séchage puisqu'elles ont une teneur en lignine supérieure.
- Les fibres brutes et celles issues du cycle de mouillage-séchage présentent une capacité calorifique supérieure à celle des fibres pyrolysées. Le matériau composite renforcé par des fibres brutes hornifiées aurait donc une plus grande capacité à emmagasiner la chaleur qu'un matériau composite renforcé par des fibres pyrolysées. Il conviendrait de comparer leurs conductivités thermiques afin d'identifier le meilleur isolant thermique.

Ce type de fibres longues pourrait être utilisé comme renfort de ciments afin de leur apporter une meilleure intégrité structurale^{§§} à l'application de la contrainte mécanique par rapport aux matériaux cimentaires renforcés par des fibres courtes (Xue et al., 2020). En effet, l'augmentation du facteur d'élanement permettrait d'augmenter la surface de l'interface fibres/matrice, ce qui se traduirait par un comportement rhéologique amélioré ainsi que des propriétés mécaniques meilleures (Galicia-Adalma et al., 2019). En outre, le traitement d'hornification (dont les durées/températures des cycles demeurent à optimiser) pourrait être envisagé (plutôt que la pyrolyse) afin de réduire le bilan carbone et donc d'obtenir des matériaux composites davantage vertueux.

Ces résultats sont présentés dans le chapitre d'ouvrage dont je suis co-auteur (Arsène et al., 2017).

3- Conclusions

Dans ce chapitre, j'ai présenté nos récentes stratégies afin d'évoluer vers un matériau composite plus vertueux en réduisant la teneur de ciment dans les matrices minérales des composites renforcés par des particules végétales. Ainsi, le recours à la chaux et aux

^{§§} capacité d'une structure pour supporter sa charge prévue sans défaut en raison de la rupture, la déformation ou la fatigue

endres de bagasse comme constituants de la matrice minérale s'est avéré judicieux. En effet,

- le liant composé CBA-CH (70% en masse de cendres de bagasse – 30% en masse de chaux) élaboré dans cette étude présente une résistance à la compression (18,5 MPa à 28 jours et 27,0 MPa à 56 jours) supérieure à celle des liants composés cendres de bagasse – chaux étudiés dans la littérature (Martirena et al., 1998 ; Nguyen, 2010). Cependant, la résistance à la compression des CEM I (classes 32,5L, 32,5N et 32,5R) est 30 MPa à 28 jours et celle du CEM II (Le Classic @Lafarge) est de 38 MPa à 28 jours. Cela signifie que le liant composé CBA-CH à 56 jours est compétitif vis à vis des CEM I (classes 32,5L, 32,5N et 32,5R) mais sur un plus long terme. Ce liant est donc une alternative intéressante dans la mesure où des ressources locales y sont valorisées (cendres de bagasse de canne à sucre) ;

- le liant BA-CH (60% en masse de cendres de bagasse - 40% en masse de chaux) a permis d'obtenir un matériau composite léger, poreux avec des performances à la flexion similaires à celles d'un composite dont la matrice est le ciment. Comparativement à ces derniers, les composites à base de liant BA-CH sont davantage isolants et présentent une meilleure capacité à réguler l'humidité relative.

Afin de nous orienter vers un matériau composite mieux organisé, nous avons adopté deux stratégies :

- renforcer une matrice polymère par des fibres végétales naturellement organisées sous forme de tissu : les gaines foliaires de cocotier ;
- expérimenter des fibres longues de bagasse et de coir de cocotier et explorer un traitement plus vertueux.

La première stratégie a été concluante puisque nous avons réussi à élaborer des panneaux de particules isolants compétitifs par rapport à l'existant. La deuxième stratégie reste à développer dans la mesure où nous n'avons pas (encore) élaboré de matériaux composites renforcés par les fibres longues.

Résumé de la production scientifique de la partie 2 :

Production scientifique liée à la partie 2	30 au total	Nombre
Articles dans revues de rang A	<p>1- Auto-coherent homogenization applied to the assesment of thermal conductivity: case of sugar cane bagasse fibers and moisture content effect. C. Onésippe, K. Bilba, A. Zaknoune and M.-A. Arsène. <i>Journal of Building Engineering</i>, 33, 2021, 101537.</p> <p>2- Characterization of a New Native Plant Textile, Leaf Sheath from <i>Cocos nucifera</i> L., as Potential Reinforcement of Polymer Composites. L. Vidil, C. Onésippe, K. Bilba and M.-A. Arsène <i>Annals of Agricultural & Crop Sciences</i>, 5, 2020, id1056</p> <p>3- Some mechanical and thermal properties of vegetable aggregates cement composites : evaluation of a new binder based on lime. C. Onésippe, R.V. Ratiarisoa, K. Bilba, H. Savastano Junior and M.-A. Arsène <i>Academic Journal of Civil Engineering</i>, 37, 2019, 113-119</p> <p>4- Utilization of bio-chars from sugarcane bagasse pyrolysis in cement-based composites. L. Rodier, K. Bilba, C. Onésippe and M.-A. Arsène <i>Industrial Crops and products</i>, 141, 2019, 111371</p> <p>5- Study of pozzolanic activity of bamboo stem ashes for partial replacement of cement L. Rodier, K. Bilba, C. Onésippe and M.-A. Arsène <i>Materials and Structures</i> 2017 50:87 DOI 10.1617/s11527-016-0958-6</p> <p>6- Thermal and mechanical behaviors of cementitious composites reinforced with bagasse fibers K. Bilba, L. Rodier, C. Onésippe and M-A. Arsène <i>Key Engineering Materials</i>, 668, 2016, 330.</p> <p>7- Thermal insulating particle boards reinforced with coconut sheaths L. Vidil, J. Fiorelli, K. Bilba, C. Onésippe, H. Savastano Junior and M-A. Arsène <i>Green Materials</i> 2016 DOI : 10.1680/jgrma.15.00029</p> <p>8- Thermal and flexural properties of bagasse/cement composites K. Bilba, L. Rodier, C. Onésippe and M-A. Arsène <i>Green Materials</i> 2015 DOI:10.1680/jgrma.15.00012), 3(4), 132</p> <p>9- Sugar cane bagasse fibres reinforced cement composites : thermal considerations</p>	9

	C. Onésippe , N. Passé-Coutrin, F. Toro, S. Delvasto, K. Bilba and M.-A. Arsène <i>Composites: Part A 41 2010 549-556</i>	
Chapitre d'ouvrage	Sustainable & non-conventional construction materials using inorganic bonded fiber composites – IBC NOCMAT - Chapter: Treatments for viable utilization of vegetable fibers in inorganic based composites – M.-A. Arsène, K. Bilba, C. Onésippe – p 69-123 - eBook ISBN: 9780081020029 - Hardcover ISBN: 9780081020012 - Imprint: Woodhead Publishing - Published Date: 16th June 2017 - Page Count: 494	1
Articles dans actes de congrès	<p>1- ICNF 2019, 4th International Conference on Natural Fibers, Porto, Portugal, July 1-3 2019. <i>2D native fibrous vegetable material as textile reinforcement of composite materials.</i> C. Onésippe, L. Vidil, H. Savastano Junior, K. Bilba and M.-A. Arsène.</p> <p>2- ICBBM2019 International Conference On Bio-Based Building Materials, Belfast, United Kingdom, June 26th-28th 2019 <i>Some mechanical and thermal properties of vegetable aggregates cement composites : evaluation of a new binder based on lime</i> C. Onésippe, V.R. Ratiarisoa, K. Bilba, H. Savastano Junior and M.-A. Arsène.</p> <p>2- Proceedings book of the Fifth International Conference on Natural Polymers, Bio-polymers, Bio-materials, their Composites, Nanocomposites, Blends, IPNs, Polyelectrolytes and Gels: Macro to Nano Scales Fernando Gomes de Souza Junior (Ed.) / Romildo Dias Toledo Filho (Ed.) / Sabu Thomas (Ed.)/ Rio de Janeiro: Synergia Editora : Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017. Rio de Janeiro, 2017. 262 p. ISBN 978-85-68483-49-7/ 1. Natural Polymers. 2. Bio-polymers. 3. Bio-materials. 4. Composites. 5. Nanocomposites. <i>Potentiality of using a natural textile from Cocos nucifera L. as eco-efficient reinforcement of polymer composites</i> L. Vidil, K. Bilba, C. Onésippe, J. Fiorelli, H. Savastano and M.-A. Arsène</p> <p>3- 2nd international conference on bio-based building materials ICBBM and 1st conference on ecological valorisation of granular and fibrous materials Ecografi Clermont-Ferrand, France, June 21-23, 2017. <i>Properties of an eco-friendly binder based on optimized sugarcane bagasse ash and lime</i> V. Ratiarisoa, K. Bilba, C. Onésippe, H. Savastano Junior and M.-A. Arsène</p> <p>4- 22nd Annual International Conference on Composites or Nano Engineering, Malta, July 13-19, 2014. <i>Sugar cane bagasse fibers/cement composites: influence of fiber content and thermal treatment of fibers on flexural strength.</i> L. Rodier, K. Bilba, C. Onésippe and M.-A. Arsène</p>	10

