



HAL
open science

Aspects physico-chimiques de l'interaction bois - ciment. Modification de l'hydratation du ciment par le bois

Alexandre Govin

► To cite this version:

Alexandre Govin. Aspects physico-chimiques de l'interaction bois - ciment. Modification de l'hydratation du ciment par le bois. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2004. Français. NNT: . tel-00012091

HAL Id: tel-00012091

<https://theses.hal.science/tel-00012091v1>

Submitted on 5 Apr 2006

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.

Ecole Nationale Supérieure
des Mines de Saint Etienne
N° d'ordre : 331 CD

Université Jean Monnet
de Saint Etienne

MANUSCRIT DE THESE

Présenté par

Alexandre GOVIN

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

ET

DE L'UNIVERSITE JEAN MONNET DE SAINT ETIENNE

Spécialité : Génie des Procédés

Aspects physico-chimiques de l'interaction bois - ciment

-

Modification de l'hydratation du ciment par le bois

Soutenue à Saint Etienne le 13 février 2004 devant le jury suivant :

B. GUILHOT	Directeur de Recherche	ENS des Mines de St Etienne – Centre SPIN	<i>Président</i>
D. ROUBY	Professeur	GEMPPM – INSA Lyon	<i>Rapporteur</i>
J.P. BONNET	Professeur	GEMH – ENSCI Limoges	<i>Rapporteur</i>
R. COPE	Directeur adjoint à la recherche et développement	CSTB	<i>Examineur</i>
R. GUYONNET	Directeur de Recherche	ENS des Mines de St Etienne – Centre SPIN	<i>Directeur de thèse</i>

A ma famille, à Katia et à tous mes proches...

Je tiens à remercier Mr René GUYONNET qui m'a accueilli au sein du laboratoire de physico-chimie des matériaux multicomposants de l'Ecole des Mines de St-Etienne, qui, en m'accordant sa confiance, a permis la réalisation et l'aboutissement de ce travail.

Je voudrai exprimer mes remerciements les plus sincères à mes directeurs de thèse René GUYONNET et Bernard GUILHOT pour leur encadrement et leur expérience qu'ils ont su me faire partager.

Je remercie Monsieur Dominique ROUBY, professeur au GEMPPM de l'INSA de Lyon ainsi que Monsieur Jean Pierre BONNET, professeur au GEMH de l'ENSCI de Limoges de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en qualité de rapporteur. De même, je voudrai exprimer toute ma gratitude à Monsieur Robert COPE, directeur adjoint à la recherche et développement du CSTB pour avoir accepté de faire partie de mon jury en tant qu'examineur.

Je remercie Jean Jacques WEILAND qui m'a co-encadré pendant ma première année et qui m'a fait profiter de tout son savoir sur les techniques chromatographiques. Je remercie également Emmanuel FREDON pour sa disponibilité et son expérience sur la chimie des sucres.

Je remercie tout particulièrement Arnaud PESCHARD pour son savoir, l'aide qu'il m'a fourni au cours de ce travail, ses conseils et les corrections qu'il a apporté à ce mémoire.

J'adresse mes remerciements au personnel technique du centre SPIN et en particulier Jean Pierre POYET et Olivier VALFORT pour leurs précieux conseils ainsi qu'aux techniciens de notre département Marie Claude BARTHOLIN, Anne Marie DANNA, Raymonde GIBERT et Henry BESSET.

Table des matières

<i>Introduction</i>	1
<i>Chapitre I : Etude bibliographique</i>	4
I. Le bois	4
<i>I.1. Composition chimique</i>	4
I.1.1. La cellulose.....	5
I.1.2. Les hémicelluloses.....	6
I.1.3. Les lignines.....	9
I.1.4. Les composés libres (ou extractibles).....	11
I.1.4.1. Les tanins.....	11
I.1.4.2. Les terpènes et terpénoïdes.....	13
I.1.4.3. Autres composés.....	14
<i>I.2. Hygroscopie du bois</i>	14
I.2.1. Mesure du taux d'humidité.....	15
I.2.2. L'eau dans le bois.....	15
II. Le ciment	18
<i>II.1. Définition</i>	18
<i>II.2. Le ciment Portland</i>	18
<i>II.3. Mécanisme d'hydratation</i>	19
II.3.1. Hydratation des phases pures.....	19
II.3.1.1. Hydratation des phases silicates.....	19
II.3.1.2. Hydratation des phases aluminates.....	23
II.3.2. Hydratation et prise du ciment.....	25
III. Les bétons de bois	28
<i>III.1. Traitements de la fibre végétale</i>	29
III.1.1. Traitements physiques.....	29
III.1.2. Traitements chimiques.....	30
III.1.3. Traitements thermiques.....	31
<i>III.2. Influence du bois sur la prise d'un ciment</i>	32
IV. Conclusion	35
<i>Chapitre II : Matériels et méthodes</i>	36
I. Suivi de l'hydratation en milieu dilué	36
<i>I.1. Mesure conductimétrique</i>	36

1.2. Chromatographie ionique	40
II. Suivi de l'hydratation en milieu concentré	42
II.1. Microcalorimètre isotherme	42
II.1.1. Appareillage	42
II.1.2. Préparation de l'échantillon	43
II.2. Préparation des pâtes de ciment	44
II.3. Analyse thermique	44
II.4. Diffraction des rayons X	46
III. Impact du milieu alcalin sur le bois et analyse des produits de dégradation	47
III.1. Principe de la chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse	47
III.2. Quantification du taux de lignines et dosage par HPLC des sucres issus de l'hydrolyse acide du bois ...	48
III.2.1. Extraction (Norme ASTM D1105-65)	48
III.2.2. Hydrolyse acide (Norme ASTM D1106-56)	49
III.2.3. Dosage des lignines solubles	49
III.2.4. Dosage des sucres par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC)	50
Chapitre III : Caractérisation des matières premières	52
I. Caractérisation du ciment	52
I.1. Données fournies par le cimentier	52
I.2. Analyse par spectrométrie de fluorescence X	53
I.3. Analyse granulométrique	55
II. Analyse du bois	56
II.1. Caractérisation physico-chimique des différents bois	57
II.1.1. Propriété hygroscopique et rétractabilité	57
II.1.2. Granulométrie	58
II.2. Caractérisation chimique des différents bois	60
II.2.1. Analyse par spectrométrie infrarouge	60
II.2.2. Analyse par Py-CPG-SM	62
II.2.3. Analyse chimique des extraits aqueux de peuplier	66
II.2.3.1. Extrait aqueux du peuplier naturel	66
II.2.3.2. Extrait aqueux du peuplier rétifé à 260°C	67
III. Conclusion	69
Chapitre IV : Influence d'une fibre végétale sur l'hydratation du ciment	70
I. Caractérisation de l'effet retard	70
I.1. Suivi de l'hydratation du ciment par calorimétrie isotherme	70
I.1.1. Influence de la teneur en peuplier naturel sur l'hydratation du ciment	71
I.1.2. Influence de la réтификаion sur l'hydratation du ciment	72
I.2. Suivi de l'hydratation du ciment par conductimétrie	73

I.2.1. Influence de la teneur en peuplier naturel sur l'hydratation du ciment.....	74
I.2.2. Influence de la réтификаtion sur l'hydratation du ciment.....	77
I.2.3. Influence de la séquence d'introduction du peuplier naturel sur l'hydratation du ciment.....	78
I.2.4. Effet du peuplier naturel sur la dissolution du ciment.....	80
I.3. Conclusion.....	83
II. Influence de la fibre de peuplier sur l'hydratation du ciment.....	83
II.1. Effet du peuplier sur l'hydratation des phases silicatées.....	83
II.1.1. Influence sur la portlandite.....	83
II.1.1.1. Analyse par spectrométrie infrarouge des pâtes de ciment.....	84
II.1.1.1.1. Influence de la teneur en peuplier naturel.....	84
II.1.1.1.2. Influence de la réтификаtion.....	85
II.1.1.2. Analyse par thermogravimétrie et diffraction des rayons X des pâtes de ciment.....	86
II.1.1.2.1. Méthodologie.....	86
II.1.1.2.2. Influence de la teneur en peuplier naturel.....	87
II.1.1.2.3. Influence de la réтификаtion.....	89
II.1.2. Influence sur le carbonate de calcium.....	91
II.1.2.1. Analyse thermogravimétrique des pâtes de ciment.....	91
II.1.2.1.1. Influence de la teneur en peuplier naturel.....	91
II.1.2.1.2. Influence de la réтификаtion.....	93
II.1.2.2. Analyse par spectrométrie infrarouge des pâtes de ciment.....	95
II.1.2.2.1. Influence de la teneur en peuplier naturel.....	95
II.1.2.2.2. Influence de la réтификаtion.....	96
II.1.3. Analyse de la phase interstitielle par chromatographie ionique.....	97
II.1.3.1. Influence de la teneur en peuplier naturel.....	98
II.1.3.1.1. Concentration en ions Ca^{2+}	98
II.1.3.1.2. Concentration en ions OH^-	99
II.1.3.2. Influence de la réтификаtion.....	101
II.1.3.2.1. Concentration en ions Ca^{2+}	101
II.1.3.2.2. Concentration en ions OH^-	102
II.1.3.3. Validation de la méthode.....	103
II.1.4. Conclusion sur la formation de la portlandite.....	105
II.1.5. Influence sur les CSH.....	105
II.1.5.1. Analyse par spectrométrie infrarouge des pâtes de ciment.....	105
II.1.5.1.1. Influence de la teneur en peuplier naturel.....	105
II.1.5.1.2. Influence de la réтификаtion.....	106
II.1.5.2. Analyse de la phase interstitielle par chromatographie ionique.....	108
II.1.5.2.1. Influence de la teneur en peuplier naturel.....	108
II.1.5.2.2. Influence de la réтификаtion.....	109
II.1.6. Conclusion sur la formation des CSH.....	111
II.2. Effet du peuplier sur les sulfates et sur l'hydratation des phases aluminates.....	112

I.1.2. Influence du peuplier sur la teneur en C_4AH_{13}	112
II.2.1. Influence de la teneur en peuplier naturel sur les teneurs en gypse et ettringite	113
II.2.1.1. Analyse thermogravimétrique des pâtes de ciment	113
II.2.1.2. Analyse par diffraction des rayons X des pâtes de ciment	115
II.2.1.3. Analyse de la phase interstitielle par chromatographie ionique	116
II.2.2. Influence de la réтификаtion sur les teneurs en gypse et ettringite.....	118
II.2.3. Suivi de l'absorption d'eau	120
II.2.4. Conclusion sur l'hydratation des phases aluminates	122
III. Conclusion	123
<i>Chapitre V : Impact du milieu cimentaire sur la fibre végétale</i>	<i>124</i>
I. Effet du milieu alcalin sur la fibre de peuplier naturel.....	124
I.1. Préparation des échantillons.....	124
I.2. Analyse des modifications chimiques par spectrométrie infrarouge.....	125
I.3. Analyse des modifications chimiques par Py-CPG-SM.....	127
II. Analyse par dosages des modifications chimiques du peuplier naturel et du peuplier lixivié	130
II.1. Dosage des composés extractibles au mélange alcool-benzène du peuplier naturel et du peuplier lixivié	131
II.2. Dosages des lignines du peuplier naturel et du peuplier lixivié	132
II.2.1. Lignines de Klason.....	132
II.2.2. Dosage des lignines solubles.....	133
II.3. Dosage des carbohydrates du peuplier naturel et du peuplier lixivié.....	134
II.4. Diffraction des rayons X de la cellulose du peuplier naturel et du peuplier lixivié.....	136
III. Conclusion sur l'étude des modifications chimiques du peuplier naturel et du peuplier lixivié	138
IV. Analyse des produits de dégradation du peuplier en milieu alcalin.....	138
IV.1. Préparation des lixiviats de bois.....	139
IV.2. Effet des lixiviats de peuplier naturel sur l'hydratation du ciment.....	139
IV.2.1. Lixiviation dans l'eau	139
IV.2.2. Lixiviation dans la solution de chaux à 1g/L.....	141
IV.2.3. Effet des peupliers lixiviés sur l'hydratation du ciment.....	143
IV.3. Effet des lixiviats du peuplier naturel et du peuplier rétifé sur l'hydratation du ciment	145
IV.3.1. Lixiviation dans l'eau	145
IV.3.2. Lixiviation dans la solution de chaux à 1g/L.....	148
IV.4. Analyse chimique des lixiviats de bois par CPG-SM.....	151
IV.4.1. Méthode	151
IV.4.1.1. Préparation de l'échantillon (figure 92).....	151
IV.4.1.2. Conditions d'analyses	152
IV.4.2. Mécanisme de dégradation des polysaccharides en milieu alcalin ou cimentaire.....	153

IV.4.3. Détermination des produits de dégradation du bois.....	155
IV.4.4. Analyse chimique des lixiviats de peuplier naturel	157
I.1.2.1. Analyse des lixiviats dans l'eau, influence du temps de lixiviation.....	157
I.1.2.2. Analyse des lixiviats dans la chaux à 1g/L, influence du temps de lixiviation	157
I.1.2.3. Comparaison de la composition chimique des lixiviats après 24 heures de lixiviation	158
IV.4.5. Analyse chimique des lixiviats de peuplier rétifé à 260°C	160
IV.4.5.1. Comparaison de la composition chimique des lixiviats dans l'eau du peuplier naturel et du peuplier rétifé à 260°C	160
IV.4.5.2. Comparaison de la composition chimique des lixiviats dans la chaux du peuplier naturel et du peuplier rétifé à 260°C	161
V. Conclusion.....	163
<i>Conclusion générale et perspectives.....</i>	<i>164</i>
<i>Références bibliographiques.....</i>	<i>167</i>
<i>Annexes.....</i>	<i>182</i>
Annexe A : Glossaire des molécules organiques.....	182
Annexe B : Anatomie du bois.....	185
Annexe C : Principales bandes infrarouges du bois	190
Annexe D : Désomation des pics de DTG	191
Annexe E : Méthode de Rietveld	194
Annexe F : Influence du rapport e/c	195
Annexe G : Détermination de la référence des lixiviats dans la chaux.....	196
Annexe H : Impact des lixiviats des peupliers naturels et rétifés	198
Annexe I : Influence du condensat sur l'hydratation du ciment.....	200
Annexe J : Composition chimique des lixiviats	201

Liste des figures

<i>figure 1. Cellulose cristalline</i>	5
<i>figure 2. Chaîne de xylane avec la position des principales substitutions</i>	7
<i>figure 3. Monomères de la lignine [SARKANEN 71]</i>	9
<i>figure 4. Structure et nomenclature des constituants de la lignine</i>	10
<i>figure 5. Acides phénoliques caractéristiques des tanins galliques et ellagiques</i>	12
<i>figure 6. Molécule d'isoprène</i>	13
<i>figure 7. Exemple de monoterpènes</i>	14
<i>figure 8. Rétractabilité du bois en fonction du taux d'humidité</i>	16
<i>figure 9. Diagramme chaux-silice montrant l'évolution de la solution lors de l'hydratation</i>	21
<i>figure 10. Illustration des interactions entre les phases constituant le ciment au cours de l'hydratation [NONAT 03]</i>	26
<i>figure 11. Schéma d'une cellule de conductimétrie</i>	38
<i>figure 12. Identification des différentes parties des courbes conductimétriques et pH lors de l'hydratation d'un ciment [COMPARET 97]</i>	39
<i>figure 13. Schéma de l'hydratation en milieu dilué</i>	40
<i>figure 14. Méthode de préparation des échantillons</i>	42
<i>figure 15. Schéma du calorimètre et de la préparation de l'échantillon</i>	43
<i>figure 16. Analyse thermique du ciment témoin CEMI</i>	45
<i>figure 17. Diagramme de diffraction X du ciment anhydre et hydraté pendant 24 heures</i>	47
<i>figure 18. Molécule de catéchine</i>	50
<i>figure 19. Détermination de la taille des particules par granulométrie laser</i>	56
<i>figure 20. Valeur de l'ASE du peuplier en fonction de la température de traitement</i>	58
<i>figure 21. Caractérisation des poudres de peuplier par granulométrie laser</i>	59
<i>figure 22. Spectres infrarouges de 4000cm⁻¹ à 400cm⁻¹ du peuplier naturel et rétifé</i>	60
<i>figure 23. Spectres infrarouges de 1850cm⁻¹ à 850cm⁻¹ du peuplier naturel et rétifé</i>	61
<i>figure 24. Influence de la réтификаtion sur les polysaccharides du bois</i>	64
<i>figure 25. Répartition des composés phénoliques en fonction du traitement thermique</i>	66
<i>figure 26. Résultat de l'analyse CPG-SM des extraits aqueux du peuplier naturel</i>	67
<i>figure 27. Résultat de l'analyse CPG-SM des extraits aqueux du peuplier rétifé à 260°C</i>	67
<i>figure 28. a) Influence de la concentration en peuplier naturel sur les temps caractéristiques de l'hydratation, b) Quantité de chaleur dégagée</i>	71
<i>figure 29. a) Influence du peuplier rétifé sur les temps caractéristiques de l'hydratation, b) Quantité de chaleur dégagée</i>	72
<i>figure 30. Effet de la concentration en peuplier naturel sur l'hydratation du ciment en conductimétrie</i>	74
<i>figure 31. Effet du rapport massique bois/ciment (%) sur le temps correspondant au maximum de la courbe conductimétrique</i>	75

<i>figure 32. Effet du rapport massique bois/ciment (%) sur les pentes de croissance libre et de croissance limitée par la diffusion</i>	76
<i>figure 33. a) Effet de la température de réтификаtion sur l'hydratation du ciment en conductimétrie, b) Effet de la température de réтификаtion sur le temps correspondant au maximum de la courbe conductimétrique</i>	77
<i>figure 34. Effet de la température de réтификаtion sur les pentes associées à la croissance libre et à la croissance limitée par la diffusion</i>	78
<i>figure 35. a) Effet de la séquence d'introduction du bois sur la précipitation de la portlandite et les pentes de conductivité, b) Effet de la séquence d'introduction du bois sur la conductivité</i>	79
<i>figure 36. Effet de la séquence d'introduction du bois sur les ions hydroxydes</i>	80
<i>figure 37. a) Effet du rapport massique bois/ciment (%) sur la dissolution du ciment en conductimétrie, b) Effet du rapport massique bois/ciment (%) sur la concentration en calcium mesurée par chromatographie ionique</i>	81
<i>figure 38. Spectre infrarouge du ciment anhydre et hydraté 24 heures avec ou sans peuplier</i>	84
<i>figure 39. Spectre infrarouge du ciment anhydre et hydraté 24 heures en présence de 20% de peuplier naturel ou rétifé</i>	85
<i>figure 40. a) Evolution des courbes DTG du ciment témoin jusqu'à 24 heures d'hydratation, b) Evolution des courbes DTG du mélange ciment + 20% de peuplier naturel jusqu'à 24 heures d'hydratation</i>	86
<i>figure 41. Effet du peuplier naturel sur la teneur en portlandite</i>	87
<i>figure 42. a) Corrélation TG/DRX de la teneur en portlandite pour 20% de bois normalisée par rapport au témoin après 8h et 24h d'hydratation, b) Teneur en silicates anhydres pour 20% de bois normalisée par rapport au témoin après 8h et 24h d'hydratation</i>	89
<i>figure 43. Effet du peuplier rétifé sur la teneur en portlandite</i>	90
<i>figure 44. Effet du peuplier naturel sur la teneur en carbonate de calcium</i>	92
<i>figure 45. Corrélation entre la diminution de la teneur en portlandite et l'augmentation de la carbonatation</i>	93
<i>figure 46. Effet du peuplier rétifé sur la teneur en carbonate de calcium</i>	93
<i>figure 47. Corrélation entre la diminution de la teneur en portlandite et l'augmentation de la carbonatation</i>	94
<i>figure 48. Spectre infrarouge du ciment anhydre et hydraté 24 heures avec ou sans peuplier naturel</i>	96
<i>figure 49. Spectre infrarouge du ciment anhydre et hydraté 24 heures en présence de 20% de peuplier naturel ou rétifé</i>	97
<i>figure 50. Evolution de $[Ca^{2+}]$ des suspensions de ciment en fonction de la teneur en peuplier naturel</i>	98
<i>figure 51. Evolution de $[OH^-]$ des suspensions de ciment en fonction de la teneur en peuplier naturel</i>	100
<i>figure 52. Evolution de $[Ca^{2+}]$ des suspensions de ciment en fonction de la température de rétificaion</i>	101
<i>figure 53. Evolution de $[OH^-]$ des suspensions de ciment en fonction de la température de rétificaion</i>	102
<i>figure 54. a) Evolution de $[Ca^{2+}]$, b) Evolution de $[OH^-]$ de la solution de chaux à 1g/L en présence de peuplier naturel</i>	103
<i>figure 55. Spectre infrarouge du ciment anhydre et hydraté 24 heures avec ou sans peuplier</i>	106
<i>figure 56. Spectre infrarouge du ciment anhydre et hydraté 24 heures en présence de 20% de peuplier naturel ou rétifé</i>	107
<i>figure 57. Evolution du rapport C/S des CSH en fonction de la concentration en $Ca(OH)_2$ de la solution [GREENBERG 65], [LECOQ 93]</i>	108
<i>figure 58. Evolution de $[Si]$ des suspensions de ciment en fonction de la teneur en peuplier naturel</i>	109

<i>figure 59. Evolution de [Si] des suspensions de ciment en fonction de la température de réтификаtion.....</i>	<i>110</i>
<i>figure 60. Diagramme chaux-silice montrant l'évolution de la composition en silicium de la suspension en présence de peuplier.....</i>	<i>111</i>
<i>figure 61. a) Effet du peuplier naturel sur la teneur en C_4AH_{13}, b) Effet du peuplier rétifé sur la teneur en C_4AH_{13}.....</i>	<i>112</i>
<i>figure 62. Effet du peuplier naturel sur la teneur en gypse.....</i>	<i>113</i>
<i>figure 63. Effet du peuplier naturel sur la teneur en ettringite</i>	<i>114</i>
<i>figure 64. Effet du peuplier naturel sur la teneur en ettringite après 8 et 24h d'hydratation.....</i>	<i>115</i>
<i>figure 65. Evolution de $[SO_4^{2-}]$ des ciments contenant du peuplier</i>	<i>117</i>
<i>figure 66. Evolution de $[SO_4^{2-}]$ libérés par du peuplier dans de l'eau et une solution de chaux à 1g/L.....</i>	<i>118</i>
<i>figure 67. Effet du peuplier rétifé sur la teneur en gypse.....</i>	<i>119</i>
<i>figure 68. Effet du peuplier rétifé sur la teneur en ettringite</i>	<i>119</i>
<i>figure 69. Cinétique de reprise d'eau du peuplier naturel et des peupliers rétifés</i>	<i>122</i>
<i>figure 70. Spectres infrarouges de 4000cm⁻¹ à 400cm⁻¹ des peupliers naturels et lixiviés.....</i>	<i>126</i>
<i>figure 71. Spectres infrarouges de 1850cm⁻¹ à 850cm⁻¹ des peupliers naturels et lixiviés.....</i>	<i>127</i>
<i>figure 72. Principaux composés évoluant en fonction du type de lixiviation</i>	<i>128</i>
<i>figure 73. Schéma général de dosage des constituants du bois.....</i>	<i>130</i>
<i>figure 74. Pourcentage d'extrait à l'alcool-benzène par rapport à la masse sèche de départ des peupliers naturels et lixiviés dans l'eau, une solution de CaO (1 g/L) et suspension de ciment.....</i>	<i>131</i>
<i>figure 75. Evolution du pourcentage de lignines de Klason en fonction du type de lixiviation.....</i>	<i>132</i>
<i>figure 76. Evolution du taux de lignines solubles en fonction du type de lixiviation.....</i>	<i>133</i>
<i>figure 77. Chromatogramme d'un filtrat d'hydrolyse déterminé par HPLC.....</i>	<i>134</i>
<i>figure 78. Evolution du taux de sucres, mesuré par HPLC, présents dans le peuplier en fonction du type de lixiviation</i>	<i>135</i>
<i>figure 79. a) Diagramme de diffraction X du peuplier en fonction du type de lixiviation, b) Evolution de l'indice de cristallinité de la cellulose.....</i>	<i>137</i>
<i>figure 80. a) Influence de la durée de lixiviation du peuplier naturel dans de l'eau sur l'hydratation du ciment par conductimétrie, b) Pertes de masse associées à la lixiviation</i>	<i>140</i>
<i>figure 81. a) Influence de la durée de lixiviation du peuplier naturel dans la solution de chaux sur l'hydratation du ciment par conductimétrie, b) sur la pente associée à la croissance des hydrates et la durée du palier</i>	<i>141</i>
<i>figure 82. Pertes de masse associées à la lixiviation dans la solution de chaux.....</i>	<i>142</i>
<i>figure 83. Comparaison de l'effet des extractibles et des produits issus de l'hydrolyse alcaline sur la perte de masse et sur le retard de précipitation de la portlandite.....</i>	<i>143</i>
<i>figure 84. Influence du peuplier naturel et des peupliers lixiviés dans l'eau ou la chaux sur le temps de précipitation de la portlandite.....</i>	<i>144</i>
<i>figure 85. Effet des lixiviats, effectués dans l'eau pendant 24 heures, du peuplier naturel et du peuplier rétifé sur l'hydratation du ciment par conductimétrie.....</i>	<i>145</i>
<i>figure 86. a) Influence de la durée de lixiviation dans l'eau sur le temps de précipitation de la portlandite, b) sur la durée du palier</i>	<i>146</i>