	<p>5- 13th International Congress on Polymer in Concrete ICPIIC, Funchal, Madeira, Portugal February 10th-12th 2010 <i>Influence of polymer addition on vegetable fibers/cement composites properties</i> C. Onésippe, K. Bilba, M.-A. Arsène, S. Delvasto, F. Toro</p> <p>6- 10th conference on non-conventional materials and technologies - Brasil NOCMAT 12th to 14th November 2008 - Cali (Colombie) - ISBN 978-958-670-682-7. <i>Vegetable fibers reinforced cementitious composites: elaboration and properties</i> K. Bilba, C. Onésippe and M.-A. Arsène</p> <p>7- 10th conference on non-conventional materials and technologies - Brasil NOCMAT 12th to 14th November 2008 - Cali (Colombie) - ISBN 978-958-670-682-7. <i>Thermal and mechanical behaviours of cementitious composites reinforced with treated bagasse fibers</i> C. Onésippe, K. Bilba, F. Toro, S. Delvasto and M.-A. Arsène</p> <p>8- 11DBMC International Conference on Durability of Building Materials and Components, Istanbul (Turkey) May 11-14th, 2008. <i>Influence of fibers weight fraction and nature of fibers on thermal and mechanical properties of vegetable fibers/cement composites.</i> C. Onésippe, F. Toro, K. Bilba, S. Delvasto, M.-A. Arsène.</p> <p>9- IC-NOCMAT 2007 Maceió International Conference on Non-Conventional Materials and Technologies: Ecological Materials and Technologies for Sustainable Building Maceió, Alagoas, Brazil, 14th-17th October 2007. <i>Influencia de la dosificacion de arena y bentonita en las propiedades mecanicas y en la durabilidad de elementos laminares reforzados con fibra de fique.</i> F. Toro, S. Delvasto, C. Onésippe, K. Bilba et M.-A. Arsène</p>	
Communications orales	<p>1- ICNF 2019, 4th International Conference on Natural Fibers, Porto, Portugal, July 1-3 2019. <i>2D native fibrous vegetable material as textile reinforcement of composite materials.</i> C. Onésippe, L. Vidil, H. Savastano Junior, K. Bilba and M.-A. Arsène.</p> <p>2- ICBBM2019 International Conference On Bio-Based Building Materials, Belfast, United Kingdom, June 26th-28th 2019. <i>Some mechanical and thermal properties of vegetable aggregates cement composites : evaluation of a new binder based on lime.</i> C. Onésippe, R.V. Ratiarisoa, K. Bilba, H. Savastano Junior and M.-A. Arsène</p> <p>3- 2nd International conference on bio-based building materials & 1st Conference on ecological valorisation of granular and fibrous materials, Clermont-Ferrand, June 21-23 2017 <i>Properties of an eco-friendly binder based on optimized sugarcane bagasse ash and lime</i></p>	7

	<p>V.R. <u>Ratiarisoa</u>, K. Bilba, C. Onésippe, H. Savastano Junior and M-A. Arsène</p> <p>4- <i>22nd Annual International Conference on Composites or Nano Engineering, Malta, July 13-19, 2014.</i> Sugar cane bagasse fibers/cement composites: influence of fiber content and thermal treatment of fibers on flexural strength. <u>L. Rodier</u>, K. Bilba, C. Onésippe and M-A. Arsène</p> <p>5- Colloque regional “Le végétal dans nos vies”, Pointe-à-Pitre, 7 décembre 2017. Propriétés mécaniques et thermiques de composites ciment/bagasse. C. Onésippe, M.-A. Arsène, L. Rodier et K. Bilba.</p> <p>6- 12th International Inorganic-bonded Fiber Composites Conference, Aalborg Denmark, September 2010. <i>Bagasse reinforced cement composites : effet of fiber treatment</i> C. Onésippe, K. Bilba, M-A. Arsène, S. Delvasto and <u>E.F. Toro</u></p> <p>7- 11DBMC International Conference on Durability of Building Materials and Components Istanbul, Turquie May 11th-14th 2008. <i>Influence of fibers weight fraction and nature of fibers on thermal and mechanical properties of vegetable fibers/composites.</i> C. Onésippe, F. Toro, K. Bilba, S. Delvasto and M.-A. Arsène.</p>	
Affiches	<p>1- AlgalBBB 2019 : The 9th International Conference on Algal Biomass, Biofuels and Bioproducts, Boulder, CO, USA, june 17-19, 2019 Titre : <i>Valorization of Sargassum’s biopolymeric extracts and postextraction residual material as precursors for materials preparation, activated carbons and mineral additives</i> <u>S. Roche</u>, V. Tesnor, C. Jean-Marius, C. Yacou, C. Onésippe, M. Sylvestre, V. Jeanne-Rose, N. Passé-Coutrin, K. Bilba, M.-A. Arsène, G. Cebrián-Torrejón, S. Gaspard</p> <p>2- Fifth international conference on natural polymer, biopolymersand biomaterials : application from macro to nanoscale, Rio de Janeiro – Brazil, june 7-9, 2017 Titre : <i>Potentiality of using a natural textile from Cocos Nucifera L. as eco-efficient reinforcement of polymer composite</i> L. Vidil, K. Bilba, C. Onésippe, J. Fiorelli, H. Savastano Junior and M.-A. Arsène</p> <p>3- JST (Journées Scientifiques et Techniques) à Caen sur le thème « Renforcement des polymères par des fibres végétales Eco-Matériaux », ENSICAEN 11-12 octobre 2007. Titre : <i>Valorisation de fibres de bagasse comme renfort d’un composite à matrice cimentaire.</i> C. Onésippe, K. Bilba et M.-A. Arsène</p>	3

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdo J., 2008. Les matériaux de construction traditionnels - Ciments - C920. Techniques de l'ingénieur, Editions T.I. [Paris, France], REF: TIB224DUO.
- Aboul-Fadl, S.M., Zeronian, S.H., Kamal, M.M., Kim, M.S., Ellison, M.S., 1985. Effect of Mercerization on the Relation Between Single Fiber Mechanical Properties and Fine Structure for Different Cotton Species. *Textile Research Journal*, 55, 461-469.
- Aboyade, A.O., Hugo, T.J., Carrier, M., Meyer, E.L., Stahl, R., Knoetze, J.H., Gorgens, J.F., 2011. Non-isothermal kinetic analysis of the devolatilization of corn cobs and sugar cane bagasse in an inert atmosphere. *Thermochimica Acta*, 517, 81-89.
- Acharya, P.K., Patro, S.K., 2016. Strength, sorption and abrasion characteristics of concrete using ferrochrome ashes (FCA) and lime as partial replacement of cement. *Cement and Concrete Composites*, 74, 16-25.
- ACI Committee, 1996. State – Of – The - Art Report on Fiber Reinforced Concrete ACI 544.1R-96. American Concrete Institute, p. 66.
- Aehle, W., 2006. *Enzymes in Industry: Products and Applications*, John Wiley & Sons Eds, 511 p.
- Agopyan, V., Savastano Junior, H., John, V.M., Cincotto, M.A., 2005. Developments on vegetable fibre-cement based materials in São Paulo, Brazil: an overview. *Cement and Concrete Composites*, 27, 527-536.
- Akkaoui, A., 2014. *Bétons de granulats de bois : Etude expérimentale et théorique des propriétés thermo-hydro-mécaniques par des approches multi-échelles*. Thèse, Université Paris-Est.
- Akram, T., Memon, S.A., Obaid, H., 2009. Production of low cost self compacting concrete using bagasse ash. *Construction and Building Materials*, 23, 703–712.
- Aiman, S., Stubington, J.F., 1993. The Pyrolysis Kinetics of Bagasse at Low Heating Rates. *Biomass and Bioenergy*, 5, 113-120.
- Ali, K., Shah, M.T., Alam, S., Amin, S., 2011. Chemical activation of bagasse ash in cement mortar. *Advance in Cement Research*, 23, 89–95.
- Aligizaki K.P., 2006. Pore structure of cement-based materials. Testing, interpretation and requirements. Taylor and Francis, Eds., London and New York. 432 p.
- Allahverdi A., Ghobarni, J., 2006. Chemical activation and set acceleration of lime-natural pozzolan cement. *Ceramics Silikati*, 50, 193-199.

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

Amziane, S., Arnaud, L., 2013. *Bio-Aggregate-Based Building Materials – Application to Hemp Concretes*. London, Wiley – ISTE.

Ardanuy, M., Claramunt, J., Toledo Filho, R.D., 2015. Cellulosic fiber reinforced cement-based composites: A review of recent research. *Construction and Building Materials*, 79, 115–128.

Asadi, I., Shafigh, P., Bin Abu Hassan, Z.F., Mahyuddin, N.B., 2018. Thermal conductivity of concrete – A review. *Journal of Building Engineering*, 20, 81-93.

Ashby, M., Bréchet, Y., Salvo, L., 2001. *Sélection des matériaux et des procédés de mise en œuvre*. PPUR presses polytechniques, 498 p.

Asthana, R., Kumar, A., Dahotre, N.B., 2006. *Materials Processing and Manufacturing Science*, Butterworth-Heinemann, 659 p.

Ardanuy, M., Claramunt, J., Toledo Filho, R.D., 2015. Cellulosic fiber reinforced cement-based composites: A review of recent research. *Construction and Building Materials*, 79, 115–128.

Arsène, M.-A., Okwo, A., Bilba, K., Soboyejo, A.B.O., Soboyejo, W.O., 2007. Chemically and thermally treated vegetable fibers for reinforcement of cement-based composites. *Materials and Manufacturing Processes*, 22, 214-217.

Arsène, M.-A., Bilba, K., Savastano Junior, H., Ghavami, K., 2013. Treatments of non-wood plant fibres used as reinforcement in composites materials. *Materials Research*, 16, 903-923.

Arsène, M.-A., Bilba, K., Onésippe, C., 2017. Chapter 4- Treatments for viable utilization of vegetable fibers in inorganic-based composites. In “Sustainable and nonconventional construction materials using inorganic bonded fiber composites”, Woodhead publishing, 2017, ISBN 978-0-08-102002-9.

ASTM D1965, 1998. Standard Test Method for Unsaponifiable Matter in Drying Oils, Fatty Acids, and Polymerized Fatty Acids. Developed by Subcommittee: D01.32.

Bajpai, P. *Wood and Fiber Fundamentals*, Biermann’s Handbook of Pulp and Fiber (3rd edition), 2018.

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

Barry, D., Morin, S., Naegelin, V., 2015. Composite à matrice métallique et céramique, Ecole de technologie supérieure, Université de Québec, p. 27.

Bederina, M., Marmoret, L., Mezreb, K., Khenfer, M.M., Bali, A., Quéneudec, M., 2007. Effect of addition of wood shavings on the thermal conductivity of sand concretes : experimental study and modeling. *Construction and Building Materials*, 21, 662-668.

Benazzouk, A., Douzane, O., Mezreb, K., Laidoudi, B., Quéneudec, M., 2008. Thermal conductivity of cement composites containing rubber waste particles : experimental study and modelling, *Construction and Building Materials*, 22, 573-579.

Benin, S.R., Kannan, S., Bright, R.J., Jacob Moses, A., 2020. A review on mechanical characterization of polymer matrix composites & its effects reinforced with various natural fibres. *Materials today: proceedings*, *in press*.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.259>

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

Bentur, A., Mindless, S., 2007. *Fiber-Reinforced Cementitious Composites*, 2 ed., Taylor & Francis, London.

Berenguer, R.A., Capraro, A.P.B., Farias de Medeiros, M.H., Carneiro, A.M.P., De Oliveira, R.A., 2020. Sugarcanebagasse ash as partial substitute of Portland cement : Effect on mechanical properties and emission of carbon dioxide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, 103655.

Bergander, A., Salmén, L., 2002. Cell wall properties and their effects on the mechanical properties of fibers. *Journal of Materials Science*, 37, 151-156.

Biganska, O., 2002. Etude physico-chimique des solutions de cellulose dans la N-Méthylmorpholine-N-Oxyde. Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

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

Bilba, K., Arsène, M.-A., Ouensanga, A., 2007. Study of banana and coconut fibers. Botanical composition, thermal degradation and textural observations. *Bioresource Technology*, 98, 58-68.

Bilba, K., Ouensanga, A., 1996. Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation of sugar cane bagasse. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 38, 61-73.

Bilba, K., Rodier, L., Onésippe, C., Arsène, M.A., 2016. Thermal and mechanical behaviors of cementitious composites reinforced with bagasse fibers. *Key Engineering Materials*, 668, 330-340.

Biron, M., 2001. Propriétés des thermodurcissables - Tableaux comparatifs. *Techniques*

de l'ingénieur

Biron, M., 2014. Propriétés des thermoplastiques - Tableaux comparatifs. Techniques de l'ingénieur

Bledzki, A.K., Reihmane, S., Gassan, J., 1996. Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 59, 1329-1336.

Bledzki, A.K., Gassan, J., 1999. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*, 24, 221-274.

Bogoeva-Gaceva, G., Avella, M., Malinconico, M., Buzarovska, A., Grozdanov, A., Gentile, G., Errico, M.E., 2007. Natural fiber eco-composites. *Polymer Composites*, 28, 98-107.

Bordy, 2016. Influence des conditions thermo-hydriques de conservation sur l'hydratation de matériaux cimentaires à base de fines recyclées. Thèse, Université de Cergy-Pontoise.

Bourban, P.-E., Carlsson, L., Mercier, J.-P. & Manson, J.-A.-E., 2004. Matériaux composites à matrice organique: constituants, procédés, propriétés. PPUR presses polytechniques, 250 p.

Boustingorry, P., Grosseau, P., Guyonnet, R., Guilhot, B., 2005. The influence of wood aqueous extractives on the hydration kinetics of plaster. *Cement and Concrete Research*, 35, 2081-2086

Bouzoubaâ, N., Zhang, M.H., Malhotra, V.M., 2000. Laboratory-produced high-volume fly ash blended cements: compressive strength and resistance to the chloride-ion penetration of concrete. *Cement and Concrete Research*, 30, 1037-1046.

Bonaccorsi E., Merlino S., Kampf A.R., 2005. The crystal structure of tobermorite 1.4 A (plombierite), a C-S-H phase. *Journal of American Ceramic Society*, 88, 505-512

Brenda, 2020. Enzyme Database. <http://www.brenda-enzymes.org/> (page consultée le 01/06/20)

Bulanis, G., Vitola, L., Stipniece, L., Locs, J., Korjakins, A., Bajare, D., 2020. Influence of Industrial by-products as pozzolans : A road map for used in concrete production. *Cases studies in composites materials*, e00424.

Byrne, C.E., Nagle, D.C., 1996. Carbonization of Wood for Advanced Materials Applications. *Carbon*, 35, 259-266

Cerezo, V., 2005. Propriétés mécaniques, thermiques et acoustiques d'un matériau à base de particules végétales. Thèse, INSA de Rennes.

Champe, P.C., Harvey, R.A., Ferrier, D.R., 2005. Biochemistry. Lippincott Williams & Wilkins Eds, 552 p.

Chandara, C., Azizli, K.A.M., Ahmad, Z.A., Hashim, S.F.S., Sakai, E., 2012. Heat of hydration of blended cement containing treated ground palm oil fuel ash. *Construction and Building Materials*, 27, 78-81.

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

Charmet, J.-C., 2001. Mécanique du solide et des matériaux - Elasticité - Plasticité - Rupture. ESPCI - Laboratoire d'Hydrodynamique et Mécanique Physique. Cours.

Chemin, M., 2014. Valorisation des xylanes de bois. Vers la synthèse de copolymères amphiphiles bio-sourcés. Thèse, Université de Bordeaux.

Chen, W.H., Kuo, P.C., 2011. Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass. *Energy*, 36, 803-811

Chinesta, F., 2011. La Vie intime des matériaux composites. Editions Publibook, 185 p.

Choktaweekarn, P., Saengsoy, W., Tangtermsirikul, S., 2009. A model for predicting the specific heat capacity of fly-ash concrete. *ScienceAsia*, 35, 178-182.

Chung, D.D.L., 2000. Cement reinforced with short carbon fibers: a multifunctional material. *Composites: Part B*, 31, 511-526.

Chusilp, N., Jaturapitakkul, C., Kiattikomol, K., 2009. Utilization of bagasse ash as a pozzolanic material in concrete. *Construction and Building Materials*, 23, 3352-3358.

Claramunt, J., Ardanuy, M., García-Hortal J.A., Toledo Filho R.D., 2011. The hornification of vegetable fibers to improve the durability of cement mortar composites. *Cement and Concrete Composite*, 33, 586-595.