<i>figure 87. a) Influence de la durée de lixiviation dans l'eau sur les pentes associées à la croissance libre, b) à la croissance limitée par la diffusion des hydrates</i>	147
<i>figure 88. Pertes de masse associées à la lixiviation dans l'eau</i>	148
<i>figure 89. Effet des lixiviats, effectués dans la chaux pendant 24 heures, du peuplier naturel et du peuplier rétifé sur l'hydratation du ciment par conductimétrie</i>	149
<i>figure 90. a) Influence de la durée de lixiviation dans la chaux sur le temps de précipitation de la portlandite, b) sur la durée du palier</i>	149
<i>figure 91. a) Influence de la durée de lixiviation dans la chaux sur la pente associée à la croissance des hydrates, b) Pertes de masse associées aux lixiviations</i>	150
<i>figure 92. Schéma de préparation des échantillons pour l'analyse CPG-SM</i>	152
<i>figure 93. Dégradation alcaline d'une chaîne glycosidique I-4, R : chaîne polysaccharidique</i>	153
<i>figure 94. Arrêt de la dégradation alcaline par formation d'un métasaccharinate</i>	154
<i>figure 95. Chromatogramme d'un lixiviat de peuplier naturel après 24 heures de macération dans la chaux</i>	155
<i>figure 96. Composition chimique des lixiviats après 1 et 24 heures de macération du peuplier naturel dans l'eau</i>	157
<i>figure 97. Composition chimique des lixiviats après 1 et 24 heures de macération du peuplier naturel dans la chaux</i>	158
<i>figure 98. Comparaison de la composition chimique des lixiviats après 24 heures de macération du peuplier naturel dans l'eau et la chaux</i>	159
<i>figure 99. Comparaison de la composition chimique des lixiviats du peuplier naturel et du peuplier rétifé à 260°C après 24 heures de macération dans l'eau</i>	161
<i>figure 100. Comparaison de la composition chimique des lixiviats du peuplier naturel et du peuplier rétifé à 260°C après 24 heures de macération dans la chaux</i>	162
<i>figure 101. Illustration des plans de coupe</i>	185
<i>figure 102. Section transversale du tronc d'un arbre</i>	186
<i>figure 103. a) Anatomie des résineux, b) Anatomie des feuillus</i>	188
<i>figure 104. Structure d'une fibre (source CTBA)</i>	189
<i>figure 105. a) Teneur en gypse, b) Teneur en ettringite en fonction du rapport e/c</i>	195
<i>figure 106. a) Teneur en C_4AH_13, b) Teneur en portlandite en fonction du rapport e/c</i>	195
<i>figure 107. Evolution de la conductivité du ciment hydraté avec des solutions de chaux à différentes concentrations</i>	197
<i>figure 108. Effet des lixiviats, effectués dans l'eau pendant 1 heure, du peuplier naturel et du peuplier rétifé sur l'hydratation du ciment par conductimétrie</i>	198
<i>figure 109. Effet des lixiviats, effectués dans l'eau pendant 8 heures, du peuplier naturel et du peuplier rétifé sur l'hydratation du ciment par conductimétrie</i>	198
<i>figure 110. Effet des lixiviats, effectués dans la chaux pendant 1 heure, du peuplier naturel et du peuplier rétifé sur l'hydratation du ciment par conductimétrie</i>	199
<i>figure 111. Effet des lixiviats, effectués dans la chaux pendant 8 heures, du peuplier naturel et du peuplier rétifé sur l'hydratation du ciment par conductimétrie</i>	199

<i>figure 112. Suivi par conductimétrie de l'hydratation du ciment avec le condensat issu de la lixiviation de peuplier 260°C dans la chaux à 1g/L.....</i>	<i>200</i>
<i>figure 113. Composition chimique des lixiviats de peuplier rétifé à 260°C après 1 et 24 heures de macération dans l'eau.....</i>	<i>201</i>
<i>figure 114. Composition chimique des lixiviats de peuplier rétifé à 260°C après 1 et 24 heures de macération dans la chaux.....</i>	<i>201</i>
<i>figure 115. Comparaison de la composition chimique des lixiviats du peuplier naturel et du peuplier rétifé à 260°C après 1 heure de macération dans l'eau.....</i>	<i>202</i>
<i>figure 116. Comparaison de la composition chimique des lixiviats du peuplier naturel et du peuplier rétifé à 260°C après 1 heure de macération dans la chaux.....</i>	<i>202</i>

Liste des tableaux

<i>tableau 1. Composition relative des différents constituants chimiques du bois</i>	5
<i>tableau 2. Récapitulatif des principales chaînes d'hémicelluloses présentes dans le bois (DPn: degré de polymérisation, p.: pyranose, f.: furanose) [SJÖSTRÖM 93].</i>	8
<i>tableau 3. Proportions relatives des différentes unités présentes dans les deux classes de bois</i>	10
<i>tableau 4. Classification des différents terpénoïdes</i>	13
<i>tableau 5. Composition en oxydes du clinker</i>	18
<i>tableau 6. Composition chimique d'un ciment Portland</i>	19
<i>tableau 7. Valeurs des conductivités équivalentes de quelques ions à 25°C (Scm²/équivalent)</i>	37
<i>tableau 8. Conditions d'analyse en chromatographie ionique</i>	41
<i>tableau 9. Résultat d'analyse des sucres étalons par HPLC</i>	51
<i>tableau 10. Composition élémentaire du ciment CEM 1 donnée par le cimentier (Calcia)</i>	52
<i>tableau 11. Composition élémentaire du ciment CEM 1 déterminée par fluorescence X</i>	53
<i>tableau 12. Composition potentielle des phases calculée par les formules de Bogue</i>	54
<i>tableau 13. Récapitulatif des aires de chaque pic détecté par CPG-SM dans les extraits aqueux de peuplier naturel et de peuplier rétifé à 260°C</i>	68
<i>tableau 14. Effet du peuplier sur le pH de la solution de ciment</i>	82
<i>tableau 15. Teneur en portlandite, normalisée par rapport au témoin, déterminée par DRX après 8 heures d'hydratation</i>	91
<i>tableau 16. Liste des molécules identifiées et quantifiées par CPG-SM</i>	156
<i>tableau 17. Principales bandes d'absorption infrarouge du bois [KUO 88]</i>	190

Introduction

L'utilisation de liants remonte à l'antiquité. Les égyptiens avaient découvert un liant calcique, obtenu par cuisson de roches calcaires. La chaux vive produite était préalablement éteinte par de l'eau. Son durcissement s'effectuait par carbonatation à l'air. Plus tard les romains ont introduit des cendres volcaniques (la pouzzolane) à la chaux vive. Ce matériau durcissait à température ambiante par ajout d'eau. Il souffrit cependant de la concurrence de la chaux et de la brique et resta peu utilisé. C'est seulement au XIX^{ème} siècle qu'apparut le ciment que nous connaissons. Il doit son essor aux travaux de recherche et à la mise au point du ciment artificiel par Louis Vicat. Actuellement, le ciment, ou plus précisément le béton, est présent dans la plus part des édifices. Il est devenu un matériau incontournable dans la construction.

Le bois est un matériau qui a joué, lui aussi, un rôle considérable dans l'histoire de l'humanité, que ce soit au niveau de la construction, du chauffage ou de la papeterie. Il jouit d'une valeur d'estime importante auprès du grand public.

L'idée de combiner ces deux matériaux n'est pas récente. Les premières réalisations remontent à la fin des années cinquante. Un grand nombre d'ouvrages, principalement des murs extérieurs, ont fait leur apparition dans les années soixante.

Actuellement, les principales utilisations d'un tel matériau sont des écrans anti-bruit et des éléments de maçonnerie. Outre ses qualités isolantes, ce composite répond à des soucis de préservation de l'environnement. Il permet la valorisation de déchets de bois, non utilisables en papeterie, et provenant d'une source renouvelable de matières premières.

Les principaux atouts, mis en avant pour la commercialisation, découlaient tous de la légèreté du produit. A ce jour, deux phénomènes, prenant parfois des proportions gênantes, subsistent.

- Les fluctuations d'humidité imposent au matériau de fortes variations dimensionnelles. Les revêtements de surface, ou enduits de façades, ont alors tendance à se fissurer.
- Il existe une incompatibilité chimique entre les deux matériaux de base. Il en résulte un ralentissement des cinétiques d'hydratation du ciment et une forte augmentation des temps de prise.

Ces deux phénomènes sont extrêmement variables selon l'essence utilisée.

Le Centre des Sciences des Processus Industriels et Naturel (SPIN) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne a mis au point un procédé de traitement thermique du bois (brevet N° 85-18765 et N° 86-14138). Il consiste en une pyrolyse ménagée, ou dite basse température (180-260°C), du bois sous atmosphère inerte (N₂), elle peut s'appliquer aussi bien à du bois massif que fragmenté. L'intérêt réside dans la réduction :

- des variations dimensionnelles du bois
- de la vulnérabilité aux attaques biologiques (insectes et moisissures).

L'objectif de cette recherche est d'élucider les mécanismes d'interaction, entre une fibre végétale et une matrice cimentaire, méconnus actuellement. La finalité est d'optimiser la compatibilité chimique entre ces deux matériaux. Notre démarche repose sur la connaissance du comportement du bois en milieu alcalin afin de déterminer les modifications qu'il engendre sur l'hydratation du ciment. L'étude s'est limitée à l'aspect physico-chimique de l'interaction.

Une collaboration avec le Groupe d'Etudes de Métallurgie Physique et de Physique des Matériaux (GEMPPM) de l'INSA de Lyon a été initiée afin d'étendre l'étude au comportement mécanique du matériau (adhérence entre la fibre et la matrice).

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à l'étude bibliographique sur le bois, le ciment et le matériau composite.

Le second regroupe les techniques et les protocoles expérimentaux mis en œuvre durant cette étude.

Le troisième chapitre rassemble les données sur la caractérisation des matières premières utilisées.

Le chapitre suivant traite de l'influence du bois sur les cinétiques d'hydratation du ciment en milieu dilué et concentré.

Le dernier chapitre expose l'étude menée sur l'impact du milieu alcalin sur la matière organique.

Chapitre I : Etude bibliographique

I. Le bois

La première partie est consacrée à la présentation du matériau bois en terme de composition chimique et d'hygroscopie. La description de l'anatomie macroscopique et microscopique du bois est exposée en annexe B.

Le bois, de part son origine biologique, se distingue des autres matériaux. C'est un végétal **Spermatophyte** (production de graines) qui est grossièrement subdivisé en deux catégories : les **Gymnospermes**, plus communément nommés conifères ou arbres à bois tendre et les **Angiospermes**, feuillus ou arbres à bois dur. Chacune de ces deux classes renferme des milliers d'espèces ou essences différentes.

Dans un premier temps, une description des bio-polymères entrant dans la composition chimique du végétal est proposée. Puis nous terminerons par un bref rappel sur la mesure de l'hygroscopie du bois.

1.1. Composition chimique

La composition chimique du bois, matériau hétérogène, est complexe. L'arbre, comme la plupart des végétaux, est composé de polysaccharides et de lignines. Les polysaccharides proviennent de la transformation, par photosynthèse, du dioxyde de carbone et de l'eau en oxygène et en glucides.

Le bois est composé de trois **bio-polymères** : la **cellulose**, les **hémicelluloses**, la **lignine**, et de **molécules libres** organiques et inorganiques (**extractibles**). La proportion relative des différents constituants varie en fonction des essences de bois. La répartition moyenne des polymères est présentée dans le tableau 1.

	Résineux (% en poids)	Feuillus (% en poids)
Cellulose	42 ± 2	45 ± 2
Hémicelluloses	27 ± 2	30 ± 5
Lignine	28 ± 3	20 ± 4
Extractibles	3 ± 2	5 ± 3

tableau 1. Composition relative des différents constituants chimiques du bois

I.1.1. La cellulose

La cellulose est un homopolymère linéaire constitué d'unités **β -D-glucopyranose**, liées entre elles par des liaisons **glucosidiques** en $\beta 1 \rightarrow 4$ [BARNOUD 80]. Le monomère, nommé anhydroglucopyranose, obtenu par déshydratation, est formé par deux unités β -D-glucopyranoses (figure 1).

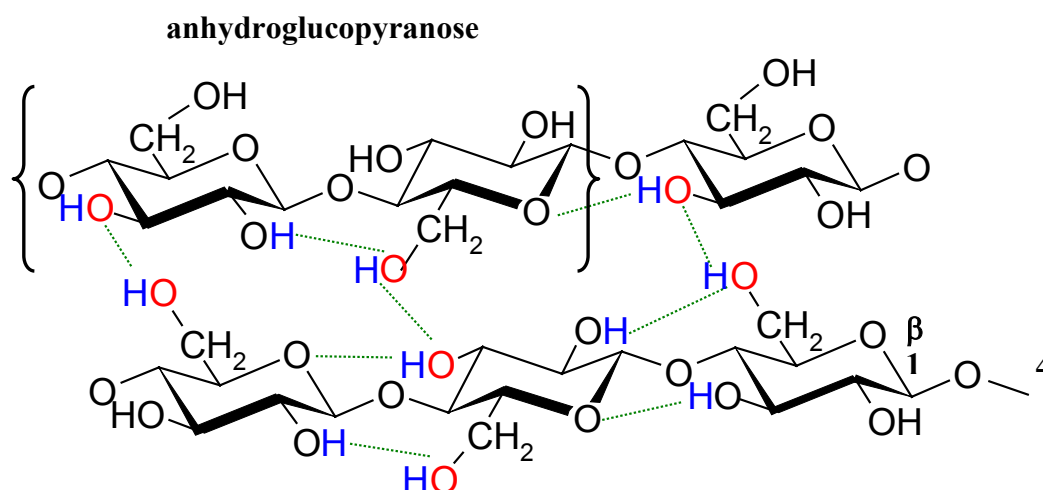


figure 1. Cellulose cristalline

Le degré de polymérisation est d'environ 15000 unités et l'indice de polydispersité est faible. La présence de nombreux **groupes hydroxyles** permet la formation de **liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires** et confère à la cellulose une linéarité et une rigidité considérable. Les liaisons hydrogènes favorisent l'organisation de la cellulose en domaines cristallins et la rendent insoluble dans l'eau. Par l'intermédiaire des liaisons hydrogènes, les chaînes de cellulose s'agglomèrent dans le bois en microfibrilles qui forment des régions cristallines et amorphes. Les microfibrilles sont ensuite agglomérées en fibrilles puis en fibres de cellulose. La structure de la cellulose apporte au bois élasticité et résistance à la traction.

I.1.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des **hétéropolysaccharides** composées de cinq sucres : le **glucose**, le **galactose**, le **xylose**, l'**arabinose** , le **mannose**, et d'**acides uroniques** [JOSELEAU 80]. Les hémicelluloses sont présentes dans les parois cellulaires. Elles sont en général à l'état amorphe et leur degré de polymérisation se situe entre 200 et 300 unités.

Leur présence apporte différentes propriétés au bois comme l'hygroscopie, le gonflement et la plasticité. La nature des hémicelluloses de l'arbre diffère de façon importante entre les deux classes.

Les hémicelluloses des feuillus sont essentiellement constituées de polysaccharides de la famille des **xylanes** [SJÖSTRÖM 93]. Les chaînes de xylane sont constituées d'unités xylopyranoses liées par des liaisons β 1 \rightarrow 4 (figure 2). Les **glucuronoxylanes** (hémicellulose majoritaire) sont formées d'une chaîne principale d'unités **xylopyranoses** liées en 1 \rightarrow 4 et de ramifications de type **acétyle** et **4-O-Me- α -D-acide glucuronopyrannose** (1 \rightarrow 2).

En plus des xylanes, on peut rencontrer les **glucomannanes** qui sont bâtis autour d'unités glucoses et mannoses. Ces dernières sont des polymères linéaires.

Les hémicelluloses des résineux peuvent être regroupées sous trois types :

- les **glucomannanes**, similaires à ceux des feuillus, possèdent les ramifications supplémentaires **α -D-galactopyrannose** (1 \rightarrow 6) et **acétyles**.
- les **galactoglucomannanes** se différencient des glucomannanes par une proportion plus importante d' **α -D-Galactopyrannose**.
- les **arabinoglucuronoxylanes**, composés d'un squelette de xylane, sont substituées par des enchaînements **arabinofurannoses** et d'acides glucuroniques.

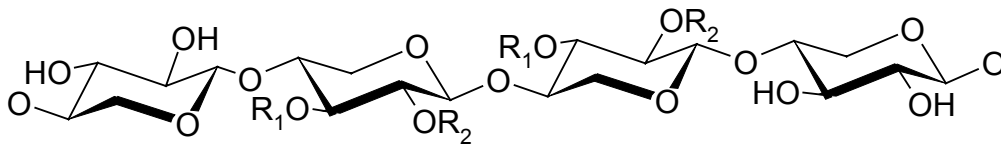


figure 2. Chaîne de xylane avec la position des principales substitutions

Type de bois	Hémicelluloses	Proportion habituelle (% bois sec)	Composition			DPn
			Unités	Proportion relative	Liaison	
Feuillus	Glucuronoxylane	15-30	β -D-Xylop.	10	1-4	200
			4-O-Me- α -D-acide Glucuronop.	1	1-2	
			Acétyle	7		
	Glucomannane	2-5	β -D-Mannop.	1-2	1-4	200
			β -D-Glucop.	1	1-4	
	Résineux	Glucomannane	10-15	β -D-Mannop.	4	1-4
β -D-Glucop.				1	1-4	
α -D-Galactop.				0,1	1-6	
Acétyle				1		
Galactoglucomannane		5-8	β -D-Mannop.	3	1-4	100
			β -D-Glucop.	1	1-4	
			α -D-Galactop.	1	1-6	
			Acétyle	1		
Arabinoglucuronoxylane		7-10	β -D-Xylop.	10	1-4	100
			4-O-Me- α -D-acide Glucuronop.	2	1-2	
	α -L-Arabinof.		1,3	1-3		
Mélèze	Arabinogalactane	5-35	β -D-Galactop.	6	1-3	200
			α -L-Arabinof.	2/3	1-6	
			β -D-Arabinop.	1/3	1-3	
			β -D-acide Glucuronop.	Trace	1-6	

tableau 2. Récapitulatif des principales chaînes d'hémicelluloses présentes dans le bois (DPn: degré de polymérisation, p.: pyranose, f.: furanose) [SJÖSTRÖM 93].

I.1.3. Les lignines

La lignine est un composant majeur des tissus des plantes vasculaires et représente en moyenne 18 à 35 % de leur poids total [DOMMERGUE 70], [KÄÄRIK 74]. La concentration en lignine est plus élevée chez les Gymnospermes que chez les Angiospermes [ERIKSSON 90]. De même, cette concentration varie selon les espèces [MULLER 87].

Dans son état naturel, elle est représentée par un polymère amorphe nommé protolignine. La formation de la protolignine a lieu dans la zone cambiale par activation des précurseurs de lignine (formation de radicaux libres) qui sont alors polymérisés au hasard dans la paroi cellulaire pour former un polymère tridimensionnel [PANSHIN 80]. La lignine est distribuée tout autour de la paroi secondaire qui compose la lamelle moyenne. La grande majorité (environ 70 à 80%) de la lignine est comprise dans cette région [ERIKSSON 90]. Elle exerce un effet protecteur vis-à-vis de la cellulose et des hémicelluloses en empêchant l'attaque des enzymes (cellulase et hémicellulase), réduisant ainsi la susceptibilité aux pathogènes [SCHEFFER 66], [DOMMERGUE 70].

La lignine est le nom générique donné à un réseau complexe de polymères aromatiques de poids moléculaire élevé, celui-ci étant composé d'unités phényl-propane (C6-C3) diversement substituées. Elle est obtenue par une polymérisation oxydative de trois alcools : les alcools **p-coumarylique**, **coniférylique** et **sinapylique** (figure 3) [SARKANEN 71].

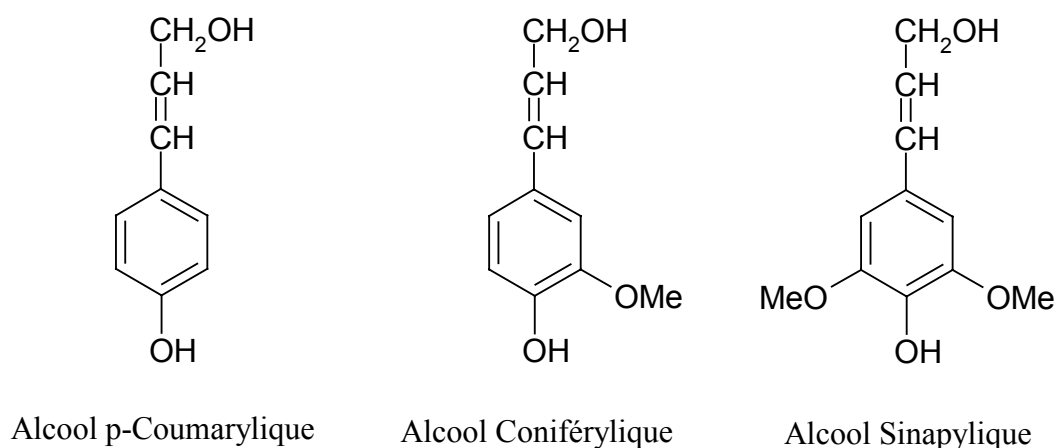
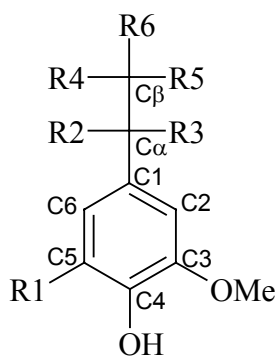


figure 3. Monomères de la lignine [SARKANEN 71]

La structure de la lignine est complexe et non entièrement élucidée. Elle résulte principalement de la formation de liaisons **alkyl-aryl β -O-4**, type éther, en C α et C β des trois précurseurs. Ce polymère, par la présence de nombreuses liaisons **carbone-carbone**, est relativement difficile à dégrader.