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

Claramunt, J., Ardanuy M., García-Hortal, J.A., 2010. Effect of drying and rewetting cycles on the structure and physicochemical characteristics of softwood fibres for reinforcement of cementitious composites. *Carbohydrate Polymers*, 79, 200-205.

Collet, F., Pretot, S., 2014. Thermal conductivity of hemp concretes : Variation with formulation, density and water content. *Construction and Building Materials*, 65, 612-619.

Combette, P., Ernoult, I., 2005. *Physique des polymères, Tome 1 - Structure, fabrication, emploi*, Presses inter Polytechnique, 284 p.

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

Cordeiro, G.C., Toledo Filho, R.D., Tavares, L.M., Fairbairn, E.M.R., 2009. Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in concrete. *Cement and Concrete Research*, 39, 110–115.

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

Dalmas, F., 2005. *Composites à matrice polymère et nano-renforts flexibles : propriétés mécaniques et électriques*. Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble.

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

Defoirdt, N., Biswas, S., Vriese, L.D., Tran, L.Q.N., Acker, J.V., Ahsan, Q., Gorbatiikh, L., Van Vuur, A. Verpoest, I., 2010. Assessment of the tensile properties of coir, bamboo and jute fibre. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41, 588-595.

de Larrard, F., Belloc, A., 1999. L'influence du granulats sur la résistance à la compression du béton. *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 219, 41-52.

Demirboga, R., 2003. Influence of mineral admixtures on thermal conductivity and compressive strength of mortar. *Energy Building*, 35, 189–192.

de Silva, P.S., Glasser F.P., 1993. Phase relations in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ relevant to metakaolin - calcium hydroxide hydration. *Cement and Concrete Research*, 23, 627–639.

Dhakal, H.N., Zhang, Z.Y., Richardson, M.O.W., 2007. Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. *Composites Science and Technology*, 67, 1674-1683.

Dittenber, D.B., GangaRao, H.V.S., 2012. Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43, 1419–1429.

Dimzoski, B., Bogoeva-Gaceva, G., Gentile, G., Avella, M., Errico, M.E., Srebrenkoska, V., 2009. Preparation and characterization of poly (lactic acid) / rice hulls based biodegradable composites. *Journal of Polymer Engineering*.

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

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

Fengel, D., Wegener, G., 1983. *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*, Walter de Gruyter Ed., 633 p.

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

Fernandes Diniz, J.MB., Gil, M.H., Castro, J.A.A.M., 2004. Hornification—its origin and interpretation in wood pulps. *Wood Science Technology*, 37, 489–494.

Fernandes Pereira, P.H., de Freitas Rosas, M., Hilario Cioffi, M.O., Coehlo de Carvalho Benini, K.C., Milanese, A.C., Cornelis Voowald, H.J., Mularini, D.R., 2015. Vegetable fibers in polymeric composites : a review. *Polimeros*, 25, 9-22.

Frias, M., de Rojas, M.I.S., Cabrera, J., 2000. The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 30, 209–216.

Galicia-Adalma, E., Mayorga, M., Arteaga-Arcos, J. C., Romero-Salazar, L., 2019. Rheological behaviour of cement paste added with natural fibers. *Construction and Building Materials*, 198, 148-157.

Ganesan, K., Rajagopal, K., Thangavel, K., 2007. Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material. *Cement and Concrete Composites*, 29, 515–524.

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

Gaurav, Gohal, H., Kumar, V., Jena, H., 2020. Study of natural fibre composite and its hybridization techniques. *Materials today : proceedings*, 26, 1368-1372.

Gay, D., 1997. *Matériaux composites*, Hermès, 672 p.

Gendre, L., 2011.

<https://eduscol.education.fr/sti/sites/eduscol.education.fr.sti/files/ressources/pedagogiques/6570/6570-materiaux-composites-et-structures-composites-ensps.pdf>, consulté le 13 juin 2020.

Getme, A.S., Patel, B., 2020. A review : Bio-fiber's as reinforcement in composites of polylactic acid (PLA). *Materials today: Proceedings*, <https://doi.org/10.1016/j.matpro.2020.02.457>.

Ghavami, K., Toledo Filho, R.D., Barbosa, N.P., 1999. Behaviour of composite soil reinforced by natural fibers. *Cement and Concrete Composites*, 21, 39-48.

Guimarães, J.I., Frollini, E., Silva, C.G., Wypych, F., Satyanarayana, K.G., 2009. Characterization of Banana, Sugarcane Bagasse and Sponge Gourd Fibers of Brazil. *Industrial Crops and Products*, 30, 407-415.

Haik, R. Peled, A., Meir, I.A., 2020. The thermal performance of lime hemp concrete (LHC) with alternative binders. *Energy & Buildings*, 210, 109740.

Hashim, H.O., Amin, A.M., Faizan Marwah, O.M., Othman, M.H., Yunus, M.R.H., Huat N.C., 2017. The effect of alkali treatment under various conditions on physical properties of kenaf fiber. *Journal of Physics : Conference Series*, 914, 012030.

Hashim, M.Y., Roslan, M.N., Amin, A.M., Zaidi, A.M.A., Ariffin, S., 2012. Mercerization Treatment Parameter Effect on Natural Fiber Reinforced Polymer Matrix Composite: A Brief Review. *International Journal of Materials and Metallurgical Engineering*, 6, 778-784.

Hilaire, A., 2014. Etude des déformations différées des bétons en compression et en traction, du jeune au long termes : application aux enceintes de confinement. Thèse, École Normale Supérieure de Cachan.

Hughes, M., 2011. Defects in natural fibres: their origin, characteristics and implications for natural fibre-reinforced composites. *Journal of Materials Science*, 47, 599-609.

Ho Thi, T.N., 2008. Etude de l'influence de la température et de l'humidité sur les propriétés mécaniques en traction des fibres de chanvre et de coco. Thèse, Ecole de Technologie Supérieure, Montréal.

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

Hyer, M.W., 2009. *Stress Analysis of Fiber-reinforced Composite Materials*, DEStech Publications, Inc, 718 p.

Ibeh, C. C., 2011. *Thermoplastic Materials: Properties, Manufacturing Methods, and Applications*. CRC Press, 626 p.

Isroi, Millati, R., Syamsiah, S., Niklasson, C., Cahyanto, M.N., Ludquist, K., Taherzadeh, M. J., 2011. Biological pretreatment of lignocelluloses with white-rot fungi and its application : A review. *BioResources*, 6, 5224-5259.

Jacob John, M., Thomas, S., 2008. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate polymers*, 71, 343-364.

- James, J., Subba Rao, M., 1986. Reaction product of lime and silica from rice husk ash. *Cement and Concrete Research*, 16, 67–73.
- Janjaturaphan, S., Wansom, S., 2010. Pozzolanic activity of industrial sugar cane bagasse ash. *Suranaree Journal of Science and Technology*, 17, 349-357.
- Jayaramudu, J., Reddy, D.J.P., Guduri, B.R., Rajulu, A.V., 2009a. Properties of natural fabric polyalthia cerasoides. *Fibers and Polymers*, 10, 338-342.
- Jayaramudu, J., Guduri, B.R., Varada Rajulu, A., 2010. Characterization of new natural cellulosic fabric *Grewia tilifolia*. *Carbohydrate Polymers*, 79, 847-851.
- Jayaramudu, J., Maity, A., Sadiku, E.R., Guduri, B.R., Varada Rajulu, A., Ramana, C.V.V., Li, R., 2011. Structure and properties of new natural cellulose fabrics from *Cordia dichotoma*. *Carbohydrate Polymers*, 86, 1623-1629.
- Jayaramudu, J., Reddy, D.J.P., Guduri, B.R., Rajulu, A.V., 2009b. Properties of natural fabric polyalthia cerasoides. *Fibers and Polymers*, 10, 338-342.
- Jeanne-Rose, V., Passé-Coutrin, N., Ouensanga, A., 2007. Developing an empirical formula for the assessment of the char yield of pyrolyzed lignocellulosic materials. *Energy Sources Part A*, 29, 1121-1127.
- Joffe, R., Andersons, J., Wallström, L., 2003. Strength and adhesion characteristics of elementary flax fibres with different surface treatments. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 34, 603-612.
- John, M.J., Anandjiwala, R.D., 2008. Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. *Polymer Composites*, 29, 187-207.
- Khan, B., Khan Niazi, M.B., Samin, G., Jahan, Z., 2016. Thermoplastic starch : a possible biodegradable food packaging material – A review. *Journal of Food Process Engineering*, 00, 00-00.
- Khatib, J.M., Wild, S., 1996. Pore size distribution of metakaolin paste. *Cement and Concrete Research*, 26, 1545–1553.
- Khedari, J., Suttisonk, B., Pratinhong, N., Hirunlabh, J., 2001. New lightweight composite construction materials with low thermal conductivity. *Cement and Concrete Composites*, 23, 65-70.
- Kontturi, E., Tammelin, T., Österberg, M., 2006. Cellulose—model films and the fundamental approach. *Chemical Society Reviews*, 35, 1287-1304.
- Korte, S., Staiger, M.P., 2008. Effect of processing route on the composition and properties of hemp fibre. *Fibers and Polymers*, 9, 593-603.

Kumar Sharma, A., Bhandari, R., Aherwar, A., Rimasauskiene, R., 2020. Matrix materials used in composites : a comprehensive study. *Materials today : proceedings*, 21, 1559-1562.

Lawrence, P., Cyr, M., Ringot, E., 2003. Mineral admixture in mortars Effect of inert materials on short-term hydration. *Cement and Concrete Research*, 33, 1939-1947.

Lo-shu, K., Man-qing, S., Xing-sheng, S., Yun-xiu, L., 1980. Research on several physico-mechanical properties of lightweight aggregate concrete. *International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, 2, 185–191.

Li, H.-X., Wang, Q., Zhang, L., Tian, X., Cao, Q., Jin, L., 2019. Influence of the degree of polymerization of cellulose on the water absorption performance of hydrogel and absorption kinetics. *Polymer degradation and stability*, 168, 108958.

Li, X., Tabil, L.G., Panigrahi, S., 2007. Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review. *Journal of Polymers and the Environment*, 15, 25-33.

Liang, S., 2012. Etude de comportement en fatigue des composites renforcés par des fibres végétales. Prise en compte de la variabilité des propriétés. Thèse, Université de Bourgogne.

Machaka, M., Elkordi, A., Chakra, H.A., 2014. Alkali treatment of fan palm natural fibers for use in fiber reinforced concrete. *European Journal of Scientific Research*, 10, 186-195.

Maheswari, C.U., Reddy, K.O., Muzenda, E., Guduri, B.R., Rajulu, A.V., 2012. Extraction and characterization of cellulose microfibrils from agricultural residue–Cocos nucifera L.. *Biomass and bioenergy*, 46, 555–563.

Magniont, C., 2010. Contribution à la formulation et à la caractérisation d'un écomatériau de construction à base d'agroressources. Thèse, Université de Toulouse - Paul Sabatier.

Malha, M., 2013. Mise en œuvre, caractérisation et modélisation matériaux composites : Polymère thermoplastique renforcé par des fibres de doum. Thèse, Université Mohammed V.

Martienssen, W., Warlimont, H., 2006. *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*. Springer Science & Business Media, 1143 p.

Martins, M.A., Joekes, I., 2003. Tire rubber–sisal composites: Effect of mercerization and acetylation on reinforcement. *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 2507-2515.

Martirena, J.F., Middendorf, B., Gehrke, M., Budelmann, H., 1998. Use of wastes of sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders : study of the reaction. *Cement and Concrete Research*, 28, 1525-1536.

- Mazzanti, V., Pariante, R., Bonanno, A., Ruiz de Ballesteros, O., Mollica, F., Filippone, G., 2019. Reinforcing mechanisms of natural fibers in green composites: Role of fiber morphology in a PLA/hemp model system. *Composites Science and Technology*, 180, 51-59.
- Milanese, A.C., Hilario Cioffi, M.O., H.J.C. Voowald, 2012. Thermal and mechanical behaviour of sisal/phenolic composites. *Composites Part B: Engineering*, 43, 2843-2850.
- Misra, S., Misra, M., Tripathy, S.S., Nayak, S.K., Mohanty, A.K., 2002. The influence of chemical surface modification on the performance of sisal-polyester biocomposites. *Polymer Composites*, 23, 164-170.
- Mohanty, A.K., Misra, M., Drzal, L.T., 2001. Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: An overview. *Composite Interfaces*, 8, 313-343.
- Monlau, F., Trably, E., Barakat, A., Hamelin, J., Steyer, J.-P., Carrere, H., 2013. Two-Stage Alkaline-Enzymatic Pretreatments To Enhance Biohydrogen Production from Sunflower Stalks. *Environmental Science & Technology*, 47, 12591-12599.
- Monteiro, A.S., Leonardi, B., Savastano Junior, H., Baruque-Ramos, J., 2015. Tururi palm fibrous material (*Manicaria saccifera* Gaertn.) characterization. *Green Materials*, 3, 120-131.
- Moropoulou, A., Bakolas, A., Aggelakopoulou, E., 2004. Evaluation of pozzolanic activity of natural and artificial pozzolans by thermal analysis. *Thermochimica Acta*, 420, 135-140.
- Morrissey, F.E., Coutts, R.S.P., 1985. Bond between cellulose fibres and cement. *International Journal of Cement and Composites and Lightweight Concrete*, 7, 73-80.
- Mortari, D.A., Ávila, I., Dos Santos, A.M., Crnkovic, P.M., 2010. Study of thermal decomposition and ignition temperature of bagasse, coal and their blend. *Thermal Engineering*, 9, 81-88
- Mostafa, N.Y., Brown, P.W., 2005. Heat hydration of high reactive pozzolans in blended cements: isothermal conduction calorimetry. *Thermochimica Acta*, 435, 162-167.
- Moussard, C., 2006. *Biochimie structurale et métabolique*. De Boeck Supérieur Ed., 372 p.
- Mukherjee, P.S., Satyanarayana, K.G., 1986. Structure and properties of some vegetable fibres. *Journal of Materials Science*, 21, 51-56.
- Nabi Saheb, D., Jog, J.P., 1999. Natural fiber polymer composites: a review. *Advances in Polymer Technology*, 18, 351-363.

Nguyen, D.C., 2016. Caractérisation de l'interface fibre/matrice. Application aux composites polypropylène/chanvre. Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Troyes.

Nistico, R., Lavagna, L., Versaci, D., Ivanchenko, P., Benzi, P., 2019. Chitosan and its char as fillers in cement-base composites : A case study. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. <https://doi.org/10.1016/jbsecv.2019.10.002>

Nozahic, V., 2012. Vers une nouvelle démarche de conception des bétons de végétaux lignocellulosiques basée sur la compréhension et l'amélioration de l'interface liant / végétal : application à des granulats de chenevotte et de tige de tournesol associés à un liant ponce / chaux. Thèse, Université de Clermont-Ferrand.

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

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

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

NF EN 459 - 1, 2012. Chaux de construction - Partie 1 : définitions, spécifications et critères de conformité.

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

Nuissier, M., 2016. Mise en œuvre de fibres végétales longues : de l'obtention à la caractérisation. Rapport de stage de 2^{ème} année de Master, Université des Antilles.

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

Onésippe Potiron, C., K. Bilba, A. Zaknoute, M.-A. Arsène, 2021. Auto-coherent homogenization applied to the assesment of thermal conductivity : case of sugar cane bagasse fibers and moisture content effect. Journal of Building Engineering, 33, 101537.

ONF, 2020. http://www1.onf.fr/guadeloupe/++oid++646/@@display_advise.html, visité le 14 juin 2020.

Ouensanga, A., Picard, C., 1988. Thermal Degradation of Sugar Cane Bagasse. Thermochemica Acta, 125, 89-97

Pacheco-Torgal F., Jalali S., 2011. Cementitious building materials with vegetable fibers : a review. Construction and Building Materials, 25, 575-581.

Page, J., 2017. Formulation et caractérisation d'un composite cimentaire biofibré pour des procédés de construction préfabriquée. Thèse, Université de Caen Normandie.

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

Pandey, J.K., Ahn, S.H., Lee, C.S., Mohanty, A.K., Misra, M., 2010. Recent Advances in the Application of Natural Fiber Based Composites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 295, 975-989.

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

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

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., 2011. Sugarcane bagasse pulping and bleaching: Thermal and chemical characterization. *BioResources*, 6, 2471-2482

Pekmezci, B.Y., Akyüz S., 2014. Optimum usage of a natural pozzolan for the maximum compressive strength of concrete. *Cement and Concrete Research*, 34, 2175–2179.

Peng, X., Zhong, L., Ren, J., Sun, R., 2010. Laccase and alkali treatments of cellulose fibre: Surface lignin and its influences on fibre surface properties and interfacial behaviour of sisal fibre/phenolic resin composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41, 1848-1856.

Pietak, A., Korte, S., Tan, E., Downard, A., Staiger, M.P., 2007. Atomic force microscopy characterization of the surface wettability of natural fibres. *Applied Surface Science*, 253, 3627-3635.

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

Poon, C.-S., Lam, L., Kou, S.C., Wong, Y.-L., Wong, R., 2001. Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high-performance cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 31, 1301–1306.