R1: OMe (Syringyle), H (Guaiacyl)

figure 4. Structure et nomenclature des constituants de la lignine

La différence frappante de structure entre un bois tendre et un bois dur est la proportion relative de groupements **méthoxyles**. La lignine d'un gymnosperme, produit de polymérisation d'**alcool coniférylique**, est essentiellement constituée d'unités guaiacyles (un groupe méthoxy par unité phénylpropane) alors que celle d'un angiosperme est un copolymère d'alcool coniférylique et d'**alcool sinapylique** (deux groupes méthoxyles par phénylpropane) (figure 3). Les proportions relatives des divers précurseurs sont répertoriées dans le tableau 3.

	% Hydroxy-benzole	% Guaiacyle	% Syringyle
	unité H	unité G	unité S
Gymnospermes	6 à 7	89 à 90	4
Angiospermes	5 à 7	45 à 47	46 à 50

tableau 3. Proportions relatives des différentes unités présentes dans les deux classes de bois

Les alcools p-hydroxybenzyliques et les acides uroniques sont susceptibles de former des liaisons esters entre la lignine et les hémicelluloses. La lignine est alors chimiquement liée au réseau polysaccharidique et forme des complexes **ligno-carbohydrates**.

I.1.4. Les composés libres (ou extractibles)

En plus des trois polymères, le bois contient un certain nombre de molécules solubles dans l'eau ou dans des solvants organiques (alcool, éther, benzène) nommées extractibles. Ces molécules sont de natures organiques ou inorganiques (sels minéraux à base de calcium, de magnésium et de potassium). Les principaux constituants organiques sont les tanins (hydrolysables et catéchiques), les terpènes et terpénoïdes, les composés aliphatiques (acides gras, cires, alcools gras, alcanes) et les sucres. Ils apportent au bois des propriétés comme la couleur, l'odeur, l'hygroscopie, la durabilité. Certaines substances, par exemple les tanins, confèrent aux bois une bonne défense contre l'attaque des champignons.

I.1.4.1. Les tanins

Les tanins sont, par définition, des substances polyphénoliques d'origine végétale dont la masse moléculaire est comprise entre 500 et 3000 daltons que l'on peut classer en deux catégories : les **gallotanins** (ou **tanins hydrolysables**) et les **tanins condensés** (ou **catéchiques**) [METCHE 80]. Ces substances forment des précipités insolubles dans l'eau avec des protéines ou des alcaloïdes.

Les **gallotanins** sont considérés comme des polyesters de saccharides avec un ou plusieurs acides phénoliques [KAI 91]. Le principal sucre est le glucose, mais des tanins hydrolysables avec d'autres saccharides existent aussi. La liaison ester de ces tanins est facilement hydrolysable par l'action d'acides, d'alcalins ou d'enzymes. En général, les gallotanins sont subdivisés en deux classes : les gallotanins et les ellagitanins.

- Les gallotanins libèrent par hydrolyse du glucose, de l'acide gallique et des dérivés galloylés. Ce type de tanin se rencontre uniquement dans les feuillus
- Les ellagitanins s'hydrolysent en fournissant du glucose, de l'acide gallique, des acides ellagiques, chébuliques, valoniques, déhydrodigalliques,...(figure 5).

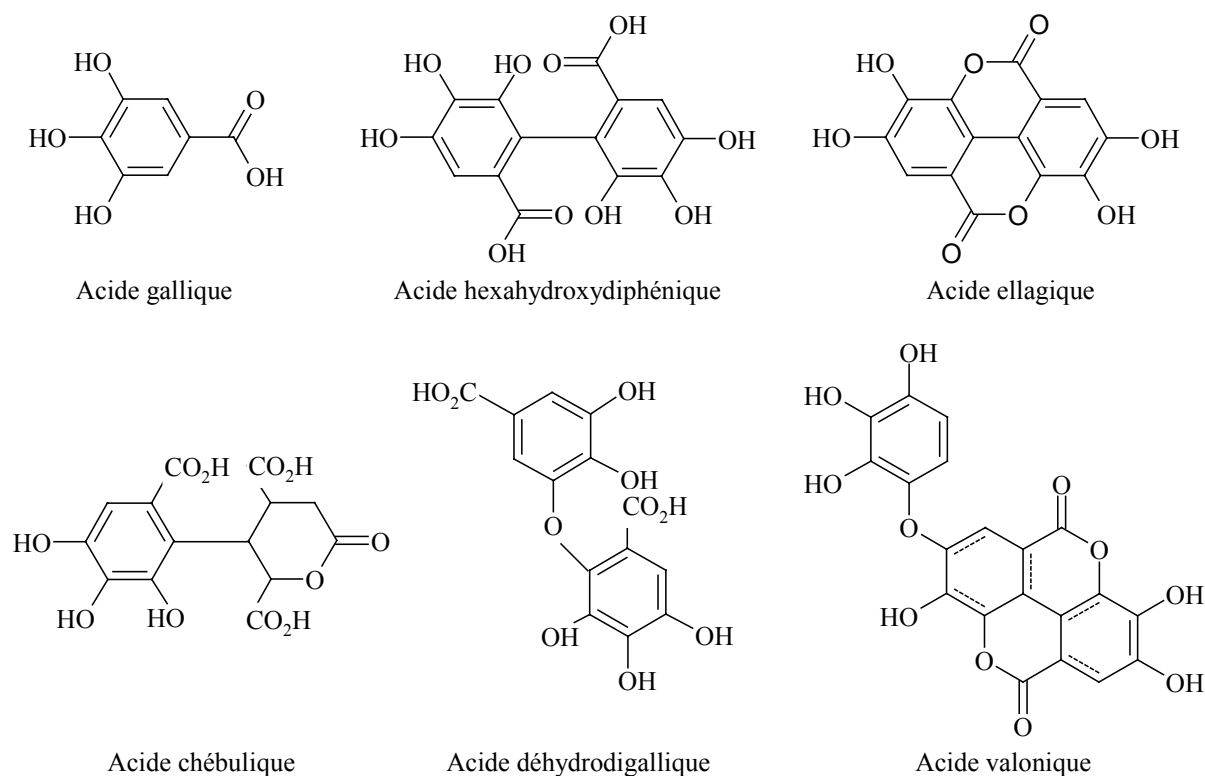


figure 5. Acides phénoliques caractéristiques des tanins galliques et ellagiques

Les **tanins condensés** appartiennent à la famille des polyphénols de masse moléculaire comprise entre 500 et 3000 daltons et possèdent sensiblement les mêmes propriétés que les tanins hydrolysables. Cependant, leurs formules chimiques sont mal connues car plus complexes. Ces substances ont été identifiées aussi bien chez les gymnospermes que chez les angiospermes. Les tanins condensés sont des oligomères (dimères, trimères, etc...) de flavanes-3-ols (catéchine, épicatechine, gallocatéchine...), de 5-déoxyflavanes-3,4-diols et de 5-déoxyflavanes-3-ols.

D'autres éléments extractibles sont présents dans les conifères sous forme de résines. Ces composants vont à présent être détaillés.

I.1.4.2. Les terpènes et terpénoïdes

Les terpènes sont des molécules organiques extrêmement volatiles et sont responsables de l'odeur dégagée par une plante fraîchement coupée. Ils sont biosynthétisés à la suite du couplage d'entités moléculaires à cinq atomes de carbone. La structure de ces entités est très proche du 2-méthylbuta-1,3-diène (isoprène) et sont appelées des "entités isoprènes" (figure 6).

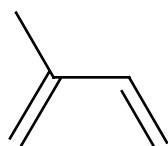


figure 6. Molécule d'isoprène

Selon le nombre d'unités isoprènes incorporées dans leur structure, les terpènes sont subdivisés en monoterpènes, sesquiterpènes, diterpènes, triterpènes et tétraterpènes.

Terpénoïdes	Nombre d'unités isoprènes	Nombre d'atomes de carbone	Origine
Monoterpènes	2	10	Huile essentielle
Sesquiterpènes	3	15	Huile essentielle
Diterpènes	4	20	Résines
Triterpènes	6	30	Résines
Tétraterpènes	8	40	Caroténoïdes

tableau 4. Classification des différents terpénoïdes

L'odeur dégagée par ces substances est exploitée dans diverses activités comme le secteur des condiments, des parfums (la rose, la lavande) et des solvants (la térébenthine).

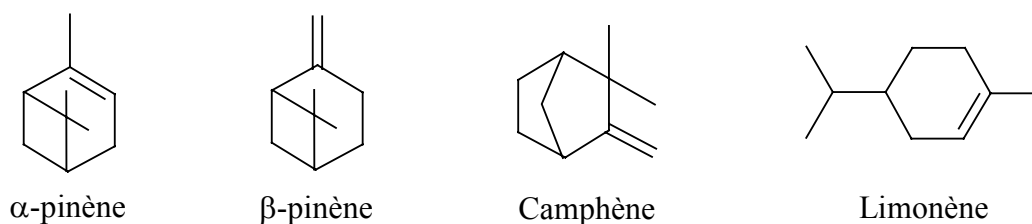


figure 7. Exemple de monoterpènes

I.1.4.3. Autres composés

➤ Les sucres et oligosaccharides

Les sucres sont des molécules présentes dans le bois en faible quantité. On rencontre à la fois des monomères (D-glucose, D-mannose, D-galactose, D-fructose, L-arabinose, D-xylose, L-rhamnose et D-fucose) et des oligomères (raffinose ; sucrose et mélibiose). Ces derniers sont formés à partir du raffinose par élimination enzymatique du D-fructose.

➤ Les composés aliphatiques

Une grande partie des acides gras présents dans le bois sont combinés, à partir de leur forme ester, avec la glycérine. Ils sont regroupés en deux classes : les acides gras insaturés comme les acides oléiques ($C_{17}H_{33}COOH$) et linoléiques ($C_{17}H_{31}COOH$) et les acides gras saturés comme l'acide palmitique ($C_{15}H_{31}COOH$).

I.2. Hygroscopie du bois

L'hygroscopie est une caractéristique du bois très importante puisqu'elle rend le matériau sensible aux conditions climatiques environnantes (humidité et température). Le bois « mort » va s'imprégner d'une certaine quantité d'eau afin d'établir un équilibre avec son environnement. Les variations d'humidité peuvent entraîner des modifications du bois (densité, dimensions, propriétés mécaniques, résistance aux champignons). L'eau joue un rôle de plastifiant pour les chaînes de polymère constituant les parois cellulaires et augmente la mobilité des chaînes.

Le taux d'humidité doit alors être connu, voire maîtrisé, avant toute mesure de chacune des propriétés du matériau. L'hygroscopie a pour conséquence de rendre délicate l'utilisation du bois en tant que matériau.

I.2.1. Mesure du taux d'humidité

Le taux d'humidité (H) d'un échantillon de bois s'exprime en pourcentage. Il est égal à la masse d'eau comprise dans l'échantillon (M_H) par rapport à la masse anhydre M_0 .

$$H(\%) = \frac{M_H - M_0}{M_0} \times 100$$

avec M_H masse de l'échantillon à l'air ambiant, M_0 masse de l'échantillon anhydre.

La norme française (NF B 51-004 février 1942) préconise de mesurer la masse anhydre d'un échantillon après séchage à $103 \pm 2^\circ\text{C}$ jusqu'à obtention d'une masse constante.

I.2.2. L'eau dans le bois

Au sein du bois, trois formes d'eau peuvent être répertoriées :

- **L'eau de constitution** : c'est un constituant à part entière du bois. Elle se compose de groupements hydroxyles ($-\text{OH}$) libérés sous forme d'eau par réaction chimique, pyrolyse ou combustion.

- **L'eau liée** : elle est directement fixée aux polymères de structure par des forces intermoléculaires (mécanisme de sorption). La sorption peut aller de la physisorption (interactions électrostatiques entre les molécules d'eau et la surface du bois) à la chimisorption (liaisons hydrogènes entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène des molécules d'eau et des groupements hydroxyles des polysaccharides). Cette fraction d'eau est responsable des variations dimensionnelles du bois.

- **L'eau libre** : elle vient combler tous les pores du bois, en particulier le lumen. Elle est simplement retenue par capillarité et n'intervient pas dans les variations dimensionnelles du matériau.

A partir des définitions précédentes, il est possible de définir le **point de saturation des fibres (PSF)**. Il correspond au taux d'humidité nécessaire à la saturation de tous les sites d'adsorption. Le bois stocke le surplus d'eau sous forme d'eau libre et atteint alors un volume constant. Le taux d'humidité au point de saturation des fibres est variable en fonction de l'essence. Sa valeur oscille généralement entre 25 et 35%. Le PSF est identifié par caractérisation des variations dimensionnelles du bois en fonction de l'humidité. On définit la rétractabilité volumique du bois (caractéristique des variations dimensionnelles).

$$R(\%) = \frac{V_H - V_0}{V_0} \times 100$$

avec V_H volume de l'échantillon au taux d'humidité H , V_0 volume de l'échantillon anhydre.

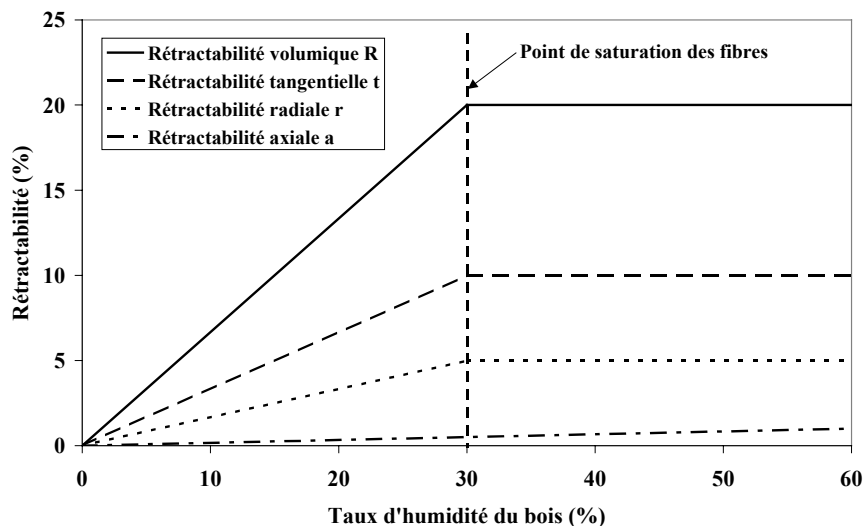


figure 8. Rétractabilité du bois en fonction du taux d'humidité

La rétractabilité évolue quasiment linéairement en fonction du taux d'humidité jusqu'à une valeur seuil égale au taux d'humidité du PSF.

On définit aussi le coefficient de rétractabilité du matériau α correspondant à la pente de la rétractabilité dans le domaine hygroscopique. Le matériau étant fortement anisotrope, il est facile d'envisager des variations dimensionnelles, donc des rétractabilités, différentes selon les trois axes du bois. On a en général :

$$\alpha_{\text{tangential}} > \alpha_{\text{radial}} \gg \alpha_{\text{axial}}$$

Les variations des dimensions d'un échantillon sont dues au fait qu'un film d'eau se forme sur les parois cellulaires. Ce phénomène entraîne leur gonflement. On conçoit alors aisément que la variation de dimension longitudinale est négligeable devant les variations transversales (tangentielle et radiale).

II. Le ciment

II.1. Définition

Le ciment est un liant hydraulique constitué de poudres minérales. Il réagit avec l'eau en donnant des hydrates stables qui lui confèrent une résistance mécanique. Les réactions d'hydratation du ciment conduisent à la formation d'une pâte durcissant progressivement à l'air ou dans l'eau.

II.2. Le ciment Portland

Le ciment Portland est constitué principalement de clinker. Ce dernier est obtenu par mélange de matières premières naturelles de composition chimique adéquate. La préparation du cru consiste à mélanger de manière homogène du calcaire (80%) et des minéraux riches en silice et alumine (20%) : l'argile ou le kaolin. Le cru est ensuite calciné à 1450°C pour former le clinker. Le clinker doit répondre à certains critères de composition chimique répertoriés dans le tableau 5.

Oxydes	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O, Na ₂ O	SO ₃
Teneurs limites (%)	60-69	18-24	4-8	1-8	<5	<2	<3

tableau 5. Composition en oxydes du clinker

Le clinker est mélangé avec environ 5% de gypse (CaSO₄·2H₂O) et d'éventuels minéraux complémentaires pour constituer le ciment.

Une notation abrégée est couramment employée dans l'industrie cimentière pour désigner les différents oxydes : C = CaO, S = SiO₂, A = Al₂O₃, F = Fe₂O₃, H = H₂O, \bar{S} = SO₃.

Les principaux constituants du clinker sont : l'alite (C₃S), la bélite (C₂S), l'aluminate tricalcique (C₃A) et l'aluminoferrite tétracalcique (C₄AF), ils représentent plus de 95% du ciment Portland.

Constituants	silicate tricalcique	silicate bicalcique	alumine tricalcique	aluminoferrite tétracalcique	gypse
Notation cimentière	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C \bar{S} H ₂
Teneur (%)	50-65	15-20	8-10	7-10	5

tableau 6. Composition chimique d'un ciment Portland

II.3. Mécanisme d'hydratation

La notion d'hydratation regroupe la totalité des réactions chimiques mises en jeu entre le ciment et l'eau. Le processus est initié dès qu'il y a contact entre les deux phases.

Les mécanismes fondamentaux de l'hydratation du ciment ont été élucidés dès la fin du 19^{ème} siècle par Henri LE CHATELIER (1887). Il a notamment décrit trois étapes relatives à la prise du ciment :

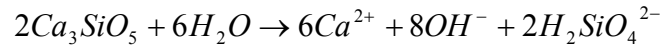
- La **dissolution** des constituants du ciment.
- La formation de **solutions sursaturées** par rapport aux différents hydrates.
- La **précipitation** et la **crystallisation** de ces hydrates dans les vides intergranulaires.

II.3.1. Hydratation des phases pures

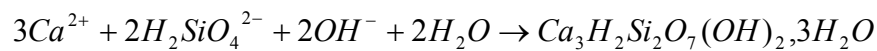
II.3.1.1. Hydratation des phases silicates

Plusieurs travaux ont porté sur l'hydratation du silicate tricalcique C₃S [ODLER 79], [CHEN 92],[GARRAULT-GAUFFINET 98]. Cette phase joue un rôle important sur la prise et le durcissement de la pâte de ciment. L'hydratation du C₃S est, en général, décrite en trois étapes :

La **période initiale** : dès le gâchage, le C_3S se dissout superficiellement en libérant des ions calcium Ca^{2+} , hydroxydes OH^- et silicates $H_2SiO_4^{2-}$:



La solution devient rapidement sursaturée par rapport au silicate de calcium hydraté noté **CSH** qui précipite selon la réaction :



Les CSH sont en réalité des composés non stœchiométriques, dont le rapport C/S est compris entre 1,5 et 1,8. Leur morphologie varie aussi en fonction des conditions de concentration et de pH de la solution. Durant cette étape, la teneur en ions silicates atteint un maximum très rapidement. C'est le moment où la vitesse de précipitation devient plus grande que la vitesse de dissolution du C_3S . La vitesse de dissolution décroît aux premiers instants du fait de l'élévation du pH causée par la libération d'ions hydroxydes en présence de calcium. Au cours de cette période, la dissolution du C_3S et la précipitation des CSH ont lieu simultanément. Quelles que soient les vitesses de ces deux réactions, les concentrations en hydroxyde de calcium et en silicates, suivent une courbe nommée par BARRET « chemin cinétique » [BARRET 86] [BARRET 88].

Le chemin cinétique se situe entre les courbes de solubilité des CSH et celle de la phase anhydre C_3S (figure 9). Le fait que le système tende toujours vers ce chemin cinétique résulte d'une auto-régulation de la vitesse d'hydratation. Cette régulation est due aux effets opposés de la composition chimique de la solution sur les vitesses de dissolution du C_3S et de précipitation des CSH.

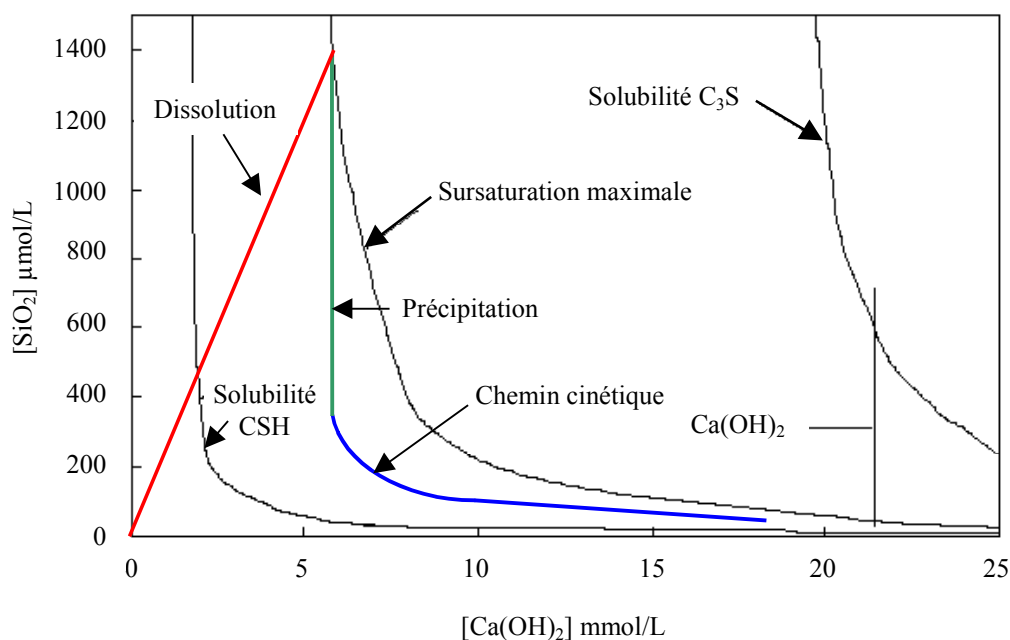


figure 9. Diagramme chaux-silice montrant l'évolution de la solution lors de l'hydratation

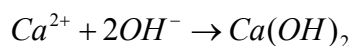
Au cours de cette phase, il y a compétition entre la germination des CSH et de la portlandite. Tant que la teneur en ions silicates de la solution reste élevée, la germination des CSH l'emporte.

La **période dite d'induction** : Au cours de cette étape, les réactions précédentes se poursuivent à des vitesses plus lentes du fait du pH élevé et de la forte concentration en ions calcium. La période d'induction est encore mal connue, cependant plusieurs hypothèses tentent d'en expliquer la cause et la fin.

- Les hydrates formés au cours de la phase initiale (en particulier les CSH) vont former une couche de très faible épaisseur à la surface des grains anhydres de C_3S . Cette membrane, pas forcément continue, va constituer une barrière de faible perméabilité. Les réactions d'hydratation sont alors limitées par la diffusion de l'eau vers les grains anhydres et des ions vers la solution interstitielle. La fin de cette période est atteinte lorsque cette couche est détruite ou rendue plus perméable par vieillissement ou transformation de phase [De JONG 67], [BROWN 85], [JENNINGS 86].