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

Rajulu, A.V., Rao, G.B., Rao, B.R.P., Reddy, A.M.S., He, J. Zhang, J., 2002. Properties of ligno-cellulose fiber *Hildegardia*. *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 2216-2221.

Ramachandran V.S., Paroli R.M., Beaudoin J.J., Delgado A.H., 2002. Handbook of thermal analysis of construction materials. Noyes publications / William Andrew publishing, New York, 702 p.

Ratiarisoa, V.R., 2018. Valorisation de résidus agroindustriels comme matériaux dans l'habitat et la construction : utilisation de la bagasse dans les liants composés minéraux et les composites. Thèse, Université des Antilles.

Reddy, K.O., Reddy, G.S., Maheswari, C.U., Rajulu, A.V., Rao, K.M., 2010. Structural characterization of coconut tree leaf sheath fiber reinforcement. *Journal of Forestry Research*, 21, 53-58.

Reyne, M., 1998. *Technologie des composites* (3^e Ed.), Hermès, Paris, 228 p.

Richardson M.G., 2002. *Fundamentals of Durable Reinforced Concrete*, Spon Press, New York, 272 p.

Rocha Ferreira, S., de Andrade Silva, F., Lima, P.R.L., Toledo Filho, R.D., 2015. Effect of fiber treatments on the sisal fiber properties and fiber-matrix bond in cement based systems. *Construction and Building Materials*, 101, 730-740.

Rocha Ferreira, S., de Andrade Silva, F., Lopes Lima, P.R., Toledo Filho, R.D., 2017. Effect of hornification on the structure, tensile behavior and fiber matrix bond of sisal, jute, curaua fiber cement based composite systems. *Cementitious Building Materials*, 139, 551-561.

Rodier, L., 2014. *Matériaux de construction en zone tropicale humide. Potentialités de sous-produits ou de matériels naturels locaux en substitution ou en addition à la matrice cimentaire*. Thèse, Université des Antilles.

Rodier, L., Bilba, K., Onésippe, C., Arsène, M.-A., 2017. Study of pozzolanic activity of bamboo stem ashes as partial replacement of cement. *Materials and Structures*, 50, 87-102.

Rokbi, M., Osmani, H., 2011. L'effet des traitements de surface des fibres sur les propriétés mécaniques des composites polyester-fibres alfa. 20^{ème} Congrès Français de Mécanique.

Ruano, G., Bellomo, F., Lopez, G., Bertuzzi, A., Nallim, L., Oller, S., 2020. Mechanical behaviour of cementitious composites reinforced with bagasse and hemp fibers. *Construction and Building Materials*, 240, 117856.

Rutot, D., Dubois, P., 2004. Les (bio) polymères biodégradables : l'enjeu de demain ? *Chimie nouvelle*, 22, 66-75.

Rukzon, S., Chindaprasirt, P., 2012. Utilization of bagasse ash in high-strength concrete. *Materials and Design*, 34, 45-50.

Sajin, J.B., Babu Aurtherson, P., Binoj, J.S., Manikandan, S., Senthil Saravanan, M.S., Haarison, T.M., 2020. Influence of fiber length on mechanical properties and microstructural analysis of jute fiber reinforced polymer composites. *Materials today : proceedings*, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.623>

Sakurada, I., Nukushina, Y., Ito, T., 1962, Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers. *Journal of Polymer Science*, 57, 651-660.

Satyanarayana, K.G., Pillai, C.K.S., Sukumaran, K., Pillai, S.G.K., Rohatgi, P.K., Vijayan, K., 1982. Structure property studies of fibres from various parts of the coconut tree. *Journal of Materials Science*, 17, 2453-2462.

Savado, N., 2017. Elaboration et caractérisation d'un éco-ciment à base de poudre de mâchefer de charbon. Thèse, Université Bretagne Loire.

Savastano Junior, H., Agopyan, V., 1999. Transition zone studies of vegetable fibre-cement paste composites. *Cement and Concrete Composites*, 21, 49-57.

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

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

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

Sedan, D., 2007. Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment: influence sur les propriétés mécaniques du composite. Thèse, Université de Limoges.

Shafizadeh F., 1982. Introduction to pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 3, 283-305

Shi, C., Day, L.R., 2001. Comparison of different methods for enhancing reactivity of pozzolans. *Cement and Concrete Research*, 31, 813-818.

Silva, R.V., 2003. Composite based on polyurethane resin derived from castor oil and vegetable fibers. Thèse, São Carlos: University of São Paulo.

Singh, N.B., Singh, V.D., Rai, S., 2000. Hydration of bagasse ash-blended portland cement. *Cement and Concrete Research*, 30, 1485-1488.

Souchu, P., 2014. Pouzzolanité, activité pouzzolanique et hydraulité. Setec Lerm, <http://doc.lerm.fr/pouzzolanicite-activite-pouzzolanique-et-hydraulicite/>, consulté le 28/02/2020.

Souza, L.M.S., Fairbairn, E.M.R, Cordeiro, G.C., Toledo Filho, R.D., 2012. Hydration study of sugar cane bagasse ash and calcium hydroxide pastes of various initial C/S ratios. Second International Conference on Microstructural-related Durability of Cementitious Composites, Amsterdam, The Netherlands.

Sow, M., 2018. Réalisation d'éco-ciment par la valorisation de cendres de charbon non conventionnelles issues de centrales thermique Spreader Stoker. Thèse, Université de Toulouse – Paul Sabatier.

Srinivasan, R., Sathiya, K., 2010. Experimental study on bagasse ash in concrete. *International Journal of Service Learning in Engineering*, 5, 60–66.

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

Stuart, T., Liu, Q., Hughes, M., McCall, R.D., Sharma, H.S.S., Norton, A., 2006. Structural biocomposites from flax—Part I: Effect of bio-technical fibre modification on composite properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37, 393-404.

Taylor H.F.W., 1997. Cement chemistry 2nd edition. Thomas Telford. London, 361 p.

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

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

Tucker, N., Lindsey, K., 2002. An Introduction to Automotive Composites, iSmithers Rapra Publishing, 208 p.

Turanli, L., Uzal, B., Bektas, F., 2005. Effect of large amounts of natural pozzolan addition on properties of blended cements. *Cement and Concrete Research*, 35, 1106–1111.

Ubbriaco, P., Tasselli, F., 1998. A Study of the Hydration of Lime-Pozzolan Binders. *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, 52, 1047–1054.

Vidil, L., 2019. Etude de matériaux naturels 2D – Potentialités d'utilisation comme renfort de matériaux composites. Thèse, Université des Antilles.

Vidil, L., Fiorelli, F., Bilba, K., Onésippe, C., Savastano Junior, H., Arsène, M.-A., 2016. Thermal insulating particle boards reinforced with coconut sheaths. *Green Materials* DOI : 10.1680/jgrma.15.00029

Vidil, L., Onésippe Potiron, C., Bilba, K., Arsène, M.-A., 2020. Characterization of a new native plant textile, leaf sheath from *Cocos nucifera* L., as potential reinforcement of polymer composites. *Annals of agricultural & crop sciences*, 5, 1056.

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

Xu, Y., Chung, D.D.L., 2000. Effect of sand addition on the specific heat and thermal conductivity of cement. *Cement and Concrete Research*, 30, 1175-1178.

- Xue, G. Yilmaz, E., Song, W., Cao, S., 2020. Fiber length effect on strength property of polypropylene fiber reinforced cemented tailing backfill specimens with different sizes. *Construction and Building Materials*, 240, 118113.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C., 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*, 86, 1781-1788.
- Yogitha, B., Karthikeyan, M., Muni Reddy, M.G., 2020. Progress of sugarcane ash applications in production of eco-friendly concrete – A review. *Materials today : proceedings*, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.814>
- Young J.F., and Hansen W., 1987. Volume Relationships for C-S-H Formation Based on Hydration Stoichiometries. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 85, 313 p.
- Zaknourne, A., 2011. Etude du comportement thermohydrrique de matériaux chanvre-chaux lors de la phase de séchage : estimation par technique inverse des propriétés hydriques. Thèse, Université de Bretagne, 2011.
- Zingg, L., 2013. Influence de la porosité et du degré d'humidité interne sur le comportement triaxial du béton. Thèse, Université de Grenoble.
- Zhang, C., Wang, A., Tang, M., Liu, X., 1996. The filling role of pozzolanic material. *Cement and Concrete Research*, 26, 943–947.
- Zoghi, M., 2013, *The International Handbook of FRP Composites in Civil Engineering*, CRC Press, 692 p.

Partie 3

Bilan et perspectives de recherche

Nom : ONESIPPE épouse POTIRON
Prénom : Cristel
Nationalité : Française
Date de naissance : 30 janvier 1979
Téléphone : 0690757473
Situation administrative : Mariée, 1 enfant (8 ans)
Adresse électronique : cristel.onesippe@univ-antilles.fr

Maître de Conférences en chimie
CNU 31, 7^{ème} échelon C.N.
Université des Antilles
Département de chimie/laboratoire COVACHIM-M2E EA 3592

FORMATION

2005 Doctorat de Matériaux, Université Montpellier II (MENRT)
2002 Diplôme d'études approfondies Matériaux, Université Montpellier II
2001 Maîtrise Matériaux et Interfaces, Université Montpellier II
2000 Licence de Chimie fondamentale, Université Montpellier II

EMPLOIS

2009 - Maître de Conférence CNU 31, 7^{ème} échelon C.N.
Département de chimie/Laboratoire COVACHIM-M2E EA 3592,
Université des Antilles et de la Guyane

2006-2009 Attachée temporaire d'enseignement et de recherche (ATER)
Département de chimie/Laboratoire COVACHIMM EA 3592,
Université des Antilles et de la Guyane

2006 Chercheur Post-doctorant au laboratoire COVACHIMM EA 3592,
Université des Antilles et de la Guyane

2002-2005 Doctorante au laboratoire des agrégats et matériaux inorganiques
(LAMMI) UMR 5072 CNRS, Université Montpellier II

ACTIVITES DE RECHERCHE

Elaboration et caractérisation de matériaux composites

Mots-clés : matériaux lignocellulosiques tropicaux, pré-traitements de fibres végétales, matrice cimentaire, matrice polymère, liant composé, composites à fibres végétales, propriétés thermiques, mécaniques, physico-chimiques et hydriques, durabilité, modélisation.

1. Programmes de recherche et rédaction de rapports

- Responsable d'UE de Licence et Master depuis 2006-2007,
- Création de programmes d'UE/EC (Licence/Master) depuis 2009-2010
- Responsable du tutorat de chimie en LS1 MIPC de 2015 à 2017
- Co-porteur de la licence PCH dans le cadre de la nouvelle accréditation 2018
- Membre des commissions d'examen des vœux ParcoursSup en Licence PCH et SPS/SVT
- Responsable du parcours Sciences Physiques de L3 PC en 2017-2018
- Présidente de jury (baccalauréat depuis 2010, Licence)

Recherche :

- Responsable scientifique du WP4 du programme SARGOOD
- Membre du conseil de laboratoire COVACHIM-M2E
- Co-encadrante de thèses de doctorat, co-encadrante de stages post-doctoraux
- Membre (examinatrice) de jury de thèse (V. Ratiarisoa 2018 et L. Vidil 2019)
- Reviewer pour journaux scientifiques (Construction and Building Materials, Cement and Concrete Composites, Recycling)
- Membre du comité d'organisation du colloque régional du laboratoire COVACHIM-M2E en décembre 2017.

Administratives et électives :

- Membre élu du Conseil d'Administration de l'UFR SEN depuis 2010 (renouvelée en 2014 puis en 2018)
- Responsable du département de chimie de juin 2017 à juin 2019
- Responsable adjointe du département de chimie de mai 2015 à mai 2017

LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

Chapitre d'ouvrage

1- Chapter 4- Treatments for viable utilization of vegetable fibers in inorganic-based composites

M.-A. Arsène, K. Bilba and **C. Onésippe**

In "Sustainable and nonconventional construction materials using inorganic bonded fiber composites", Woodhead publishing, **2017**, ISBN 978-0-08-102002-9.

Articles de journaux à comité de lecture (rang A)

Article soumis, en cours de révision

* Modeling of thermal performance of piglet house with non-conventional floor system.

D.C.G. de Oliveira, M.S. Di Campos, N. Passé-Coutrin, **C. Onésippe**, K. Bilba, M.-A. Arsène and H. Savastano Junior. *Journal of Building Engineering*.

Ref: JOBE-2019-2822 R2

Articles publiés

- 1- Auto-coherent homogenization applied to the assesment of thermal conductivity : case of sugar cane bagasse fibers and moisture content effect
C. Onésippe, K. Bilba, A. Zaknounge and M.-A. Arsène. *Journal of Building Engineering*, 33, **2021**, 101537.

- 2- Characterization of a New Native Plant Textile, Leaf Sheath from *Cocos nucifera* L., as Potential Reinforcement of Polymer Composites
L. Vidil, **C. Onésippe**, K. Bilba and M.-A. Arsène
Annals of Agricultural & Crop Sciences, 5, **2020**, id1056 [IF= 1,8].

- 3- Some mechanical and thermal properties of vegetable aggregates cement composites : evaluation of a new binder based on lime
C. Onésippe, R.V. Ratiarisoa, K. Bilba, H. Savastano Junior and M.-A. Arsène
Academic Journal of Civil Engineering, 37, **2019**, 113-119.

- 4- Utilization of bio-chars from sugarcane bagasse pyrolysis in cement-based composites
L. Rodier, K. Bilba, **C. Onésippe** and M.-A. Arsène
Industrial Crops and products, 141, **2019**, 111371 [IF = 4,191].

- 5- Study of pozzolanic activity of bamboo stem ashes for partial replacement of cement
L. Rodier, K. Bilba, **C. Onésippe** and M.-A. Arsène
Materials and Structures **2017** 50:87 DOI 10.1617/s11527-016-0958-6 [IF = 2,548].

- 6- Thermal and mechanical behaviors of cementitious composites reinforced with bagasse fibers
K. Bilba, L. Rodier, **C. Onésippe** and M-A. Arsène
Key Engineering Materials, 668, **2016**, 330. [IF = 0,35].

- 7- Thermal insulating particle boards reinforced with coconut sheaths
L. Vidil, J. Fiorelli, K. Bilba, **C. Onésippe**, H. Savastano Junior and M-A. Arsène
Green Materials **2016** DOI : 10.1680/jgrma.15.00029 [IF = 1,111].

- 8- Thermal and flexural properties of bagasse/cement composites
K. Bilba, L. Rodier, **C. Onésippe** and M-A. Arsène
Green Materials **2015** DOI:10.1680/jgrma.15.00012), 3(4), 132 [IF = 1,111].

- 9- Sugar cane bagasse fibres reinforced cement composites : thermal considerations
C. Onésippe, N. Passé-Coutrin, F. Toro, S. Delvasto, K. Bilba and M.-A. Arsène
Composites: Part A 41 **2010** 549–556 [IF = 6,282].

- 10- Study of the complex formation between sodium dodecyl sulphate and gelatin
C. Onésippe and S. Lagerge
Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 337 **2009** 61–66 [IF = 3,131].

- 11- Studies of the association of chitosan and alkylated chitosan with oppositely charged sodium dodecyl sulfate
Cristel Onésippe and Serge Lagerge

Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 330 **2008** 201-206 [IF = 3,131].

12- Study of the complex formation between sodium dodecyl sulfate and chitosan

C. Onésippe and S. Lagerge

Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 317 **2008** 100-108 [IF = 3,131].

13- Study of the complex formation between sodium dodecyl sulfate and hydrophobically modified chitosan

C. Onésippe and S. Lagerge

Carbohydrate Polymers 74 **2008** 648-658 [IF = 6,044].

Actes de congrès à comité de lecture

1- ICNF 2019, 4th International Conference on Natural Fibers, Porto, Portugal, July 1-3 **2019**.

2D native fibrous vegetable material as textile reinforcement of composite materials.

C. Onésippe, L. Vidil, H. Savastano Junior, K. Bilba and M.-A. Arsène.

2- ICBBM2019 International Conference On Bio-Based Building Materials, Belfast, United Kingdom, June 26th-28th **2019**

Some mechanical and thermal properties of vegetable aggregates cement composites : evaluation of a new binder based on lime

C. Onésippe, V.R. Ratiarisoa, K. Bilba, H. Savastano Junior and M.-A. Arsène.

3- Proceedings book of the Fifth International Conference on Natural Polymers, Biopolymers, Bio-materials, their Composites, Nanocomposites, Blends, IPNs, Polyelectrolytes and Gels: Macro to Nano Scales

Fernando Gomes de Souza Junior (Ed.) / Romildo Dias Toledo Filho (Ed.) / Sabu Thomas (Ed.) / Rio de Janeiro: Synergia Editora : Universidade Federal do Rio de Janeiro, **2017**.

Rio de Janeiro, 2017. 262 p. ISBN 978-85-68483-49-7/ 1. Natural Polymers. 2. Biopolymers. 3. Bio-materials. 4. Composites. 5. Nanocomposites.

*Potentiality of using a natural textile from *Cocos nucifera* L. as eco-efficient reinforcement of polymer composites*

L. Vidil, K. Bilba, **C. Onésippe**, J. Fiorelli, H. Savastano and M.-A. Arsène.

4- 2nd international conference on bio-based building materials ICBBM and 1st conference on ecological valorisation of granular and fibrous materials Ecografi Clermont-Ferrand, France, June 21-23, **2017**.