- Les germes de portlandite ne peuvent pas croître du fait de l'adsorption de silicates sur la surface. Cette période se termine lorsque le taux de sursaturation par rapport à la portlandite est suffisant pour contrer ces phénomènes [TADROS 76], [YOUNG 76] citant GREENING N.R.
- Les vitesses de réaction durant la période d'induction sont contrôlées par la germination et la croissance des CSH formés. Cette période s'achève lorsque la croissance commence [ODLER 79], [FIERENS 76], [GARRAULT-GAUFFINET 99].

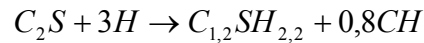
Durant cette période, la consommation d'eau reste faible donc la pâte reste fluide et maniable. La concentration en portlandite (notée **CH**) augmente, la solution devient sursaturée par rapport à cet hydrate et le pH atteint des valeurs de l'ordre de 12,8. La portlandite précipite alors en cristaux plats hexagonaux entre les grains de C_3S partiellement hydratés selon la réaction suivante :



Cette précipitation joue un rôle de « pompe à calcium » à la surface des grains en cours d'hydratation, ce qui provoque une accélération de leur dissolution. Ce moment constitue la fin de la période d'induction et se caractérise par une diminution de la concentration en ions calcium et hydroxydes.

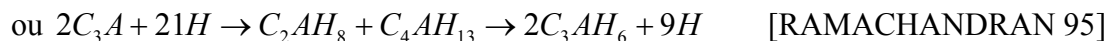
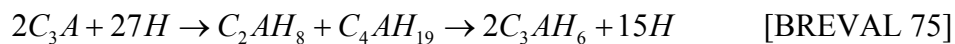
La phase de prise : Les réactions, précédemment ralenties, reprennent de la vitesse en générant une quantité importante d'hydrates et en consommant de l'eau. Le gel de silicate hydraté et les cristaux de portlandite formés s'enchevêtrent et remplissent les pores intergranulaires. La pâte acquiert de la consistance, le matériau se densifie et devient solide. La couche d'hydrate qui enrobe les grains de silicate anhydre atteint une épaisseur suffisante pour ralentir la diffusion des ions et de l'eau. Les réactions d'hydratation du C_3S se poursuivent à des vitesses de plus en plus réduites jusqu'à épuisement de l'eau dans les pores capillaires de la pâte durcie.

L'hydratation de la phase C_2S a été peu étudiée malgré son impact sur la résistance mécanique finale du ciment [TONG 91]. Les mécanismes et les produits d'hydratation du silicate dicalcique sont similaires à ceux détaillés précédemment pour le C_3S . En revanche, son hydratation est généralement plus lente et la teneur en portlandite plus faible. L'hydratation du silicate dicalcique peut être représentée par l'équation suivante :



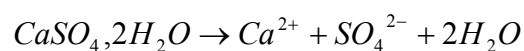
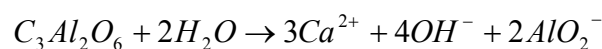
II.3.1.2. Hydratation des phases aluminates

L'aluminate tricalcique est une phase extrêmement réactive en présence d'eau. Le C_3A est responsable du phénomène de « prise éclair » qui conduit à la formation d'aluminates hydratés. L'hydratation du C_3A est représentée par les équations bilans suivantes :

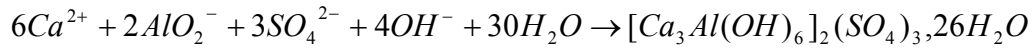


Les phases C_2AH_8 , C_4AH_{19} et C_4AH_{13} sont des hydrates hexagonaux thermodynamiquement instables qui évoluent en hydrates cubiques (C_3AH_6).

Afin d'éviter ce phénomène de prise rapide, dans un ciment Portland, l'hydratation du C_3A est contrôlée par l'addition d'environ 5% de sulfate de calcium $CaSO_4 \cdot xH_2O$ ($0 < x \leq 2$). Le C_3A va réagir avec le gypse pour former différents intermédiaires relativement stables : le TriSulfoAluminate de calcium (TSA) ou ettringite et le MonoSulfoAluminate de calcium (MSA). Le C_3A et le gypse sont rapidement dissous pendant la gâchée.

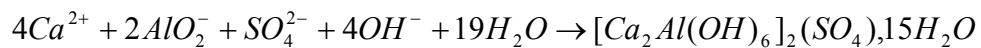


La solution est rapidement saturée par rapport aux hydrates, les ions se combinent en formant l'ettringite selon la réaction suivante :



soit la réaction globale $C_3A + 3\bar{C}\bar{S}, H_{32} + 26H \rightarrow C_3A, 3\bar{C}\bar{S}, H_{32}$ (TSA)

La formation d'ettringite consomme 3 moles de sulfate de calcium par mole de C_3A . La teneur en C_3A est en général supérieure à cette proportion stœchiométrique. Il en résulte, après plusieurs heures, un épuisement du gypse. La solution s'appauvrit en ions sulfates et devient sous saturée par rapport à l'ettringite. Cette dernière va alors se dissoudre et libérer des ions sulfates pour former avec le C_3A excédentaire le monosulfoaluminate de calcium selon l'équation bilan :



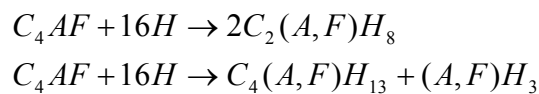
soit $2C_3A + C_3A, 3\bar{C}\bar{S}, H_{32} + 13H \rightarrow 3(C_3A, \bar{C}\bar{S}, H_{15})$

La consommation de 2 moles de C_3A par mole d'ettringite entraîne une dissolution rapide de l'aluminate anhydre et alimente la solution en ions aluminates. Au cours de cette période de l'hydratation de C_3A , il y a une compétition de germination-croissance entre l'ettringite et le monosulfoaluminate en fonction des gradients de concentrations en aluminates et sulfates au voisinage des grains de C_3A .

Suite à ces réactions, le C_3A excédentaire va réagir avec les aluminates sulfatés pour former des hydrates de moins en moins riches en sulfate.

La phase ferritique (C_4AF) constitue environ 8 à 13% d'un ciment Portland. Cette phase est en réalité une solution solide dont la composition répond à la formule $C_2(A_x, F_{1-x})$ pour x compris entre 0 et 0,7 [RAMACHANDRAN 95].

La phase C_4AF adopte le même mécanisme d'hydratation que la phase C_3A . Les réactions sont cependant plus lentes. En présence d'eau, le C_4AF réagit de la manière suivante (avec $(A,F) = (A_x, F_{1-x})$) :



D'une manière analogue au C_3A , il y a formation d'hydrates hexagonaux ($C_2(A,F)H_8$ et $C_4(A,F)H_{13}$) puis d'une phase thermodynamiquement stable $C_3(A,F)H_6$. En présence de gypse, l'hydratation du C_4AF est plus efficacement retardée que celle du C_3A . Il y a formation d'intermédiaires analogues à l'ettringite (Aft) et au monosulfoaluminate (Afm) [FUKUHARA 81].

II.3.2. Hydratation et prise du ciment

Cette partie s'inspire de travaux antérieurs [JOLICOEUR 98].

La réaction d'hydratation du ciment Portland va combiner les réactions d'hydratation des principaux constituants du clinker. D'une manière générale, la réactivité, avec l'eau, des différentes phases minérales d'un ciment respecte l'ordre suivant : $C_3A > C_3S > C_2S \approx C_4AF$.

L'hydratation du ciment va alors présenter les mêmes étapes que les deux phases les plus réactives (C_3A et C_3S). Elles sont, cependant, plus complexes du fait des interactions chimiques et thermiques qui se produisent entre les différentes phases au cours du processus d'hydratation [NONAT 03].

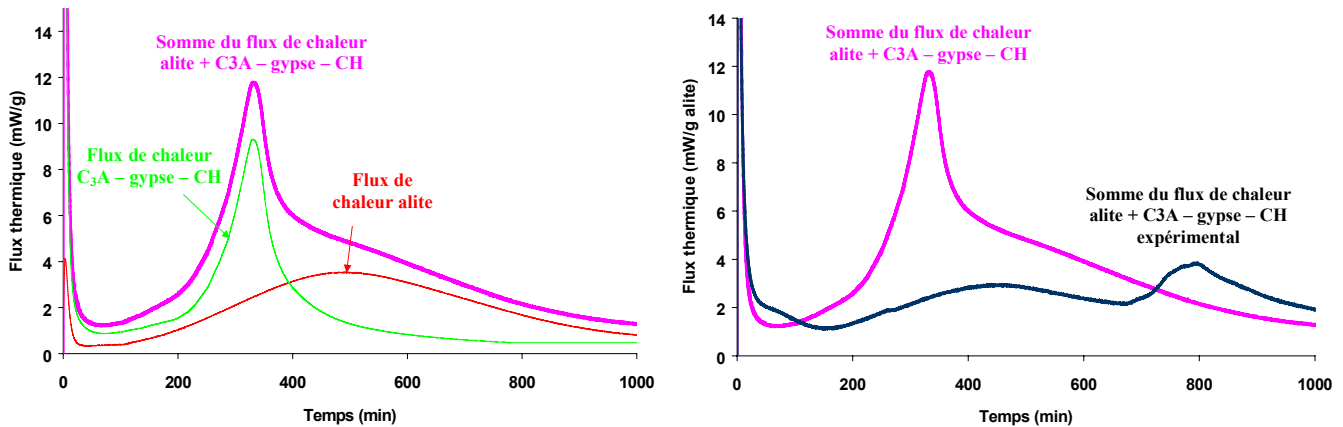


figure 10. Illustration des interactions entre les phases constituant le ciment au cours de l'hydratation [NONAT 03]

Dans les premiers instants après la gâchée (0-15min), les éléments les plus solubles (Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) sont dissous dans la phase aqueuse. Simultanément, les phases les plus réactives (C_3A et C_3S) libèrent des ions calcium, hydroxydes, silicates, aluminates.

Du fait que les silicates et les aluminates sont fortement solubles en milieu alcalin, leurs concentrations vont augmenter avec le pH de la solution tout en restant nettement inférieures à celles des alcalins, calcium, hydroxydes et sulfates.

Suite à cette étape de dissolution des espèces, la formation des hydrates va être gouvernée par un processus de germination. Ce dernier peut se produire de manière homogène à partir de la solution ou de manière hétérogène à l'interface solide-solution. Le temps nécessaire à l'obtention d'un germe de taille critique va dépendre des fluctuations locales des concentrations des espèces et des vitesses de précipitation-dissolution des hydrates.

Ensuite, la croissance des hydrates intervient et sa vitesse est gouvernée par les concentrations des espèces au voisinage des sites réactionnels. A ce stade de l'hydratation, les principaux hydrates formés sont les CSH et l'ettringite.

De manière analogue aux phases pures, le système possède une période d'induction pendant laquelle se forme une faible quantité d'hydrates (ettringite et CSH). Le système présente ensuite une période d'accélération de l'hydratation provoquée par la précipitation de la portlandite. Les hydrates formés sont alors : la portlandite, les CSH et l'ettringite.

Lorsque la totalité du gypse est consommée, l'ettringite va se dissoudre pour libérer des ions sulfates qui vont réagir avec l'excès de C_3A et former le monosulfoaluminate.

Au cours de l'hydratation du ciment, la pâte se rigidifie puis se durcit. Cependant, la prise du ciment n'est pas uniquement liée à la quantité d'hydrates formée. La structuration et la prise peuvent être caractérisées par deux processus fondamentaux : la **coagulation** et la **rigidification** [JIANG 95]. La **coagulation** correspond à la formation de contacts entre particules par interactions réversibles. Ce phénomène est principalement déterminé par la concentration en ions calcium présente en solution interstitielle. Une valeur minimale est nécessaire pour que la coagulation ait lieu [JIANG 96]. La **rigidification** des particules coagulées, phénomène irréversible, est assurée par la formation d'hydrates au niveau de la zone de contact. A ce stade, la rigidité de la pâte est proportionnelle à la quantité d'hydrates précipitée.

III. Les bétons de bois

Les bétons de bois sont définis soit par leurs constituants soit par leurs procédés de fabrication. Le terme « béton de bois » correspond à un matériau composite à matrice cimentaire, éventuellement adjuvantée, et à charge végétale de forme granulaire. Des charges minérales peuvent aussi entrer dans la composition du béton de bois. Il s'agit donc de béton dans lequel les granulats minéraux ont été partiellement ou totalement remplacés par des granulats végétaux.

Les bétons de bois, en tant que matériau, présentent des atouts non négligeables :

- La facilité d'usinage favorisant les techniques de montage à sec.
- La légèreté (suivant la charge de granulats).
- La clouabilité et la vissabilité.
- L'isolation thermique associée à des propriétés mécaniques satisfaisantes.
- L'absorption acoustique [BURD 84].

Un intérêt supplémentaire est de valoriser des matériaux cellulosiques de rebut (chutes, copeaux, ...) issus de l'industrie papetière et des scieries...

Diverses difficultés subsistent au développement de cette filière. Nous pouvons citer d'une part l'incompatibilité chimique entre le bois et le ciment et d'autre part la fissuration du matériau par des phénomènes de gonflement-retrait de la fibre associés aux variations d'humidité relative de l'atmosphère environnante.

Pour répondre à cette problématique, un certain nombre de traitements de la fibre a déjà été mis au point. Ils ont pour objectif de réduire les transferts d'eau avec le milieu extérieur et de stabiliser la fibre dimensionnellement.

III.1. Traitements de la fibre végétale

Afin de stabiliser la fibre végétale, trois classes de traitements peuvent être répertoriées dans la bibliographie : physiques, chimiques et thermiques.

Détaillons ces trois procédés de stabilisation.

III.1.1. Traitements physiques

Les traitements existants agissent de deux manières distinctes : soit le gonflement préalable du bois, soit l'enrobage de la fibre.

Le gonflement consiste à imprégner le bois et de faire gonfler de manière volontaire la fibre. La composition chimique reste alors inchangée. Il s'agit d'un simple remplissage des pores cellulaires par la technique d'imprégnation vide-pression. Cette méthode implique cependant des particules végétales de faible taille afin de traiter à cœur le matériau. L'avantage est de limiter les transferts d'eau avec le milieu extérieur et de diminuer les migrations de substances inhibitrices vers le ciment.

- Les produits les plus couramment utilisés sont les huiles, les paraffines et les résines. Dès 1974, BROKER *et al.* ont montré que le polyéthylène glycol (PEG) permet de diminuer le retrait d'un facteur 10 avec des résistances mécaniques inchangées [BROKER 74]. Des échantillons traités avec 15 à 20% de PEG présentent un retrait définitif de 0,1% à 56 jours.
- La société COBOR a breveté un procédé de traitement d'un granulat de bois par de la chaux vive (brevet N° WO 0160759). De l'oxyde de calcium anhydre en poudre est incorporé dans le granulat de bois pour combler les pores du matériau. L'hydratation, fortement exothermique, de la chaux vive, entraîne une réduction du taux d'humidité. Après passage de la chaux vive à la chaux éteinte, on observe un renforcement de la fibre par resserrement des pores.

A propos de l'enrobage superficielle de la fibre de bois, des études ont montré le caractère isolant des résines et des paraffines [YOUNGQUIST 86].

La tendance actuelle est à la minéralisation des matières cellulosiques. Cette méthode consiste à imprégner à sec les granulats de bois d'une solution minérale en vue de créer une barrière interdisant, au moins temporairement, les échanges physico-chimiques du bois avec le milieu extérieur. La solution peut contenir du chlorure de calcium, de la pâte de chaux avec du silicate de soude ou du ciment (brevets EP 0926104, EP 0517577 et FR 2772745). L'avantage de cette technique serait triple : elle diminuerait la capacité d'absorption d'eau et l'hygroscopie du bois, elle augmenterait la dureté du granulat et jouerait un rôle d'ignifugeant.

- Le procédé DURISOL date des années 60 et consiste à imprégner le bois avec un liquide à base de silicate de soude, avant mélange avec le ciment. Le silicate de soude réagit ensuite avec la chaux libre présente dans le ciment. Un tel procédé est efficace pour des bois ayant des granulométries prédéterminées.

- Le procédé SILWOOD utilise de la micro-silice issue de la fabrication du silicium (brevet N° EU 0517577). Les pores du bois (30 à 50 μ m) sont obstrués par de la micro-silice de 0,1 à 1 μ m, ce qui permet de ralentir l'effet d'absorption du bois. La micro-silice se combine très rapidement avec la chaux libre présente dans le ciment et améliore la prise hydraulique en assurant une liaison mécanique supplémentaire entre le ciment et le bois. La mise en œuvre de ce procédé est néanmoins limitée par le coût élevé de la micro-silice.

III.1.2. Traitements chimiques

Les traitements chimiques ont certainement été les plus étudiés dans le monde. L'objectif de ce type de traitement est de remplacer les groupements hydroxyles, fortement hydrophiles et responsables du gonflement du bois, par des groupements hydrophobes.

Divers produits ont été utilisés dont l'oxyde de butylène qui permet de réduire le gonflement des panneaux de particules de bois de 50% et l'absorption d'eau de 25% [ROWELL 86]. L'anhydride acétique réduit ces 2 caractéristiques respectivement de 85% et 50%.

D'autres essais réalisés par GUEVARA *et al.* sur du bois, avec des oxydes de butylène et de propylène, ont montré que le gonflement et l'absorption d'eau sont nettement diminués [GUEVARA 84].

D'autres moyens ont été mis en œuvre pour bloquer les groupes O-H du bois, en particulier l'acétylation. ROWEL *et al.*, YOUNGQUIST *et al.* ont réalisé un certain nombre de recherches sur la stabilisation de panneaux de fibres de peuplier par cette technique [ROWELL 86], [ROWELL 91], [ROWEL 95], [YOUNGQUIST 86]. Ils ont montré que l'emploi d'anhydride acétique peut réduire le gonflement et l'absorption d'eau de 40 à 80%. D'autres produits peuvent également être cités : les formaldéhydes, les acrylonitriles, les époxy.

III.1.3. Traitements thermiques

La torréfaction consiste à chauffer le bois, sous atmosphère inerte, jusqu'à 280°C et de le maintenir suffisamment longtemps pour que sa structure chimique soit modifiée. Ce procédé a été développé par l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne. La combustion du bois est évitée par l'utilisation d'un gaz inerte. L'obtention de ce produit s'effectue en 2 étapes. Le départ d'eau a lieu pendant la phase de séchage jusqu'à des températures de 160°C. A près cette température et jusqu'à 280°C, le bois perd du dioxyde de carbone et de l'acide acétique. Ces composés sont issus de la dégradation des hémicelluloses du bois, constituants les plus sensibles thermiquement. Cette technique a été particulièrement étudiée par BOURGOIS *et al.*. Le bois torréfié se caractérise par des humidités beaucoup plus faibles que celles du bois dont il est issu. En atmosphère saturée, un bois se stabilise entre 25 et 30% d'humidité, alors qu'un bois torréfié se stabilise vers 3% [BOURGOIS 88], [BOURGOIS 89]. A ces températures, les propriétés mécaniques du bois sont fortement abaissées.

Le procédé a alors été adapté. Il consiste à traiter thermiquement du bois sous atmosphère inerte à des températures inférieures à 280°C. La durée du traitement permet l'obtention des propriétés souhaitées. Il présente l'avantage de moins dégrader le bois et permet de conserver au maximum ses propriétés mécaniques. Par cette méthode, il est possible d'atteindre des valeurs d'ASE supérieures à 30% [AVAT 93], [WEILAND 00].

- La société AGRESTA a mis au point un procédé regroupant deux types de traitements : thermique et minéralisation. Leur procédé s'effectue en deux étapes successives. Des copeaux d'épicéa d'environ 20mm subissent un traitement thermique afin de retirer toute l'eau libre et une partie de l'eau adsorbée contenue dans le bois. En sortie de four, les granulats secs sont ensuite aspergés par une solution alcaline contenant du silicate de soude et du chlorure de calcium.

Enfin, l'autohydrolyse du bois peut être une alternative à la stabilisation de la fibre végétale. Elle consiste à traiter le bois à chaud (160°C) sous pression. Deux procédés peuvent être cités comme exemple : le procédé allemand FWD (Feuchte Wärme Druck) et le procédé finlandais VTT (Vapor Thermal Treatment). Dans les 2 cas, le vecteur thermique est de la vapeur d'eau chauffée sous pression et le but est l'amélioration de la stabilité dimensionnelle du bois.

III.2. Influence du bois sur la prise d'un ciment

Dans les années 60, on signale un allongement notable du temps de prise des ciments lors de leurs associations avec du bois [WEATHERWAX 67], [BIBLIS 68]. Il a été parfois observé une inhibition totale de la prise, les mélanges restant indéfiniment à l'état pâteux. La détermination des facteurs influençant l'hydratation se pose donc depuis plus de quarante ans.

Un grand nombre d'études comparatives ont été réalisées sur différentes essences de bois afin de déterminer leur aptitude à être utilisées dans les composites bois-ciment. Nous pouvons citer parmi celles-ci, les recherches de WEI *et al.*, de MOSLEMI *et al.* sur des essences américaines et de ALBERTO *et al.* sur des essences du Mozambique [WEI 00], [MOSLEMI 84], [ALBERTO 01]. Tous les travaux effectués dans ce domaine montrent des différences de compatibilité entre les espèces, et elles démontrent également la difficulté des problèmes. Les explications apportées sont souvent complexes et parfois contradictoires.

L'étude de la compatibilité du bois avec le ciment est difficile du fait de l'hétérogénéité des végétaux. Afin de simplifier les études, la méthode consistant à suivre l'influence, sur l'hydratation du ciment, de chaque substance séparément est souvent utilisée.

La synthèse bibliographique permet de signaler un certain nombre de composés présentant un effet inhibiteur sur la prise du ciment. Nous pouvons citer les extractibles (sucres libres, les tanins) et les hémicelluloses.

A la fin des années 60, BIBLIS *et al.* observent des diminutions des temps de prises du ciment entre un bois de cœur et d'aubier d'une part et entre un bois sain et dégradé par des champignons d'autre part. D'après ces auteurs, la composition chimique et la teneur en sucres libres dans les extractibles serait responsable de l'augmentation du temps de prise [BIBLIS 68], [MILLER 91]. En effet, le bois de cœur possède un taux de sucres libres supérieur à l'aubier. FARGETTE a confirmé cette observation en hydratant du ciment avec des extractibles du hêtre mais a obtenu des résultats opposés avec le pin Sylvestre [FARGETTE 95]. Quelle que soit l'essence, il a montré que les extractibles de l'écorce possèdent un fort pouvoir retardateur. La même explication a été apportée à la différence de comportement d'un bois sain et dégradé par des champignons.

En conséquence, l'état phytosanitaire du bois est un paramètre pouvant influencer sur les temps de prise. Cependant, WEATHERWAX *et al.*, avaient présenté des résultats opposés [WEATHERWAX 67]. Ils mesuraient une augmentation du temps de prise avec la même essence que BIBLIS (« southern pine »), dégradée par des organismes xylophages.