Properties of an eco-friendly binder based on optimized sugarcane bagasse ash and lime

V. Ratiarisoa, K. Bilba, **C. Onésippe**, H. Savastano Junior and M.-A. Arsène

5- 22nd Annual International Conference on Composites or Nano Engineering, Malta, July 13-19, **2014**.

Sugar cane bagasse fibers/cement composites: influence of fiber content and thermal treatment of fibers on flexural strength.

L. Rodier, K. Bilba, **C. Onésippe** and M.-A. Arsène.

6- 13th International Congress on Polymer in Concrete ICPIIC, Funchal, Madeira, Portugal February 10th-12th **2010**.

Influence of polymer addition on vegetable fibers/cement composites properties

C. Onésippe, K. Bilba, M.-A. Arsène, S. Delvasto, F. Toro.

7- 10th conference on non-conventional materials and technologies - Brasil NOCMAT 12th to 14th November **2008** - Cali (Colombie) - ISBN 978-958-670-682-7.

Vegetable fibers reinforced cementitious composites: elaboration and properties

K. Bilba, **C. Onésippe** and M.-A. Arsène.

8- 10th conference on non-conventional materials and technologies - Brasil NOCMAT 12th to 14th November **2008** - Cali (Colombie) - ISBN 978-958-670-682-7.

Thermal and mechanical behaviours of cementitious composites reinforced with treated bagasse fibers.

C. Onésippe, K. Bilba, F. Toro, S. Delvasto and M.-A. Arsène

9- 11DBMC International Conference on Durability of Building Materials and Components, Istanbul (Turkey) May 11-14th, **2008**.

Influence of fibers weight fraction and nature of fibers on thermal and mechanical properties of vegetable fibers/cement composites.

C. Onésippe, F. Toro, K. Bilba, S. Delvasto, M.-A. Arsène.

10- IC-NOCMAT 2007 Maceió International Conference on Non-Conventional Materials and Technologies: Ecological Materials and Technologies for Sustainable Building Maceió, Alagoas, Brazil, 14th-17th October **2007**.

Influencia de la dosificación de arena y bentonita en las propiedades mecánicas y en la durabilidad de elementos laminares reforzados con fibra de fique.

F. Toro, S. Delvasto, **C. Onésippe**, K. Bilba et M.-A. Arsène.

Communications orales dans des congrès internationaux

1- ICNF 2019, 4th International Conference on Natural Fibers, Porto, Portugal, July 1-3 **2019**

2D native fibrous vegetable material as textile reinforcement of composite materials

C. Onésippe, L. Vidil, H. Savastano Junior, K. Bilba and M.-A. Arsène.

2- ICBBM2019 International Conference On Bio-Based Building Materials, Belfast, United Kingdom, June 26th-28th **2019**

Some mechanical and thermal properties of vegetable aggregates cement composites : evaluation of a new binder based on lime

C. Onésippe, V.R. Ratiarisoa, K. Bilba, H. Savastano Junior and M.-A. Arsène.

3- 2nd International conference on bio-based building materials & 1st Conference on ecological valorisation of granular and fibrous materials, Clermont-Ferrand, June 21-23 **2017**

Properties of an eco-friendly binder based on optimized sugarcane bagasse ash and lime

V.R. Ratiarisoa, K. Bilba, **C. Onésippe**, H. Savastano Junior and M.-A. Arsène.

4- 15th NOCMAT International conference on non-conventional materials and technologies, Pirassununga, Brazil, November 23-25th **2014**

Thermal and mechanical behaviors of cementitious composites reinforced with bagasse fibers

K. Bilba, L. Rodier, **C. Onésippe** and M.-A. Arsène.

5- 22nd Annual International Conference on Composites or Nano Engineering, Malta, July 13-19, **2014**

Sugar cane bagasse fibers/cement composites: influence of fiber content and thermal treatment of fibers on flexural strength

L. Rodier, K. Bilba, **C. Onésippe** and M-A. Arsène.

6- 12th International Inorganic-bonded Fiber Composites Conference, Aalborg Denmark, September 2010

Bagasse reinforced cement composites : effet of fiber treatment

C. Onésippe, K. Bilba, M-A. Arsène, S. Delvasto and E.F. Toro.

7- 13th International Congress on Polymer in Concrete ICPIIC, Funchal, Madeira, Portugal February 10th-12th **2010**

Influence of polymer addition on vegetable fibers/cement composites properties

C. Onésippe, K. Bilba, M.-A. Arsène, S. Delvasto, F. Toro.

8- 10th conference on non-conventional materials and technologies - Brasil NOCMAT 12th to 14th November **2008** - Cali (Colombie)

Vegetable fibers reinforced cementitious composites: elaboration and properties

K. Bilba, **C. Onésippe** and M-A. Arsène

9- 11DBMC International Conference on Durability of Building Materials and Components

Istanbul, Turquie May 11th-14th **2008**. *Influence of fibers weight fraction and nature of fibers on thermal and mechanical properties of vegetable fibers/composites*

C. Onésippe, F. Toro, K. Bilba, S. Delvasto and M.-A. Arsène.

10 - ICC2008 3^{ème} Conférence Internationale en chimie colloïdale et mécanique physicochimique, Moscow, Russia June 24th-28th **2008** (Conférence invitée)

Investigations of interactions in Sodium Dodecyl Sulphate-hydrophobically modified Chitosan nanoparticles

C. Onésippe and S. Lagerge.

Communications orales dans des congrès nationaux

1- 2^{nde} rencontre scientifique de la Région Guadeloupe, Pointe-à-Pitre, Guadeloupe, 17-18 janvier 2019

Vers une croissance vertueuse : l'apport de matériaux non-conventionnels pour la construction et l'habitat

M.-A. Arsène, K. Bilba et **C. Onésippe**.

2- Colloque régional "Le végétal dans nos vies", Pointe-à-Pitre, 7 décembre 2017

Propriétés mécaniques et thermiques de composites ciment/bagasse

C. Onésippe, M.-A. Arsène, L. Rodier et K. Bilba.

3- Colloque régional "Le végétal dans nos vies", Pointe-à-Pitre, 7 décembre 2017

Hydratation d'un matériau cimentaire à base de cendres de bagasse : évaluation des effets physique et chimique

V.R. Ratiarisoa, K. Bilba, **C. Onésippe**, H. Savastano Junior et M.-A. Arsène

4- Colloque régional “Le végétal dans nos vies”, Pointe-à-Pitre, 7 décembre 2017
Contribution à l'identification d'un renfort textile végétal – Développement d'un écomatériau

L. Vidil, K. Bilba, **C. Onésippe**, J. Fiorelli, H. Savastano Jr and M-A. Arsène

Communications par affiches

1- AlgalBBB 2019 : The 9th International Conference on Algal Biomass, Biofuels and Bioproducts, Boulder, CO, USA, June 17-19, **2019**

Titre : *Valorization of Sargassum's biopolymeric extracts and postextraction residual material as precursors for materials preparation, activated carbons and mineral additives*

S. Roche, V. Tesnor, C. Jean-Marius, C. Yacou, **C. Onésippe**, M. Sylvestre, V. Jeanne-Rose, N. Passé-Coutrin, K. Bilba, M.-A. Arsène, G. Cebrián-Torrejón, S. Gaspard.

2- Fifth international conference on natural polymer, biopolymers and biomaterials : application from macro to nanoscale, Rio de Janeiro – Brazil, June 7-9, **2017**

Titre : *Potentiality of using a natural textile from Cocos Nucifera L. as eco-efficient reinforcement of polymer composite*

L. Vidil, K. Bilba, **C. Onésippe**, J. Fiorelli, H. Savastano Junior and M.-A. Arsène.

3- JST (Journées Scientifiques et Techniques) à Caen sur le thème « Renforcement des polymères par des fibres végétales Eco-Matériaux », ENSICAEN 11-12 octobre **2007**

Titre : *Valorisation de fibres de bagasse comme renfort d'un composite à matrice cimentaire.*

C. Onésippe, K. Bilba et M.-A. Arsène.

4- Formula IV: Frontiers in Formulation Science, London, United Kingdom, July 4th–7th **2005**

Titre : *Investigations of the physical interactions in SDS-hydrophobically modified chitosan nanoparticles*

C. Onésippe and S. Lagerge.

5- Calorimetric and thermal effects analysis CTEC, Lyon, France July 6th–9th **2004**.

Titre : *Calorimetric study of the physical interactions in SDS-hydrophobically modified chitosan nanoparticles*

C. Onésippe and S. Lagerge.