Un certain nombre d'auteurs ont montré que la période d'abattage peut jouer un rôle sur la prise du ciment. Par exemple, les temps de prise du ciment hydraté en présence d'aubier de « southern pine » coupé au printemps sont supérieurs à ceux observés avec le même bois coupé en hiver [BIBLIS 68]. Cette augmentation du retard de prise est attribuée aux sucres présents en plus grande quantité dans la sève de printemps. WEATHERWAX *et al.* avaient fait la même observation quelques années auparavant [WEATHERWAX 64]. FISCHER *et al.*, en étudiant des feuillus, déterminent que la teneur en sucres libres dans le bois est à son maximum au mois d'avril [FISCHER 74]. READING signale en 1985 que la teneur en amidon dans la sève du « Western larch » est plus importante au printemps [READING 85]. Cela suggère que la période d'abattage affecte la nature et la teneur en extractibles.

Les résineux sont généralement plus compatibles que les feuillus. La teneur en hémicelluloses, supérieure dans les feuillus, pourrait expliquer le phénomène.

MOSLEMI *et al.* définissent un indice d'inhibition du bois sur l'hydratation du ciment par suivi de la température de la pâte au cours du temps [MOSLEMI 84]. Ils appliquent cette méthode à une série de 12 espèces de feuillus. Ils observent une diminution du maximum de température atteint au cours de l'hydratation du ciment et une augmentation du temps nécessaire pour accéder à ce maximum (t_{\max}). Par simple lavage à l'eau chaude du bois, ils réduisent le t_{\max} , la période d'induction et augmente la compatibilité des bois avec le ciment. Ils expliquent ces phénomènes par la solubilisation des sucres dans l'eau. Plus récemment, ALBERTO *et al.* ont étudié la compatibilité d'essences du Mozambique avec du ciment [ALBERTO 00]. Un lavage à l'eau froide permet une amélioration de la compatibilité du bois. Un lavage à l'eau chaude ou avec une solution de soude à 10g/L, accroît davantage cette compatibilité mais augmente le coût. Les chromatographies haute performance et en couche mince ont révélé la présence de sucres (glucose, fructose, saccharose...) dans les extraits aqueux [ALBERTO 01].

Dès 1986, SIMATUPANG *et al.*, en étudiant la dégradation du glucose, de la cellobiose et du bois au contact d'une pâte de ciment Portland, approfondissent les mécanismes d'interaction [SIMATUPANG 86], [SIMATUPANG 88].

L'augmentation du temps de prise du ciment est attribuée à une solubilisation partielle des hémicelluloses au cours de l'interaction entre la pâte et le bois. D'après READING, les alcalins, issus de la dissolution du ciment, peuvent attaquer les hémicelluloses et les convertir en oligosaccharides solubles qui inhiberaient le durcissement du ciment [READING 85]. Cette hypothèse a été initiée par FISCHER *et al.* qui affirment que les substances nuisibles à la prise du ciment sont les carbohydrates solubles obtenus par diffusion des sucres du bois vers le milieu cimentaire et leur dégradation en acides sacchariniques [FISCHER 74].

Les composants phénoliques, tels que les tanins, ont aussi la capacité d'inhiber les réactions d'hydratation du ciment. MILLER a montré au cours de son doctorat, que les ellagitanins ont peu d'impact sur l'hydratation du ciment [MILLER 88]. En revanche, les gallotanins et les tanins condensés présentent un fort potentiel d'inhibition de l'hydratation du ciment. MILLER *et al.* identifient le dihydrate de quercetin comme ayant un fort pouvoir retardateur sur l'hydratation du ciment [MILLER 91].

En conséquence, l'essence, la nature du bois (cœur ou aubier), les conditions de coupe et de stockage sont des paramètres importants, pouvant influencer sur la prise du ciment.

IV. Conclusion

La plupart des travaux, effectués dans le domaine des bétons de bois, ont porté sur le retard de prise du ciment provoqué par la fibre végétale. Les explications apportées sont souvent complexes et parfois contradictoires. Il est alors nécessaire d'approfondir les mécanismes intervenants lors de l'hydratation du ciment au contact du bois. Au cours de l'hydratation du ciment, des phénomènes physico-chimiques se produisent au niveau de l'interface fibre-matrice. L'hydratation des constituants du ciment et la formation des hydrates en sont certainement modifiées. La littérature est vague à ce sujet, malgré des conséquences sur la maîtrise du procédé de fabrication. Ce travail va alors porter sur la chimie de l'hydratation du ciment et sur ses modifications engendrées par le bois. Nous étudierons la formation des hydrates et déterminerons l'origine des perturbations.

Chapitre II : Matériels et méthodes

Ce chapitre sera consacré à la présentation des techniques, permettant le suivi de l'hydratation d'un ciment, utilisées au cours de ce travail : calorimétrie isotherme, diffraction des rayons X, analyse thermique (TG-DSC), conductimétrie et spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Les analyses conduites sur le bois sont effectuées à l'aide de l'IRTF et de la chromatographie en phase gazeuse couplée avec un pyrolyseur et un spectromètre de masse (Py-CPG-SM). La CPG-SM et la chromatographie ionique sont utilisées pour le dosage des produits de dégradation du bois par le milieu alcalin. Le dosage des sucres se fera par HPLC.

I. Suivi de l'hydratation en milieu dilué

I.1. Mesure conductimétrique

Lors de l'hydratation du ciment, les concentrations ioniques évoluent. Ce phénomène entraîne une variation de la conductance électrique G de la solution. La conductance d'un objet est directement proportionnelle à sa surface S et inversement proportionnelle à sa longueur l :

$$G = \lambda \frac{S}{l}$$

G : conductance en siemens (S), λ : Conductivité ($S \cdot cm^{-1}$), S : surface (cm^2), l : longueur (cm).

La conductivité λ d'une solution donnée dépend de la concentration, de la mobilité des ions présents et de la température. En solution diluée, la conductivité est la somme des conductivités individuelles de chaque ion multipliées par leur concentration (loi de Kohlrausch).

$$\lambda = \frac{\sum \lambda_i^0 C_i}{1000} \quad \text{loi de Kohlrausch}$$

λ : conductivité mesurée ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), λ_i^0 : conductivité ionique équivalente ($\text{Scm}^2/\text{équivalent}$) et C_i : concentration de l'ion i (équivalent/L)

Anions	λ_i^0	Cations	λ_i^0
OH ⁻	198	H ⁺	350
Cl ⁻	76	Na ⁺	50
SO ₄ ²⁻	80	K ⁺	74
CH ₃ COO ⁻	41	Ca ²⁺	60
HCOO ⁻	55		

tableau 7. Valeurs des conductivités équivalentes de quelques ions à 25°C ($\text{Scm}^2/\text{équivalent}$)

Une cellule à double enveloppe constituée de deux électrodes circulaires en inox est reliée à un conductimètre Tacussel CD 810 (figure 11). La cellule est thermostatée à 25°C et la suspension est maintenue sous agitation magnétique continue. La cellule est étalonnée à l'aide d'une solution de KCl à 0,1mol/L ($\lambda = 12,88\text{mS/cm}$). De plus, une électrode de pH, préalablement étalonnée (pH = 10,012 et 12,45) est introduite dans la cellule et reliée à un pH-mètre. Ce système permet de suivre et d'enregistrer en fonction du temps l'évolution de la conductivité et du pH de la suspension de ciment. La concentration en ions hydroxydes de la suspension est calculée à partir de la mesure du pH selon l'expression :

$$[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}-14}.$$

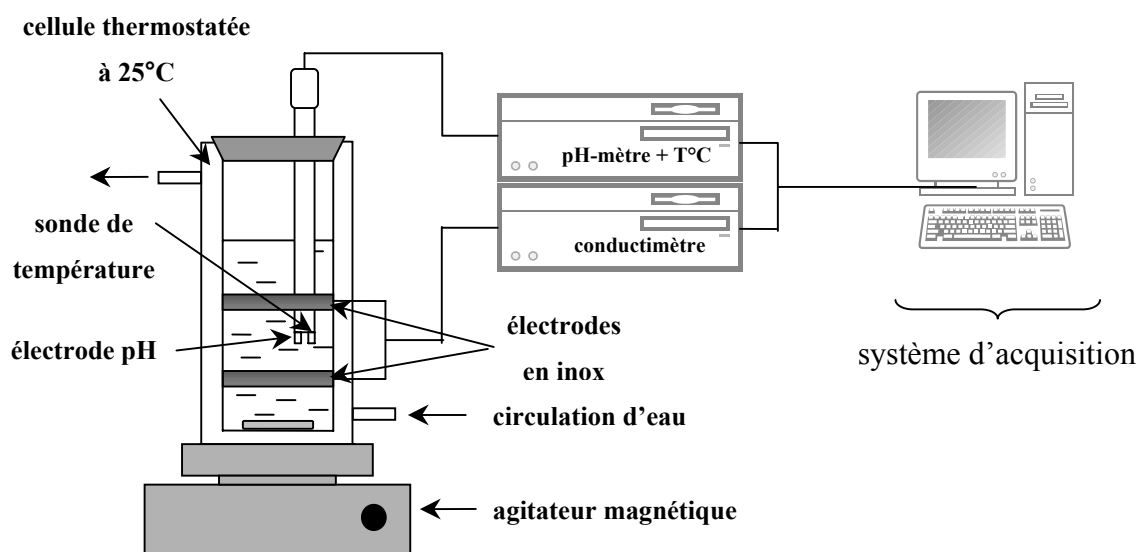


figure 11. Schéma d'une cellule de conductimétrie

Le liquide d'hydratation (100mL) préparé à l'aide d'une fiole jaugée est introduit dans la cellule. Une fois la température stable (25°C), l'acquisition est engagée puis 5g de ciment sont insérés à $t = 2$ minutes (rapport massique eau/ciment = 20). Nous travaillons en milieu dilué, loin des conditions normales de gâchée, ceci permet, toutefois, d'exacerber les phénomènes observés. Le cas échéant, une certaine quantité de bois est introduite à $t = 1,5$ minutes ($0,2 < \text{rapport massique bois/ciment} < 0,7$).

Cette technique a été utilisée par de nombreux auteurs [TAMAS 82], [TAMAS 87], [COMPARET 97], [MAXIMILIEN 97]. Selon COMPARET, l'évolution de la conductivité de la suspension de ciment peut être décomposée en différentes étapes (figure 12).

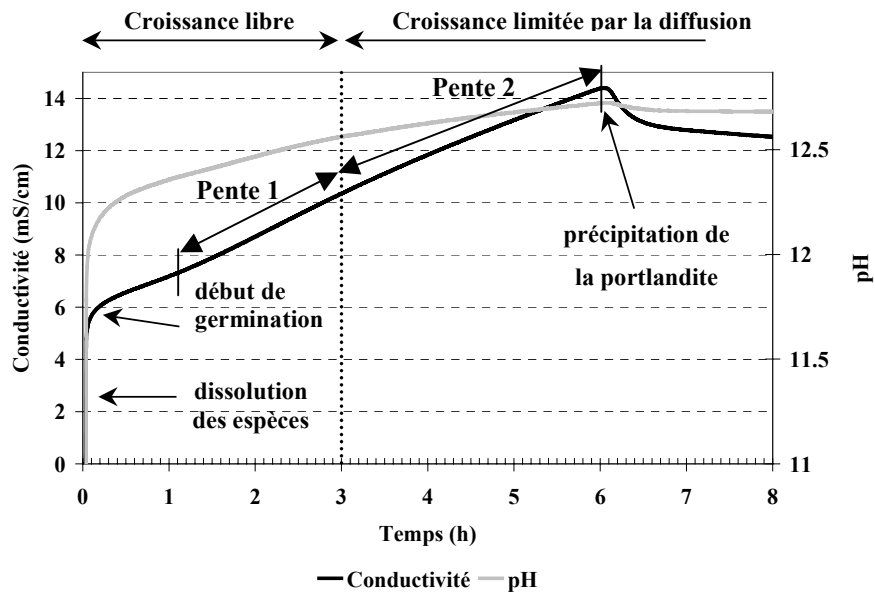


figure 12. Identification des différentes parties des courbes conductimétriques et pH lors de l'hydratation d'un ciment [COMPARET 97]

Tout d'abord, on observe une augmentation instantanée de la conductivité qui correspond à l'étape de dissolution des constituants du ciment. La seconde étape intervient lorsque la courbe de conductivité s'incurve. Elle représente la germination des premiers hydrates (CSH et ettringite). Les CSH vont apparaître de manière ponctuelle à la surface des grains. A partir de ce moment, la conductivité augmente très lentement puis s'accélère.

Ce phénomène est dû à la croissance libre des hydrates qui n'est limitée que par le nombre de germes ayant précipité. Lorsque la totalité de la surface des grains est recouverte, la cinétique d'hydratation devient régie par la diffusion des espèces à travers la couche d'hydrates. Lorsque la sursaturation par rapport à la portlandite est atteinte, la portlandite précipite et la conductivité chute. Une compétition entre la dissolution des grains anhydres et la précipitation des hydrates entraîne une diminution progressive de la conductivité.

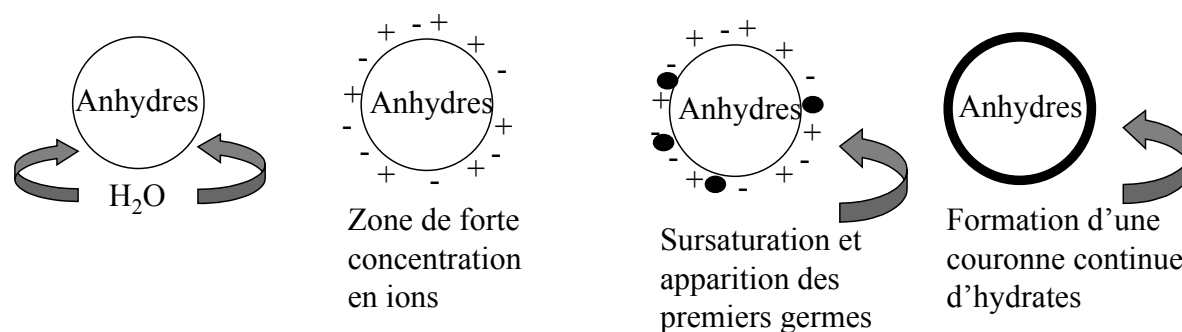


figure 13. Schéma de l'hydratation en milieu dilué

A partir des courbes de conductivité, différents paramètres seront étudiés :

- le temps nécessaire pour atteindre la précipitation de la portlandite correspondant au maximum de la courbe conductimétrique.
- la croissance cristalline des hydrates représentée par la valeur de la pente dans la partie linéaire de la courbe. Les pentes 1et 2 représentent respectivement la croissance libre des hydrates et la croissance limitée par la diffusion des espèces à travers la couche d'hydrate.

1.2. Chromatographie ionique

La mesure de conductivité est représentative d'un comportement global de l'hydratation. La chromatographie ionique permet de suivre l'évolution des différentes espèces ioniques présentes en solution et donc d'approcher les mécanismes d'action du bois. Cette technique permet de mesurer les concentrations des anions (sulfates, acétates, formates), des cations (calcium, sodium, potassium) et des silicates.

L'appareil utilisé est constitué d'une pompe DIONEX GP 50, d'une colonne séparatrice spécifique à chaque type d'ions et d'un détecteur conductimétrique DIONEX CD 20 ou UV-Visible DIONEX AD 25. Les conditions d'analyse sont présentées dans le tableau 8.

Ions	Eluant	Colonne	Débit (mL/min)	Mode	Détection	Réactif post-colonne
Ca ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺	Acide métasulfonique (HMSA) 20mM	CS12A	1	isocratique	Conductimétrique	–
SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , HCOO ⁻	Soude	AS11HC	1,5	Gradient	Conductimétrique	–
Si	Soude (10mM) + Acide borique (10mM)	AS4A	1	isocratique	Spectrométrique (410nm)	Molybdate de Sodium (20mM) Acide Nitrique (0,2M) Dodécyle sulfate de sodium (5mM)

Gradient pour analyse des anions	Temps (min)	H ₂ O	Soude (5mM)	Soude (100mM)	
	0 → 8	80%	20%		injection
	8 → 18	85%		15%	analyse
	18 → 25	74,5%		25,5%	
	25 → 31	80%	20%		Stabilisation

tableau 8. Conditions d'analyse en chromatographie ionique

Dans le même temps, le suivi de l'hydratation du ciment est effectué par conductimétrie et pH-métrie. Les mesures sont réalisées dans une cellule d'1L, thermostatée à 25°C et agitée à l'aide d'un barreau aimanté, dans laquelle plonge les électrodes.

Les conditions expérimentales (rapports eau/ciment et bois /ciment) sont les mêmes que celles appliquées pour la conductimétrie. A différentes échéances, 10mL de suspension de ciment sont prélevés puis filtrés à 1µm. Le filtrat obtenu est alors divisé en trois et préparé pour l'analyse (figure 14).

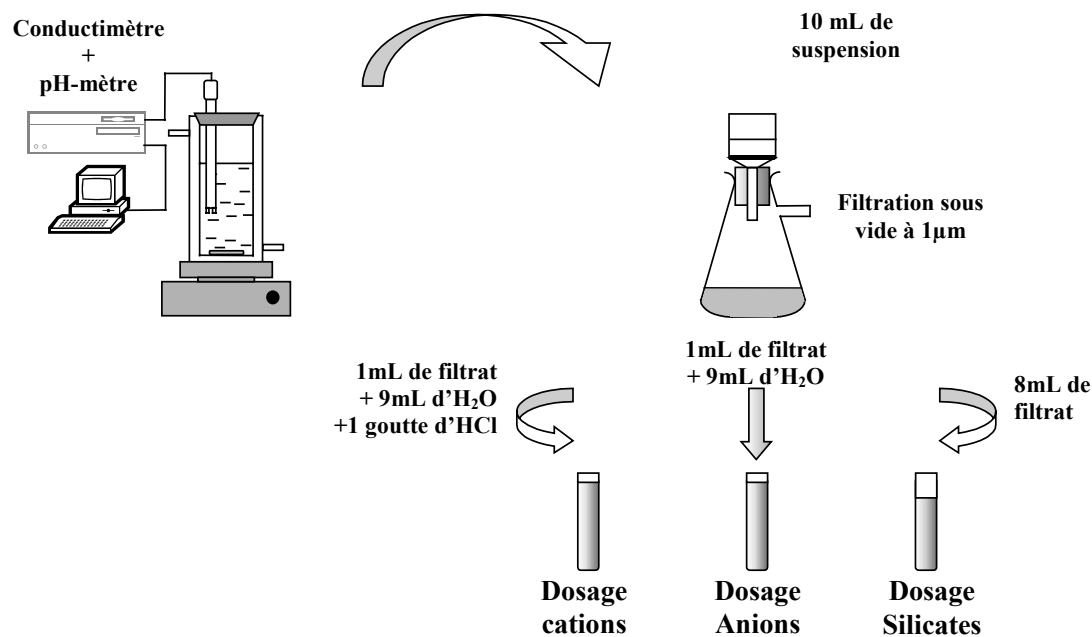


figure 14. Méthode de préparation des échantillons

II. Suivi de l'hydratation en milieu concentré

II.1. Microcalorimètre isotherme

II.1.1. Appareillage

Il s'agit d'un calorimètre différentiel de type Calvet, SETARAM C 80, constitué de fluxmètres semi-conducteurs. L'écran thermorégulé permet de travailler de manière isotherme (25°C). Cette technique permet de suivre la chaleur dégagée au cours de l'hydratation du ciment. Le dispositif initial a été modifié pour limiter le déséquilibre thermique lors de l'introduction de l'échantillon. Toutes les pièces en contact avec les fluxmètres et servant à l'étanchéité sont maintenues et fixées dans le calorimètre. Seule la cellule échantillon est introduite au fond du calorimètre à l'aide d'une tige en Téflon (figure 15).

La période d'induction du ciment en cours d'hydratation va permettre le retour à l'équilibre du calorimètre. Le mélange externe est une méthode couramment utilisée pour améliorer la reproductibilité [RAMACHANDRAN 92], [SAUVAT 99], [ALBERTO 00]. Dans ces conditions, le pic de mouillage n'est pas exploitable.

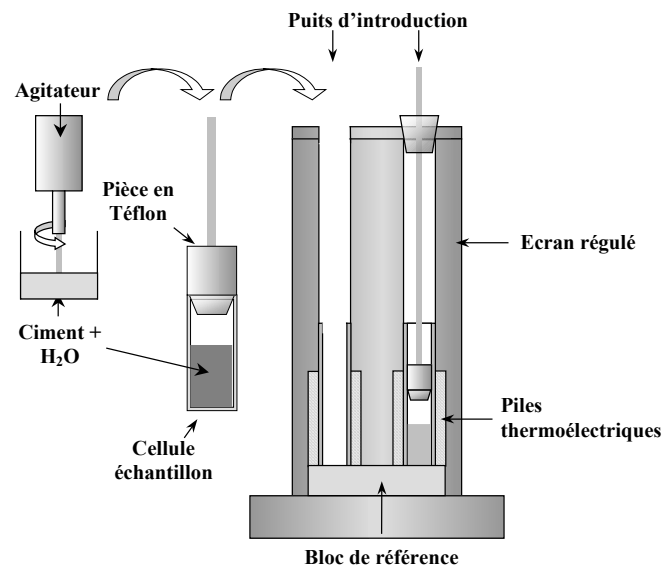


figure 15. Schéma du calorimètre et de la préparation de l'échantillon

II.1.2. Préparation de l'échantillon

L'échantillon est obtenu par gâchage de 50g de ciment avec 20mL d'eau (rapport $e/c=0,4$), et de poudre de bois si nécessaire ($0,02 < b/c < 0,075$), puis malaxage à 250 tours/min pendant 1 minute et à 400 tours/min pendant 4 minutes. Une partie de ce mélange est introduite dans une cellule en aluminium. L'échantillon est ensuite pesé, la masse réelle de ciment sera calculée pour déterminer ultérieurement la chaleur dégagée en joules par gramme (J/g). Neuf minutes après le début de l'hydratation, la cellule est insérée dans le calorimètre et l'acquisition est lancée à $t = 10$ minutes.

La calorimétrie isotherme renseigne de manière globale sur la vitesse d'hydratation du ciment. Le mécanisme d'hydratation est étudié plus en détail par analyse thermogravimétrique.

II.2. Préparation des pâtes de ciment

Après homogénéisation du mélange ciment-copeaux de bois ($b/c=0,075$ et $0,2$), la pâte de ciment est préparée avec un **rapport e/c constant** ($e/c = 0,4$). La pâte est ensuite déposée dans des cubes en carton et stockée dans un dessiccateur à 20°C saturé en azote et vapeur d'eau. Les cubes sont cassés et broyés aux instants souhaités. L'hydratation de la poudre est stoppée par rinçage à l'éthanol anhydre et par filtration sous vide pendant 30 minutes. L'échantillon est enfin séché à l'étuve (50°C) puis broyé à $100\mu\text{m}$. Ces échantillons seront utilisés pour l'analyse thermique et la diffraction des rayons X.

II.3. Analyse thermique

Le dispositif est constitué d'une thermobalance et d'un calorimètre différentiel à balayage (SETARAM ATG-DSC 111). L'analyse est conduite, dans un domaine de températures compris entre 20°C et 800°C avec une rampe de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous flux d'argon, sur des échantillons d'environ exactement 25mg. La méthode consiste à suivre les pertes de masse de l'échantillon associées à des départs d'eau ou de dioxyde de carbone en fonction de la température. Ces départs sont accompagnés par des pics endothermiques sur le signal de DSC.

Pour le ciment anhydre, trois pertes de masse sont observées vers 130°C , 425°C et entre 600°C et 750°C . Celles-ci correspondent respectivement à la déshydratation du gypse, à la déshydroxylation de la chaux libre et à la décarbonatation du carbonate de calcium. Lorsque le ciment est hydraté, on observe 5 pics endothermiques associés à 5 pertes de masse (figure 16).

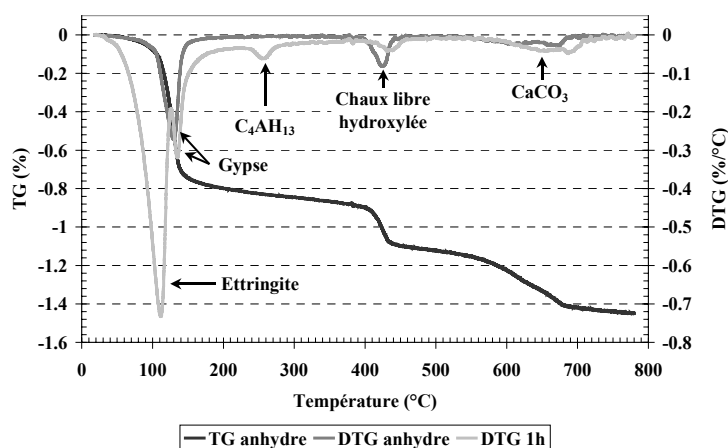


figure 16. Analyse thermique du ciment témoin CEMI

Les deux premiers endothermes apparaissent vers 115°C et 135°C. Ils correspondent respectivement à la décomposition de l'ettringite et du gypse [BENSTED 83], [TAYLOR 90], [RAMACHANDRAN 01]. La quantification de ces deux phases ne sera effectuée que pour des durées inférieures à 8h. Après cette échéance, le pic de décomposition des CSH apparaît et se superpose à celui de l'ettringite.

Les deux pertes de masse situées entre 420°C-480°C et entre 600°C-750°C sont attribuées à la déshydratation de la portlandite et à la décarbonatation de CaCO₃. Le cinquième endotherme est observé vers 260°C pour une hydratation inférieure à 8h. Il est attribué à la décomposition de la phase hexagonale C₄AH₁₃ issue de l'hydratation du C₃A [MONOSI 83], [BHATTY 91], [SHA 99]. Au-delà de 16 heures d'hydratation, le monosulfoaluminate et la phase cubique C₃AH₆ sont observables et se décomposent respectivement vers 185°C et 360°C.

A partir des courbes thermogravimétriques, il est possible d'évaluer les teneurs des hydrates formés. Tout d'abord à l'aide du logiciel SETARAM qui permet de quantifier les pertes d'eau de C₄AH₁₃, de CH ainsi que le départ de CO₂ issu de CaCO₃.

Les pourcentages massiques de portlandite et de carbonate de calcium sont calculés à partir des formules suivantes [SILVA 02] :

$$Q_{\%CH} = \frac{Q_{\%H_2O}}{M_{H_2O}} \times M_{CH} \quad Q_{\%CaCO_3} = \frac{Q_{\%CO_2}}{M_{CO_2}} \times M_{CaCO_3}$$

$Q_{\%H_2O}$ et $Q_{\%CO_2}$ représentent respectivement la perte de masse d'eau et de CO_2 (en %), M_{H_2O} , M_{CH} , M_{CO_2} et M_{CaCO_3} les masses molaires de l'eau, de la portlandite, du CO_2 et du carbonate de calcium.

Concernant l'ettringite et le gypse, un traitement mathématique est effectué à l'aide du logiciel GRAMS/386 version 3.01B afin de réintégrer les pics de DTG entre 20°C et 220°C (Annexe D).

II.4. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été utilisée pour compléter l'étude sur pâte. L'algorithme de Rietveld ajuste un diagramme de diffraction théorique au diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables les caractéristiques instrumentales (fonction de résolution du diffractomètre), les paramètres structuraux (paramètres de maille, position atomique et paramètres de déplacement) et microstructuraux (taille et déformation des cristallites) de l'échantillon. L'affinement est basé sur la minimisation par la méthode des moindres carrés de la fonction χ (résidu). Le détail de ce traitement est disponible en annexe E.

La figure 17 représente les diffractogrammes obtenus sur un ciment anhydre et hydraté pendant 24 heures. Conformément aux mécanismes d'hydratation, on observe une diminution de la teneur des phases silicatées (4) et du gypse (2) pour former de la portlandite (3) et de l'ettringite (1).

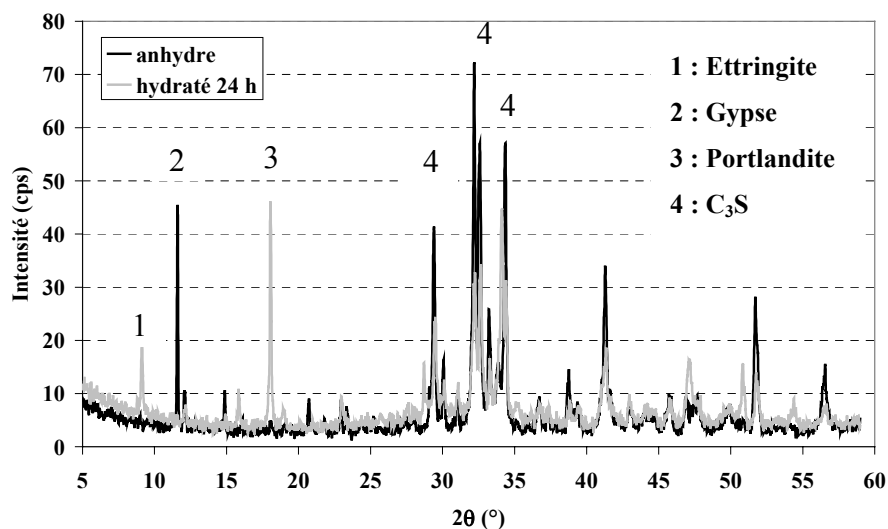


figure 17. Diagramme de diffraction X du ciment anhydre et hydraté pendant 24 heures

III. Impact du milieu alcalin sur le bois et analyse des produits de dégradation

III.1. Principe de la chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse

L'appareillage est constitué d'un chromatographe en phase gazeuse (SHIMADZU GC-17A) couplé à un spectromètre de masse (SHIMADZU QP-5000). Les composés organiques sont entraînés par de l'hélium (phase mobile) à travers une colonne jusqu'au détecteur. Ce dernier est constitué d'une source permettant l'ionisation des molécules (bombardement électronique à 70eV). L'ion obtenu, appelé ion moléculaire, permet la détermination de la masse moléculaire du composé. Cet ion subit ensuite des fragmentations par rupture de ses liaisons chimiques. Notre spectromètre de masse est équipé d'un quadripôle qui, sous l'action de 2 champs électriques orthogonaux variables, sépare les ions suivant leur rapport masse/charge (m/z). Les dissociations des molécules sous l'effet du bombardement électronique étant caractéristiques de leur structure chimique, le spectre de masse est donc « l'empreinte digitale » d'une molécule unique. L'identification des molécules se fait par comparaison du spectre de masse expérimental avec des banques de spectre.

III.2. Quantification du taux de lignines et dosage par HPLC des sucres issus de l'hydrolyse acide du bois

A partir de quelques dosages, nous évaluons les teneurs des principaux constituants du bois (lignines, polysaccharides, extractibles) et suivons leur évolution en fonction des traitements effectués.

III.2.1. Extraction (Norme ASTM D1105-65)

Avant hydrolyse acide, une extraction des sciures de bois à l'alcool puis au mélange alcool-benzène est nécessaire pour éliminer les tanins, les terpènes, les résines, les huiles, les graisses et les cires. Ces composés insolubles dans l'acide fausseraient le dosage des lignines de Klason.

L'extraction se fait à chaud au moyen d'un soxhlet¹, d'un réfrigérant à boules, d'un ballon de 500mL contenant 350mL d'éthanol à 96% et quelques grains de pierre ponce. Environ exactement² 1g de sciure de peuplier anhydre est introduit dans une cartouche insérée dans le soxhlet. Afin d'éviter que le bois ne soit entraîné, un morceau de coton est placé au-dessus des échantillons. A partir des premiers reflux, l'extraction est laissée 4 heures. Les mêmes échantillons sont ensuite extraits pendant 17 heures à l'aide de 350mL du mélange éthanol-benzène (1:2, v:v). Le bois est enfin lavé avec 50mL d'éthanol sur fiole à vide et placé en étuve à 103°C. Le pourcentage de composés extractibles E est calculé de la manière suivante :

$$E(\%) = \frac{(M_{\text{anhydre}} - M_{\text{extrait anhydre}})}{M_{\text{anhydre}}} \times 100$$

M_{anhydre} et $M_{\text{extrait anhydre}}$ symbolisent respectivement la masse de bois anhydre de départ et la masse de bois anhydre après extraction.

¹ Soxhlet : appareillage de verrerie

² environ exactement 1g : correspond à une masse d'environ 1g, mais cette dernière doit être connue exactement.

III.2.2. Hydrolyse acide (Norme ASTM D1106-56)

L'hydrolyse acide permet de rendre soluble les sucres issus des polysaccharides du bois par dépolymérisation.

Avant l'hydrolyse acide, une extraction à l'eau est nécessaire. Environ exactement 1g de bois extrait est introduit dans 400mL d'eau bouillante pendant 3 heures. L'ensemble est ensuite filtré. Le résidu est lavé avec 100mL d'eau chaude et 50mL d'éthanol puis séché à l'air.

Le résidu est placé dans un erlenmeyer contenant 15mL d'acide sulfurique 72% et agité pendant 2 heures à température ambiante. Le mélange est ensuite transféré dans un ballon de 1L dans lequel l'acide est dilué jusqu'à 3% en ajoutant 560mL d'eau déionisée. L'ensemble est porté à reflux pendant 4 heures. La solution est filtrée sur fritté (N°4). Les frittés contenant les lignines de Klason sont lavés avec 500mL d'eau chaude et séchés en étuve.

Le filtrat est fractionné en deux. Une fraction est neutralisée à l'aide d'hydroxyde de baryum, centrifugée et filtrée à 0,22µm pour l'analyse des sucres par HPLC. La seconde fraction est utilisée pour le dosage des lignines solubles par spectrométrie UV-Visible.

Le résidu sec, correspondant à la lignine de Klason, est pesé. Son pourcentage par rapport à la masse de bois anhydre non extrait est calculé de la manière suivante :

$$\%_{\text{lignine / bois anhydre non extrait}} = \frac{M_{\text{lignine}}}{M_{\text{bois anhydre non extrait}}} \times 100$$

III.2.3. Dosage des lignines solubles

Lors de l'hydrolyse, une faible part de lignines est soluble dans l'acide sulfurique [LAI 71] et se retrouve dans les filtrats. De part la présence de groupements phénoliques, la spectrométrie UV permet de les doser dans les domaines 200-205nm et 280nm. D'après SINGLETON *et al.* et ALBERTO *et al.*, il est également possible de doser dans le visible les composés phénoliques totaux issus des lignines [SINGLETON 65], [ALBERTO 01].

Pour cela, il est nécessaire de les faire réagir avec le réactif de Folin-Ciocalteu (acide phosphomolybdique-phosphotungstique). En milieu tamponné (pH = 10-10,5), le réactif est réduit par les phénols en hétéropolymolybdène de couleur bleue.

La solution à doser (2mL) est diluée par 10mL de solution de carbonate de sodium à 10% (p/v). L'ensemble est chauffé pendant 15 minutes au bain-marie à 38°C. Un volume de 1mL de solution de réactif de Folin-Ciocalteu préalablement dilué 3 fois est introduit dans la solution. Elle est laissée au repos pendant 10 minutes à température ambiante puis dosée à 740nm. La courbe d'étalonnage est réalisée à l'aide d'une solution de catéchine à 100mg/L (figure 18). La droite obtenue est la suivante : $Abs = 0,00706x + 0,01044$; $R^2 = 0.996$

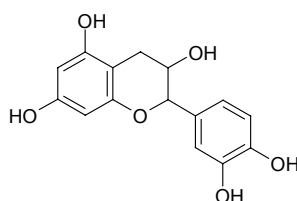


figure 18. Molécule de catéchine

III.2.4. Dosage des sucres par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC)

L'appareillage est constitué d'une pompe WATERS 916 et de 2 détecteurs : une barrette de diodes UV-Visible (PDA WATERS 996) et un réfractomètre (WATERS 410). Une colonne spécifique à l'analyse des sucres est utilisée (SUPELCO, Supelcogel Pb) et maintenue dans un four à 80°C. Elle permet la séparation des monosaccharides et des oligomères par échange d'ions Pb^{2+} et par exclusion. L'éluant est de l'eau déionisée et son débit est de 0,5 mL/min. La température des 2 détecteurs est fixée à 50°C. L'étalonnage est effectué à partir de sucres étalons.

Les temps de rétention et les droites d'étalonnage de chacun des sucres sont répertoriés dans le tableau 9. La teneur en chacun des sucres est exprimée en pourcentage par rapport à la masse de bois anhydre de départ.

$$\%_{\text{sucres } i / \text{bois anhydre}} = \frac{C_i \times 0,575}{M_{\text{bois anhydre}}} \times 100$$

C_i est la concentration en sucre i en g/L, $M_{\text{bois anhydre}}$ (g) est la masse sèche avant extraction à l'alcool, alcool-benzène, 0,575 (L) correspond au volume total de la solution acide.

Sucres	Temps de rétention (min)	Droite d'étalonnage	Coefficient de corrélation (R^2)
Cellobiose	12,72	$4,94 \cdot 10^{-7} \times A$	0,998
Glucose	15,25	$3,84 \cdot 10^{-7} \times A$	0,998
Xylose	16,38	$4,82 \cdot 10^{-7} \times A$	0,997
Galactose	17,72	$1,194 \cdot 10^{-6} \times A$	0,982
Arabinose	19,25	$5,63 \cdot 10^{-7} \times A$	0,996
Mannose	19,87	$4,55 \cdot 10^{-7} \times A$	0,998

tableau 9. Résultat d'analyse des sucres étalons par HPLC

Chapitre III : Caractérisation des matières premières

Ce chapitre va permettre la caractérisation des matières premières utilisées au cours de cette étude. Il est indispensable de connaître la composition chimique du ciment et les caractéristiques physico-chimiques des bois.

I. Caractérisation du ciment

I.1. Données fournies par le cimentier

Le ciment utilisé nous a été fourni par la société CALCIA. Ce ciment certifié NF nommé CEM 1 52,5R est fabriqué à l'usine de Beffes. La composition chimique élémentaire fournie par le cimentier est consignée dans le tableau 10. La valeur donnée pour SO₃ est à prendre avec précaution. Elle tient compte de toutes les formes de sulfate de calcium (gypse CaSO₄, 2H₂O, hémihydrate CaSO₄, 0,5H₂O, anhydrite CaSO₄) et des sulfates alcalins (Na₂SO₄, K₂SO₄). Les teneurs en Na₂O et K₂O sont approximatives car il est très difficile de différencier ces oxydes. Elles sont données à titre indicatif.

Oxydes	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃
%	19,6	0,3	5,3	2,7	0,04	2,4	63,8	0,1	1,1	0,2	3,6

tableau 10. Composition élémentaire du ciment CEM 1 donnée par le cimentier (Calcias)

1.2. Analyse par spectrométrie de fluorescence X

Les données du cimentier étant des valeurs moyennes annuelles, nous avons cherché à déterminer la composition en oxydes de notre lot de ciment. L'analyse a été effectuée par spectrométrie de fluorescence X. Les teneurs sont présentées dans le tableau 11.

Oxydes	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃
%	20,0	0,3	5,5	2,7	0,03	2,3	63,0	0,5	0,9	0,3	3,5

tableau 11. Composition élémentaire du ciment CEM 1 déterminée par fluorescence X

La comparaison des tableaux 10 et 11 montre une légère différence sur les oxydes SiO₂, CaO et les oxydes alcalins (Na₂O et K₂O). Les teneurs des quatre phases principales du ciment n'étant pas données par le cimentier, nous avons calculé la composition potentielle des phases à partir des formules de Bogue [TAYLOR 90]. La composition chimique du ciment est un paramètre important puisque les phases les plus réactives sont le C₃S et le C₃A [RAMACHANDRAN 92].

$$C_3S = 4,0710 C - 7,6024 S - 6,7187 A - 1,4297 F$$

$$C_2S = -3,0710 C + 8,6024 S + 5,0683 A + 1,0785 F$$

$$C_3A = 2,6504 A - 1,6920 F$$

$$C_4AF = 3,0432 F$$

Notons que les formules de Bogue donnent des valeurs approchées et ne s'appliquent normalement qu'au clinker. Les calculs sont effectués selon cinq hypothèses :

- Les quatre phases principales sont C₃S, C₂S, C₃A et C₄AF.
- Tout le Fe₂O₃ provient de C₄AF.
- Tout l'Al₂O₃ provient de C₃A.

- Les quantités de C_3S et C_2S sont calculées en résolvant un système de deux équations à deux inconnues à partir de la quantité de CaO restante ($CaO_{totale} - CaO_{C_3A} - CaO_{C_4AF} - CaO_{chaux\ libre}$).
- Pour le ciment, CaO étant également présent dans le gypse, il est nécessaire d'appliquer un facteur correctif à la teneur en CaO en déduisant 0,7 SO_3 . Suivant la nature des ajouts (fillers calcaires, fumée de silice...), d'autres facteurs correctifs sont appliqués sur CaO et SiO_2 .

Les teneurs de phases principales sont consignées dans le tableau 12 pour les compositions en oxydes données par le cimentier et par l'analyse de fluorescence X.

	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	SO_3	$Na_2O + K_2O$
Cimentier	61,5	9,8	9,5	8,1	3,6	1,2
Fluorescence X	54,1	16,5	9,9	8,2	3,5	1,4

tableau 12. Composition potentielle des phases calculée par les formules de Bogue

En ce qui concerne les phases C_3A , C_4AF , SO_3 et les alcalins, un bon accord a été obtenu entre les données fournies par le cimentier et notre analyse. En revanche, la répartition des phases silicatées semble être différente. La teneur en C_3S de notre lot est inférieure à la teneur moyenne de l'année. Cette différence est alors compensée par une quantité supérieure en C_2S . Il est important de noter que l'approximation de Bogue a tendance à surestimer les teneurs en C_2S et à sous-estimer les teneurs en C_3S [TAYLOR 90].

La composition potentielle des phases indique que la valeur du rapport de la teneur en C_3A (environ 10%) et celle des sulfates (environ 3,5%) est faible. D'après PLISKIN, la teneur en C_3A dans un ciment Portland est comprise entre 8 et 10% pour une teneur en sulfate d'environ 5% [PLISKIN 93]. Une partie du C_3A peut réagir directement avec l'eau et former des hydrates hexagonaux.

1.3. Analyse granulométrique

Le diamètre des particules est une donnée importante. La finesse des grains favorise l'hydratation du ciment [BENTZ 99] et agit sur le degré d'avancement de l'hydratation. La répartition granulométrique exerce une influence sur la porosité de la pâte durcie [AIQIN 97]. Cette dernière est abaissée lorsque la densité de tassement est élevée. Une densité de tassement importante est obtenue par une répartition large de la granulométrie de la poudre.

Le ciment est caractérisé par granulométrie laser après dispersion dans l'éthanol anhydre. Le granulomètre utilisé est un COULTER LS 130 dont la gamme de mesures s'étend de $0,05\mu\text{m}$ à $900\mu\text{m}$. La théorie appliquée est celle de Fraunhofer. Elle assimile les particules à des disques plats infiniment opaques à la lumière. Elle présente l'avantage de s'affranchir des données optiques (indice de réfraction) de l'échantillon et du solvant. Lorsque les particules ont des diamètres inférieurs à $3\mu\text{m}$, des phénomènes de réflexion et de réfraction interviennent dans l'intensité diffusée. Il est alors nécessaire d'utiliser la théorie de Mie.

L'échantillon est d'abord analysé sans traitement préalable. Le diamètre médian est alors de $10,33 \pm 0,05 \mu\text{m}$. L'échantillon est ensuite soumis à des vagues successives d'ultrasons allant de 30 secondes à 3,5 minutes. On remarque une modification de la distribution en volume. Le pourcentage volumique des grosses particules diminue légèrement et se répartit sur l'ensemble des plus petites particules. Les ultrasons semblent casser les plus gros agrégats présents dans le ciment anhydre. Leur quantité semble très faible. Le diamètre moyen des particules est très légèrement diminué. Après 3,5 minutes d'ultrasons, le diamètre médian des particules est égal à $8,76 \pm 0,12 \mu\text{m}$.

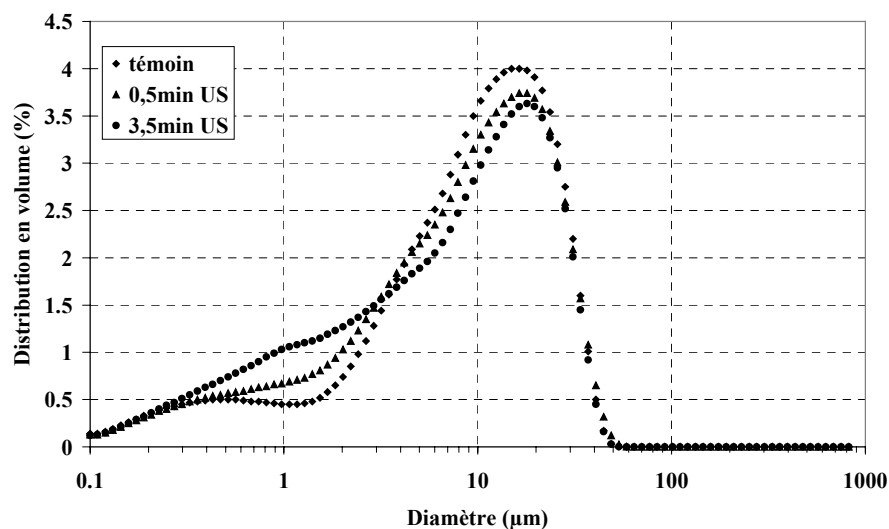


figure 19. Détermination de la taille des particules par granulométrie laser

II. Analyse du bois

L'essence choisie pour cette étude est le peuplier. C'est un bois peu utilisé malgré un bon contrôle de sa croissance. Le peuplier est cloné et cultivé en abondance (peupleraies). En 2001, on recense, en France, 26 millions de m³ de peuplier (volume sur pied) (source AFOCEL). La même année, 2 millions de m³ ont été récoltés pour la production de bois d'œuvre. Ces volumes lui confèrent la 3^{èmes} place des feuillus les plus consommés en France après le chêne et le hêtre. En revanche, son utilisation se limite aux palettes et à l'emballage.

A partir de l'essence choisie, nous avons différencié trois natures de bois : le peuplier naturel, le peuplier rétifé à 240°C et le peuplier rétifé à 260°C. Le procédé de rétifcation® correspond à une pyrolyse ménagée du bois sous atmosphère inerte, il permet la stabilisation de la fibre végétale (brevets N° 85-18765 et N° 86-14138).

II.1. Caractérisation physico-chimique des différents bois

Les échantillons de bois sont stockés en enceinte climatique à 20°C et 60% d'humidité relative afin d'être toujours dans les mêmes conditions.

II.1.1. Propriété hygroscopique et rétractabilité

Les caractéristiques hygroscopiques n'ont pas été exploitées au cours de ce mémoire. Elles ont été étudiées, sur le même lot de bois, par BOUSTINGORRY et sont données à titre indicatif [BOUSTINGORRY 02].

Six échantillons de bois par température de traitement sont placés dans une étuve à 103°C pendant 48 heures afin d'obtenir un bois anhydre. A ce point, les échantillons sont pesés et mesurés suivant les trois dimensions de manière à obtenir leur masse et leur volume. Ils sont ensuite immergés dans de l'eau ultra pure, ils sont à nouveau pesés et mesurés à intervalles de temps variables. La rétractabilité correspond à la moyenne des 6 échantillons.

Les mesures de rétractabilité, à fort taux d'humidité, peuvent être interprétées en terme d'efficacité anti-gonflement (**Anti-Swelling Efficiency**) de la réification.

$$ASE = \frac{G_{naturel} - G_{réifié}}{G_{naturel}}$$

G représente le taux de gonflement à saturation des fibres

Ces mesures mettent l'accent sur le fait que l'efficacité de la réification dépend fortement de la température de traitement. Une température de l'ordre de 230°C n'est pas suffisante pour stabiliser la fibre. Une température supérieure à 260°C va détériorer le matériau sans apporter de stabilisation dimensionnelle supplémentaire.

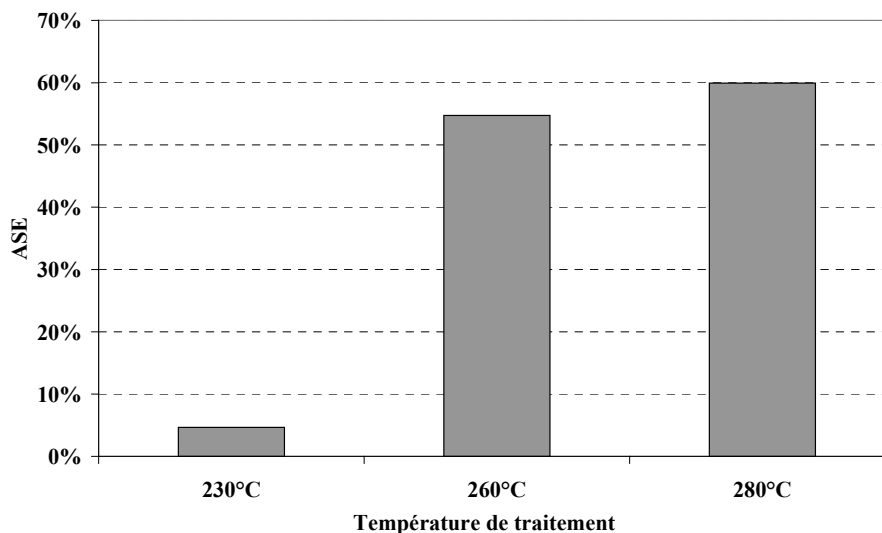


figure 20. Valeur de l'ASE du peuplier en fonction de la température de traitement

Pour le peuplier, la plus grande sensibilité à la température de traitement se situe dans la gamme 230°C-260°C. Nous avons alors choisi deux températures de traitement dans cet intervalle : **240°C** et **260°C**.

II.1.2. Granulométrie

Les peupliers naturels et rétifés sont utilisés, selon les expériences, sous forme de sciure ou de copeaux.

Des planches d'aubier de peuplier naturel sont découpées puis fragmentées à l'aide d'un broyeur à couteaux. Les broyats obtenus sont ensuite tamisés entre 1,4mm et 2mm. La partie comprise entre ces deux valeurs est recueillie et sera nommée pour le reste de l'étude : copeaux.

Les peupliers rétifés sont préparés à partir des copeaux de bois naturel. Ils sont placés dans un four rotatif (pour l'homogénéisation) muni d'une circulation d'azote et d'un thermocouple. La rampe de température du four est fixée à 5°C/min.

Une partie des copeaux, naturels et rétifés, est de nouveau broyée à l'aide d'une grille de 500 μ m. La sciure générée est ensuite caractérisée dans de l'eau par granulométrie laser. Le diamètre médian est présentée sur la figure 21.

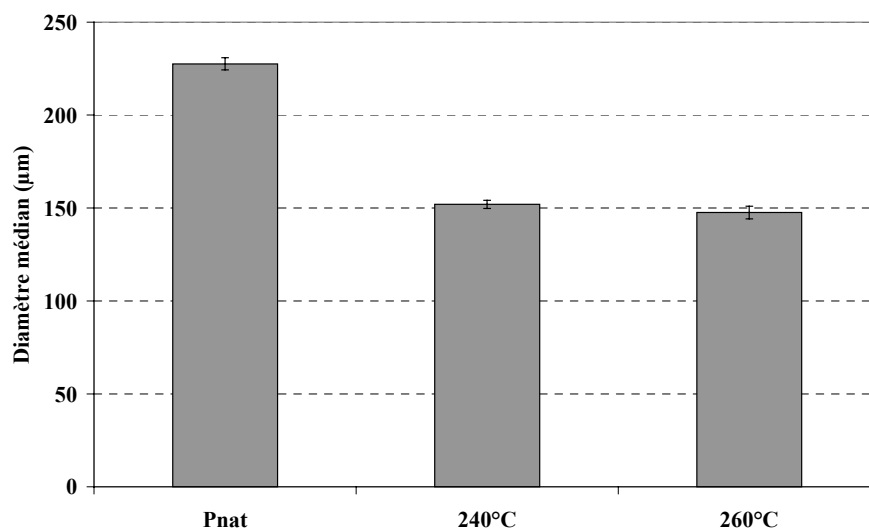


figure 21. Caractérisation des poudres de peuplier par granulométrie laser

Les résultats obtenus par granulométrie laser montrent une dispersion en diamètre importante. Plus de 95% des particules sont réparties dans l'intervalle 10 μ m - 900 μ m. Nous pouvons aussi signaler des décalages significatifs sur la distribution en volume en fonction du diamètre des particules lorsque le bois est traité thermiquement. Avec une même grille de broyage, les peupliers rétifés présentent une quantité plus importante de fines particules. En revanche, aucune différence notable apparaît entre du peuplier rétifé à 240°C ou 260°C.

Les diamètres médians des poudres de peuplier rétifé à 240°C et à 260°C sont égaux respectivement à 152 \pm 2 μ m et 148 \pm 3 μ m. Le diamètre médian de la poudre de peuplier naturel est de l'ordre de 228 \pm 3 μ m.

Afin d'éviter des différences de réactivité liées à la taille des particules, les poudres des peupliers naturels et rétifés sont tamisées entre 150 μ m et 200 μ m.

II.2. Caractérisation chimique des différents bois

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé principalement deux techniques : la spectrométrie infrarouge et la chromatographie en phase gazeuse couplée à un pyrolyseur et à un spectromètre de masse (Py-GC-MS). Ces deux techniques sont complémentaires et permettent de caractériser la composition chimique de nos échantillons.

II.2.1. Analyse par spectrométrie infrarouge

La spectrométrie infrarouge permet l'identification de groupes fonctionnels au sein d'un matériau solide. Cette technique a largement été utilisée pour la caractérisation d'échantillons de bois traités chimiquement et thermiquement [WEILAND 00]. L'attribution des pics d'absorption a fait l'objet d'un grand nombre de travaux [LIANG 60], [BOLKER 63], [MICHELL 65], [KUO 88], [KOSIKOVA 93].

Nous avons étudié une série d'échantillons de poudre bois anhydre par réflexion diffuse. Les spectres infrarouges obtenus par cette méthode peuvent, à l'aide de l'algorithme de KUBELKA-MUNK, se rapprocher des spectres d'absorption.

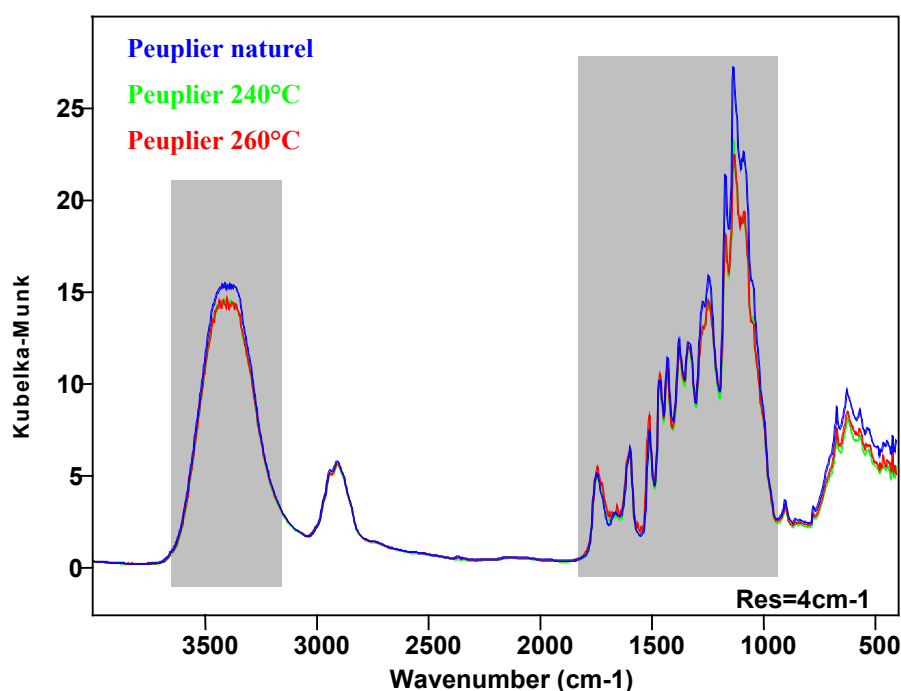


figure 22. Spectres infrarouges de 4000cm⁻¹ à 400cm⁻¹ du peuplier naturel et réifié

Nous constatons sur la figure 22 que les spectres infrarouges obtenus pour du peuplier naturel sont quasiment identiques à ceux obtenus pour du peuplier rétifé. La température de rétiféation ne modifie pas non plus l'allure du spectre. Le traitement thermique ne semble affecter que discrètement la composition chimique du bois.

On remarque que l'intensité de la bande large centrée sur 3400cm^{-1} , correspondant aux vibrations des groupes O-H liés, diminue légèrement avec la rétiféation. Il est extrêmement délicat d'attribuer cette diminution à la dégradation d'un constituant en particulier. Les trois principaux polymères présents dans le bois possèdent des groupements OH mettant en jeu des liaisons hydrogènes.

Lorsque l'on se focalise sur la région $1850\text{cm}^{-1} - 850\text{cm}^{-1}$, quelques différences apparaissent mais ces dernières restent faibles (figure 23).

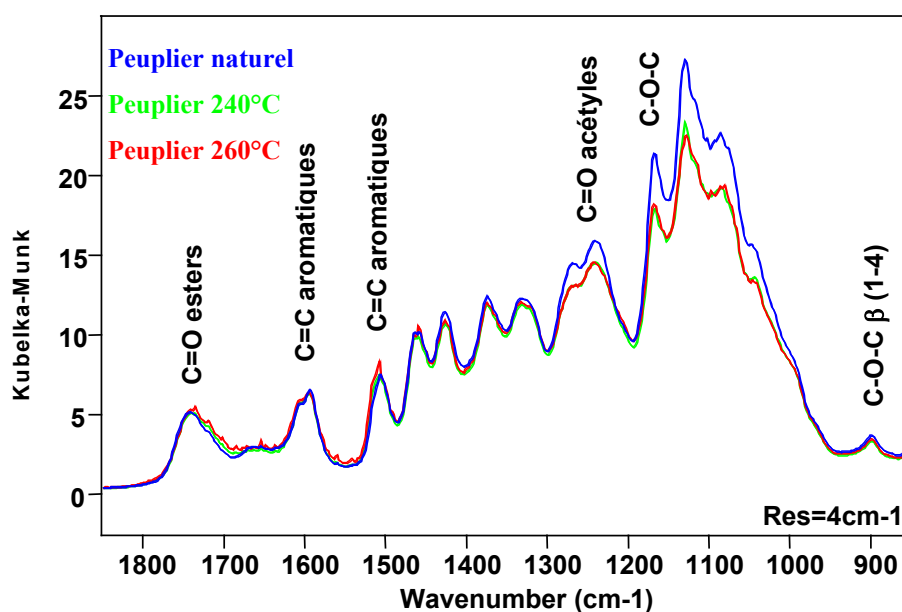


figure 23. Spectres infrarouges de 1850cm^{-1} à 850cm^{-1} du peuplier naturel et rétifé

D'après les auteurs précédemment cités, les deux bandes, absorbant à 1605cm^{-1} et 1505cm^{-1} , correspondent aux élongations symétriques des liaisons C=C des cycles aromatiques. Elles sont attribuées à la lignine. Au cours de la rétiféation, l'intensité de ces bandes augmente légèrement.

Le taux de lignines du peuplier rétifé semble être légèrement supérieur au taux de lignines du peuplier naturel. Cette observation est en accord avec les travaux antérieurs effectués sur la caractérisation du bois torréfié [BOURGOIS 88], [BOURGOIS 89] et rétifé [WEILAND 00].

Après traitement thermique, la bande à 1240cm^{-1} a diminué. Elle est généralement attribuée à la déformation des liaisons C=O des groupes acétyles des xylanes. Elle témoigne d'une dégradation des hémicelluloses lors du traitement. La bande à 1744 cm^{-1} (élongation symétrique de C=O des groupes esters) des groupements O-acétyles n'évolue pas. Il y a certainement eu dégradation des groupements acétyles accompagnée d'une formation de nouvelles liaisons esters. Nous notons aussi une diminution des bandes à 1160cm^{-1} et 890cm^{-1} . Ces bandes étant respectivement caractéristiques des liaisons C-O-C des polysaccharides (cellulose et hémicelluloses) et des liaisons glycosidiques $\beta(1-4)$, il semblerait que la rétifification dépolymérise les polysaccharides.

II.2.2. Analyse par Py-CPG-SM

La caractérisation chimique de la matière végétale a été poursuivie par Py-CPG-SM. En général, cette technique est utilisée pour l'étude de la pyrolyse complète du bois et des polysaccharides. Dans notre cas, l'intérêt est d'identifier les composants chimiques du bois sensibles à la rétifification. L'appareillage utilisé est décrit dans le chapitre II § III.1.

Environ 1mg d'échantillon pulvérulent est instantanément pyrolysé (600°C). Les gaz émis sont entraînés à travers une colonne capillaire polaire (SUPELCO Supelcowax 10, $30\text{m} \times 0,25\text{mm} \times 0,25\mu\text{m}$). Le programme de température est constitué d'une isotherme à 50°C pendant 10 minutes, d'une rampe de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 240°C puis d'une isotherme pendant 30 minutes.

De par la complexité des chromatogrammes obtenus et la faible masse analysée, il n'a pas été possible d'introduire d'étalon interne. Nous avons choisi de normaliser l'aire de chaque pic par rapport à la somme des aires de tous les pics.

Les conditions d'intégration sont maintenues constantes pour chaque exploitation. Cette méthode ne permet pas de donner des valeurs de concentration, elle autorise la comparaison des chromatogrammes obtenus pour chacun des échantillons testés.

La pyrolyse des dérivés celluloses a été étudiée par plusieurs auteurs et les principaux produits sont classés de la manière suivante [ANTAL 83], [POUWELS 89], [FAIX 91], [ALEN 96] :

- **Les composés volatils** : monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, méthanol, acétaldéhyde, acide formique, acide acétique, hydroxy-acétaldéhyde, 1-hydroxy-2-propanone.
- **Les anhydrohexoses** : 1,6-anhydro- β -D-glucopyranose (lévoglucofuranose), 1,6-anhydro- β -D-glucopyranose, 1,4;3,6 Dianhydro- α -D-glucopyranose, 1,6-anhydro- β -D-mannopyranose, 1,6-anhydro- β -D-galactopyranose.
- **Les anhydropentoses** : 1,5-anhydro- β -D-xylopyranose , 1,5-anhydro- β -D-arabinopyranose
- **Les furannes** : furanne, méthyl-furanne, 2-furannecarboxaldehyde (furfural), 2-furannecarboxaldehyde-5-methyl (5-methylfurfural), 2[5H]-furannone, 2-furannecarboxaldehyde-5-hydroxymethyl (5-hydroxymethylfurfural)

Les quantités de 1-Hydroxy-2-propanone, d'Hydroxy-acétaldéhyde et de Furfural produites lors de la pyrolyse diminuent lorsque le peuplier est rétifé. Ce phénomène semble très légèrement s'amplifier avec la température de réтификаtion.

Afin de déterminer la provenance de ces molécules, les cinq principaux sucres (xylose, arabinose, glucose, galactose et mannose), des glucuronoxylanes, l'acide glucuronique, la cellulose et des lignines ont été analysés suivant cette méthode. Nous avons constaté que les trois molécules précédentes étaient uniquement des produits issus de la pyrolyse des cinq sucres, des glucuronoxylanes et de l'acide glucuronique. Les travaux de FAIX *et al.*, ALEN *et al.*, ANTAL, confirment ces résultats.

Nos résultats indiquent également que les pentosanes semblent plus fragiles thermiquement que les hexosanes. Le taux de 5-Hydroxyméthyl-furfural, produit de dégradation provenant uniquement des hexoses, varie peu avec la température de réтификаtion.

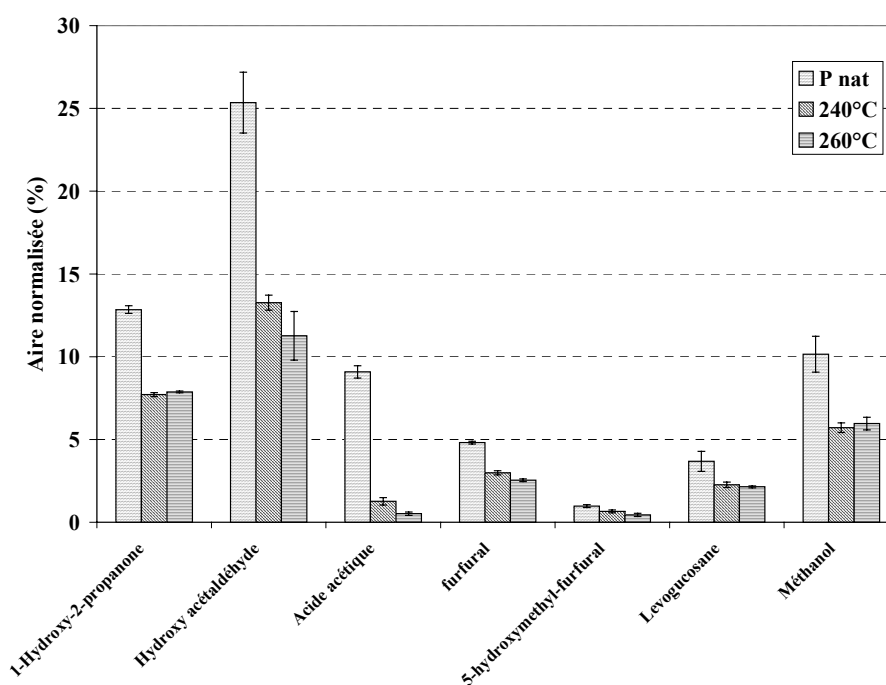


figure 24. Influence de la réтификаtion sur les polysaccharides du bois

Une chute importante du taux d'acide acétique produit par la pyrolyse est observée lorsque le peuplier est rétifé. Ce taux diminue d'autant plus que la température de rétificaion est élevée. L'acide acétique est principalement émis suite au départ de groupes acétyles présents sur les hémicelluloses (en particulier les glucuronoxylanes). Cette observation est en accord avec les travaux de WEILAND qui a mesuré une quantité importante d'acide acétique dans les jus de pyrolyse [WEILAND 00]. Ce dégagement d'acide acétique entraîne une hydrolyse acide des hémicelluloses (production de furfural dans les jus pyrolygneux).

Le Lévoglucosane est aussi légèrement affecté par la réticulation. Le taux observé diminue pour du peuplier traité thermiquement. En revanche, nous ne pouvons noter de différence pour des températures comprises entre 240°C et 260°C. Ce composé est uniquement formé par décomposition thermique du glucose et de la cellulose [ANTAL 83]. Or d'après les travaux de KALOUSTIAN *et al.*, la cellulose se décompose au delà de 300°C [KALOUSTIAN 96]. La diminution du taux de lévoglucosane émis lors de la pyrolyse peut provenir de la dégradation des ramifications de type 4-O-Me- α -D-acide glucuronopyranose des glucuronoxylanes au cours de la réticulation.

Le taux de méthanol émis par la pyrolyse du peuplier naturel est environ 2 fois plus important que celui du peuplier réticulé. Le méthanol peut provenir de deux polymères constitutifs du bois : les hémicelluloses et la lignine. La réticulation semble provoquer une destruction des groupements hydroxyméthyles, présents au sein des hémicelluloses et de la lignine, conduisant à la libération de méthanol dans les jus pyrolytiques.

La présence de nombreux composés phénoliques permet le suivi des modifications chimiques de la lignine au cours de la réticulation. FAIX *et al.* ont proposé une liste de molécules issues de la dégradation thermique de la lignine qui nous a permis l'identification de nos produits [FAIX 90], [FAIX 90]. La répartition des phénols semble très légèrement modifiée par le traitement thermique. Le peuplier naturel donne lieu à une importante émission de phénol. Le peuplier réticulé émet beaucoup moins de composés phénoliques et de phénols simples. Les composés phénoliques de type G (monosubstitués par un groupe méthoxyle sur le cycle aromatique) semblent affectés par la réticulation. Les composés de type S (substitués par deux groupes méthoxyles sur le cycle aromatique) paraissent moins sensibles au traitement thermique. Ces résultats indiquent que les lignines du peuplier sont modifiées par la réticulation. VALLET *et al.* ont démontré que la thermolyse provoque des altérations structurales au sein des lignines du pin et du hêtre. Ils observent une augmentation du nombre de liaisons carbone-carbone résistantes et une diminution du nombre de liaisons éthers [VALLET 01].

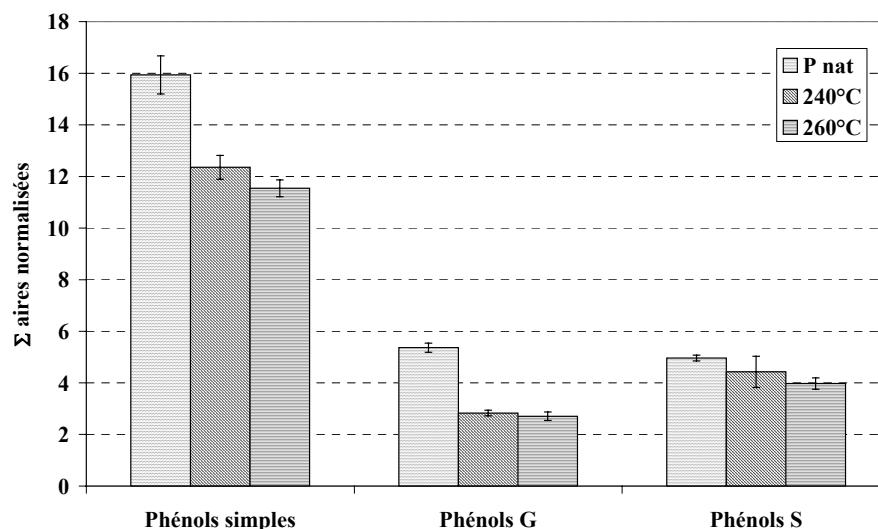


figure 25. Répartition des composés phénoliques en fonction du traitement thermique

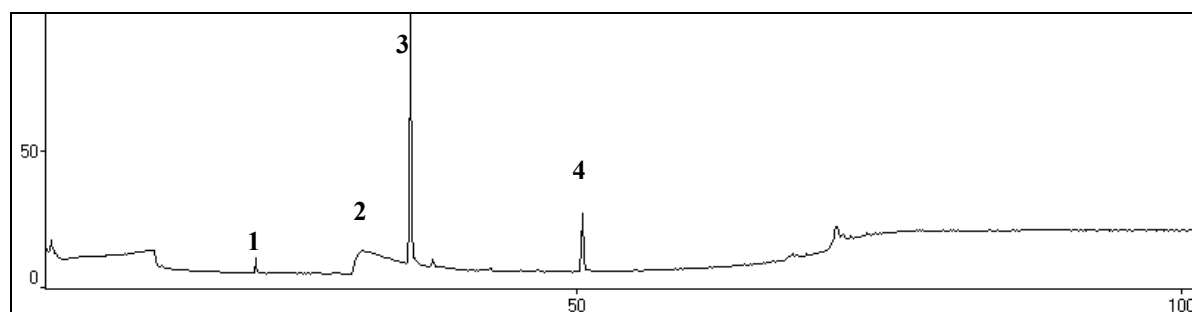
II.2.3. Analyse chimique des extraits aqueux de peuplier

Les extraits aqueux ont été préparés par lixiviation de particules de bois dans de l'eau ultra pure pendant 24 heures. Une solution de 100mL de lixiviat est évaporée à sec à l'évaporateur rotatif puis dissoute dans 2mL d'eau. Cette méthode permet de concentrer les molécules solubles dans l'eau.

Les conditions d'analyse sont les mêmes que pour l'étude du bois en pyrolyse. Des injections de 1,5 μ L sont effectuées pour chaque échantillon.

II.2.3.1. Extrait aqueux du peuplier naturel

Les résultats d'analyse sont présentés en figure 26. Le chromatogramme révèle la présence prépondérante d'acide acétique et de diéthylène glycol éthyle éther.



N°	Temps de rétention (min)	Nom
1	23	Benzène méthoxy
2	32	Acide acétique
3	36	Diéthylène glycol éthyle éther
4	50	Phénol

figure 26. Résultat de l'analyse CPG-SM des extraits aqueux du peuplier naturel

II.2.3.2. Extrait aqueux du peuplier rétifé à 260°C

La figure 27 représente les résultats d'analyse en chromatographie en phase gazeuse des extraits aqueux du peuplier rétifé à 260°C.

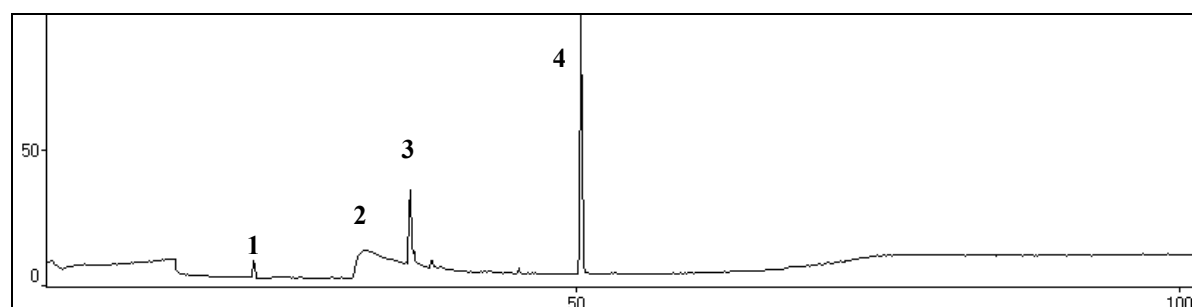


figure 27. Résultat de l'analyse CPG-SM des extraits aqueux du peuplier rétifé à 260°C

L'analyse révèle la présence de composés identiques à ceux identifiés dans les extraits de peuplier naturel. Seules les teneurs en acide acétique et en phénol sont augmentées. Leurs aires respectives sont multipliées par 2 et par 7 (tableau 13).

N°	Nom	Aire des pics du peuplier naturel	Aire des pics du peuplier rétifé à 260°C	Facteur multiplicatif
1	Benzène méthoxy	139000	153000	constant
2	Acide acétique	8958000	15748000	× 2
3	Diéthylène glycol éthyle éther	1227000	1035000	constant
4	Phénol	459000	3343000	× 7

tableau 13. Récapitulatif des aires de chaque pic détecté par CPG-SM dans les extraits aqueux de peuplier naturel et de peuplier rétifé à 260°C

La présence de phénol dans les extraits aqueux a été déjà rapportée par BOUSTINGORRY. Il semble que le peuplier soit l'une des rares essences produisant du phénol au cours de la réтификаtion. L'effet de cette molécule ne sera pas étudiée au cours de ce travail. D'après WILDING *et al.*, le phénol n'est pas une molécule qui modifie de manière significative l'hydratation du ciment.

III. Conclusion

Les analyses effectuées sur le ciment montre une répartition granulométrique de l'ordre de 10 μm et une teneur élevée en C_3A par rapport au gypse.

La spectrométrie IR met en évidence une augmentation du taux de lignines avec la température de réification. Cet accroissement s'accompagne d'une diminution du taux de polysaccharides dans le bois. Les hémicelluloses sont les plus affectées par le traitement thermique, en particulier les glucuronoxyanes.

La diminution des taux, d'acide acétique, d'hydroxy acétaldéhyde, de 1-hydroxy-2-propanone et des dérivés furanniques, détectée par la méthode Py-CPG-SM confirme ce résultat.

Concernant les extraits aqueux du peuplier naturel et du peuplier traité à 260°C, seules les concentrations en acide acétique et en phénol, mesurées par CPG-SM, augmentent avec la température de réification.

En conséquence, les fibres réifiées et les fibres naturelles diffèrent selon leur composition chimique et leur propriété physique. Il paraît alors judicieux de confronter ces fibres avec le ciment. A présent l'étude va porter sur l'influence du bois (naturel et réifié) sur l'hydratation du ciment.

Chapitre IV : Influence d'une fibre végétale sur l'hydratation du ciment

Il est reconnu depuis plus de trente ans que le bois agit sur la prise du ciment [WEATHERWAX 67], [BIBLIS 68]. A ce jour, peu de travaux ont été consacrés aux mécanismes d'interaction. L'étude de l'**hydratation** du ciment en présence de peuplier naturel ou de peuplier rétifé sera détaillée dans ce chapitre. Ce travail sera mené en milieu dilué et sur pâte de ciment. Pour toute l'étude, les composites contenant du peuplier naturel, du peuplier rétifé à 240°C et du peuplier rétifé à 260°C seront nommés respectivement P nat, 240°C et 260°C.

I. Caractérisation de l'effet retard

I.1. Suivi de l'hydratation du ciment par calorimétrie isotherme

Cette technique est couramment utilisée pour étudier l'effet de différents adjuvants ou de bois sur la cinétique d'hydratation du ciment. Les caractéristiques géométriques du calorimètre nous obligent à travailler en pâte avec du peuplier sous forme de sciure. Dans la suite de ce mémoire, d'autres techniques permettront l'étude des pâtes de ciment avec des copeaux de bois, plus représentatif d'un matériau final. De part la surface spécifique importante de la sciure, son effet sur l'hydratation du ciment est exacerbé.

La calorimétrie isotherme permet un suivi continu de l'hydratation et d'établir le pouvoir retardateur du bois en milieu concentré (e/c égal à 0,4). La caractérisation de l'hydratation est effectuée selon la méthode de SAUVAT *et al.* [SAUVAT 99]. Ils définissent trois temps caractéristiques de l'hydratation d'un ciment : t_1 correspond à la fin de la période d'induction, t_2 et t_3 représentent les temps respectifs des 2^{ème} et 3^{ème} pics.

L'attribution de ces 2 pics est encore controversée. D'après BENSTED, le premier de ces pics est attribuable à l'hydratation du C_3S pour former les CSH et la portlandite [BENSTED 87]. Le second pic résulte de l'hydratation du C_3A conduisant à la formation des aluminates de calcium hydratés. SAUVAT propose une attribution inverse de ces pics d'hydratation. Suite à des expériences menées par thermogravimétrie, nous privilégierons l'attribution proposée par SAUVAT. L'évolution de la chaleur dégagée au cours du temps est calculée par cumul des flux de chaleur, elle est représentative du degré d'avancement de l'hydratation [RAMACHANDRAN 92].

I.1.1. Influence de la teneur en peuplier naturel sur l'hydratation du ciment

Au cours de ces expériences, le rapport massique en peuplier naturel (b/c) varie de 2,5 à 7,5%. On remarque que le flux de chaleur est affecté par la présence du peuplier. L'introduction de peuplier naturel dans la pâte de ciment provoque un accroissement des temps t_1 et t_3 et ce d'autant plus que la concentration augmente (figure 28 a). L'accroissement du temps t_1 en fonction de la concentration en peuplier est faible et linéaire. Les résultats de RAMACHANDRAN *et al.* ont montré qu'il existait une relation linéaire entre la durée de la période d'induction et la concentration de la plupart des retardateurs [RAMACHANDRAN 92].

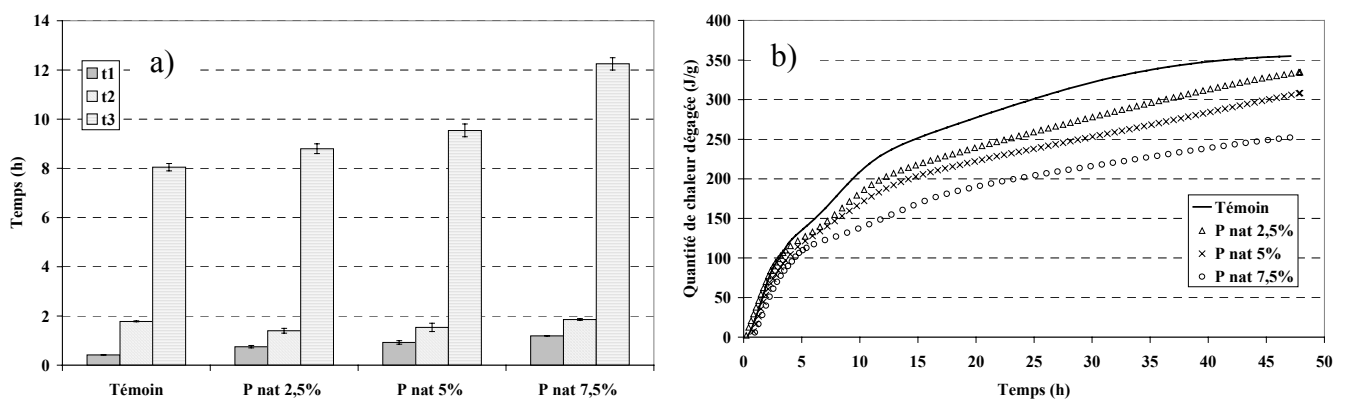


figure 28. a) Influence de la concentration en peuplier naturel sur les temps caractéristiques de l'hydratation, b) Quantité de chaleur dégagée

L'augmentation du temps t_3 et l'affaissement du flux thermique correspondant, laissent supposer un effet important du peuplier sur l'hydratation du C_3S . Le temps t_2 n'étant pas affecté par la présence de bois, il semble que l'hydratation du C_3A ne soit pas retardée. La quantité de chaleur dégagée au cours de l'hydratation est bien représentative des observations précédentes (figure 28 b). Le début de la courbe est très légèrement décalé dans le temps (t_1) et faiblement affecté. A partir de 5 heures d'hydratation, on observe un abaissement de la chaleur dégagée en fonction de la concentration en peuplier naturel.

I.1.2. Influence de la réтификаion sur l'hydratation du ciment

Les conditions opératoires utilisées avec les échantillons contenant du peuplier naturel sont conservées. Afin de déterminer l'influence de la réтификаion sur l'hydratation, le rapport b/c est fixé à 7,5% massique pour les 3 types de fibre.

Le peuplier rétifé change très peu la valeur des temps t_1 et t_2 par rapport au peuplier naturel (figure 29 a). Seule une légère tendance à l'augmentation de ces 2 temps, en fonction de la température de rétificaion, est observée. La longueur de la période d'induction (t_1) et le temps correspondant à l'hydratation de la phase C_3A (t_2) sont peu affectés par la rétificaion.

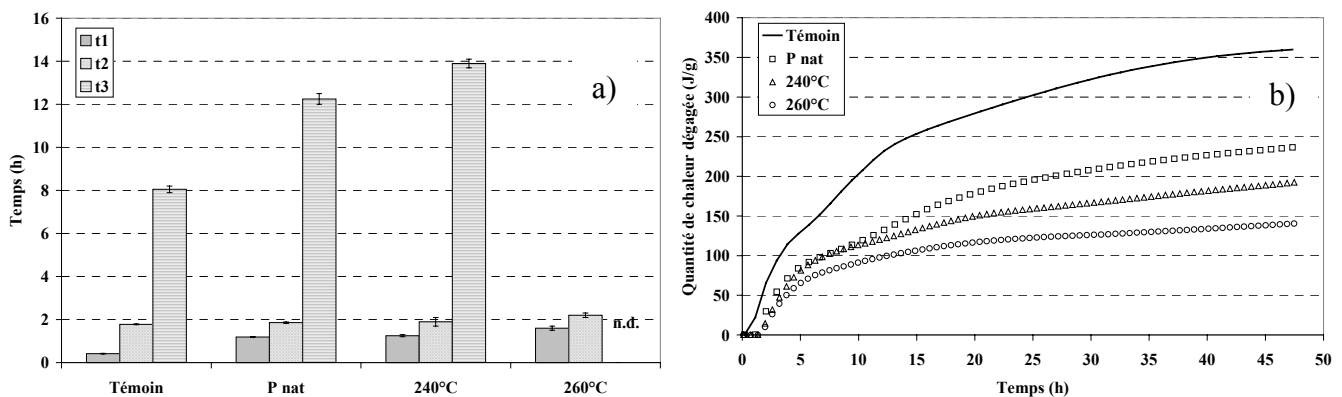


figure 29. a) Influence du peuplier rétifé sur les temps caractéristiques de l'hydratation, b) Quantité de chaleur dégagée

Une augmentation du temps t_3 est observée. Rappelons qu'il correspond au maximum du flux de chaleur issu de l'hydratation des phases silicatées. Il est égal respectivement à 12 à et 14 heures pour les formulations à base de peuplier naturel et rétifé à 240°C. Concernant le mélange ciment-peuplier rétifé à 260°C, le flux de chaleur est continuellement décroissant à partir de t_2 et ne présente pas de maximum déterminable (noté n.d. sur la figure 29 a).

Ces résultats indiquent que la formation des hydrates issus des phases silicatées est davantage perturbée par le bois rétifé. Le cumul de la quantité de chaleur dégagée au cours de l'hydratation est représenté sur la figure 29 b. Jusqu'à 4 heures d'hydratation, peu de différence n'est observable entre les 3 composites. Ce résultat est cohérent avec les valeurs des temps t_1 et t_2 . A partir de ce délai la quantité de chaleur cumulée diminue avec la température de rétifcation. Cela conforte l'hypothèse que l'hydratation des phases silicatées est fortement affectée par le peuplier rétifé.

1.2. Suivi de l'hydratation du ciment par conductimétrie

La mesure conductimétrique est une méthode classique pour l'étude de l'influence d'adjuvants sur la cinétique d'hydratation du ciment. Cette technique a été utilisée en présence de sciure de bois. Les expériences sont conduites en milieu dilué avec un rapport massique eau/ciment (e/c) constant, égal à 20.

I.2.1. Influence de la teneur en peuplier naturel sur l'hydratation du ciment

Le rapport massique bois/ciment (b/c) étudié est compris dans l'intervalle 20 à 70 % massique de sciure avec une augmentation de 10% entre chaque expérience.

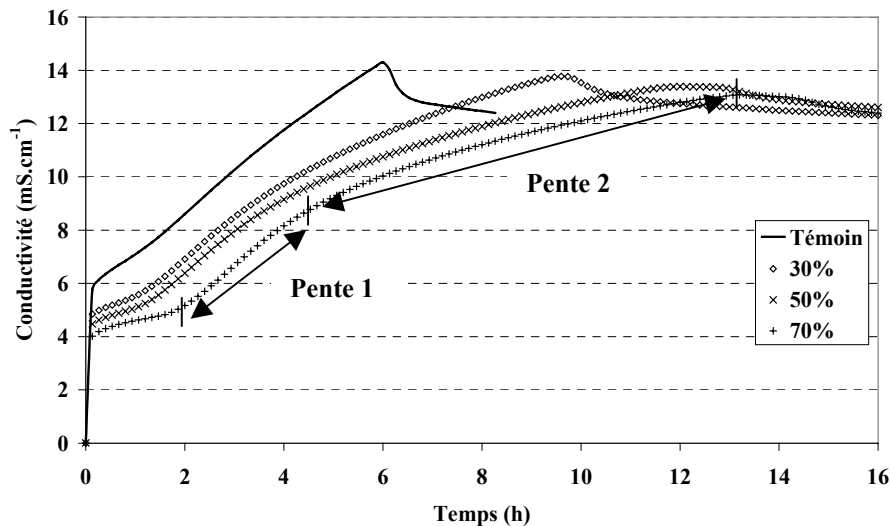


figure 30. Effet de la concentration en peuplier naturel sur l'hydratation du ciment en conductimétrie

Dans un souci de clarté, seules quatre courbes sont présentées sur la figure 30.

D'après les courbes conductimétriques, quatre différences majeures apparaissent entre l'hydratation du ciment témoin et l'hydratation des mélanges bois-ciment :

- Le temps nécessaire pour atteindre le maximum de conductivité est fortement affecté par la présence de peuplier (figure 31). Celui-ci est proportionnel à la concentration en bois introduite. Ces résultats montrent que la précipitation de la portlandite est fortement retardée par le bois en milieu dilué.

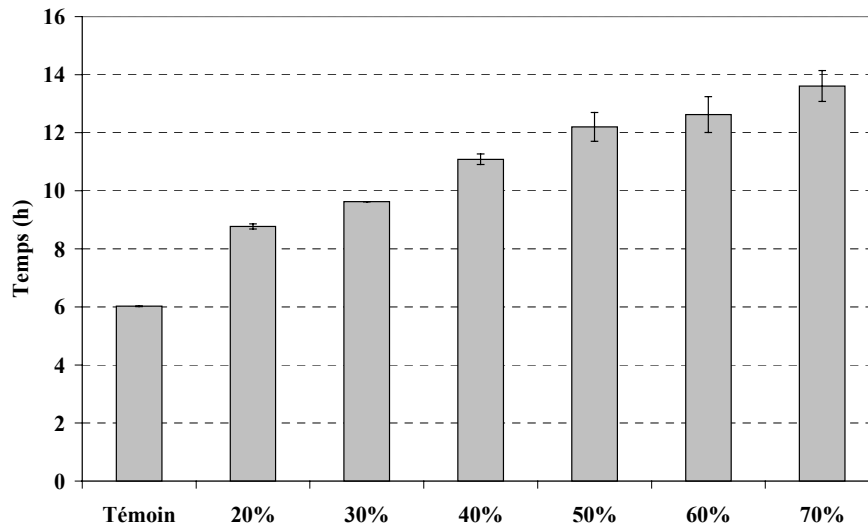


figure 31. Effet du rapport massique bois/ciment (%) sur le temps correspondant au maximum de la courbe conductimétrique

- La conductivité atteinte après la dissolution des espèces anhydres (conductivité au coude) diminue lorsque l'on introduit du peuplier. La valeur de cette conductivité se trouve être inversement proportionnelle à la teneur en bois introduite. La présence de bois dans la suspension de ciment pourrait réduire la dissolution des grains anhydres. Cette hypothèse sera étudiée au paragraphe I.2.4 de ce chapitre.
- L'apparition d'un palier, après la dissolution, correspond à un ralentissement du processus d'hydratation du ciment. La longueur du palier augmente avec la concentration en peuplier. GARRAULT-GAUFFINET *et al.* ont montré, par hydratation de C_3S , que la longueur du palier est dépendante du nombre de germes de CSH présent dans la suspension [GARRAULT-GAUFFINET 99]. La présence du bois peut alors limiter la germination des hydrates.

- La diminution et l'infléchissement de la pente de la courbe révèlent que le peuplier a tendance à modifier la cinétique de croissance des hydrates. D'après les travaux de COMPARET *et al.*, il est possible de déterminer 2 pentes correspondant à la croissance libre des hydrates et à la croissance limitée par la diffusion des espèces [COMPARET 97] (figure 30 page74). Pour le ciment témoin, la différence entre les deux pentes étant très faible, une seule valeur sera retenue, et ce quel que soit le mode de croissance.

La figure 32 représente l'évolution de ces pentes en fonction de la concentration en peuplier.

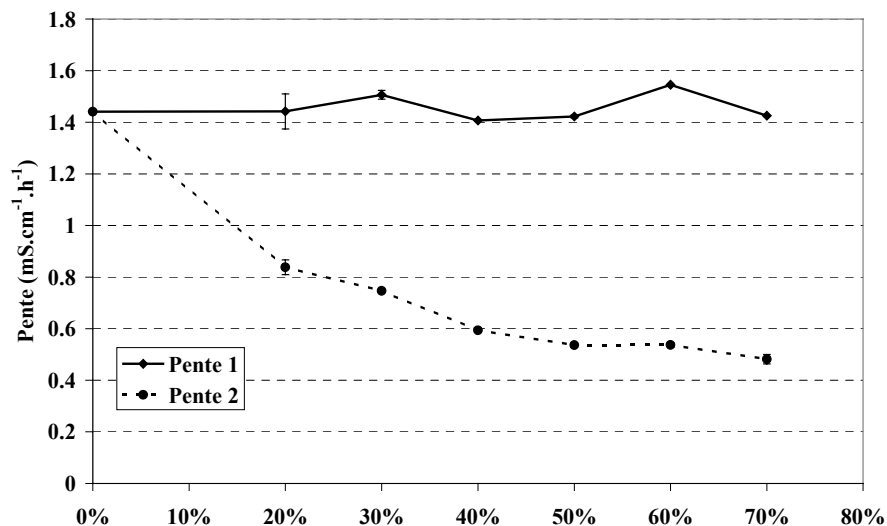


figure 32. Effet du rapport massique bois/ciment (%) sur les pentes de croissance libre et de croissance limitée par la diffusion

La pente 1, associée à la croissance libre, est très peu modifiée par la présence du bois, quelle que soit la concentration. La pente 2, liée à la croissance limitée par la diffusion, diminue de manière significative lorsque la concentration en peuplier augmente. Celle-ci chute de $1,45 \text{ mS.cm}^{-1}.\text{h}^{-1}$ dans le cas d'une suspension de ciment témoin à $0,48 \text{ mS.cm}^{-1}.\text{h}^{-1}$ dans le cas d'une suspension formulée avec un rapport massique b/c égal à 70%. Le peuplier semble ralentir la diffusion.

I.2.2. Influence de la réтификаction sur l'hydratation du ciment

La méthode utilisée pour le peuplier naturel a été appliquée avec un rapport b/c fixe et égal à 40% massique.

Le suivi de l'hydratation du ciment est présenté sur la figure 33 a. En présence de peuplier rétifé, la conductivité atteinte, après l'étape de dissolution initiale, est légèrement abaissée par rapport à celle du peuplier naturel.

Le temps nécessaire pour atteindre le maximum de la courbe conductimétrique (précipitation de CH) augmente avec la température de rétificaion (figure 33 b). Ce résultat est en accord avec le retard d'hydratation des phases silicatées obtenu en calorimétrie isotherme.

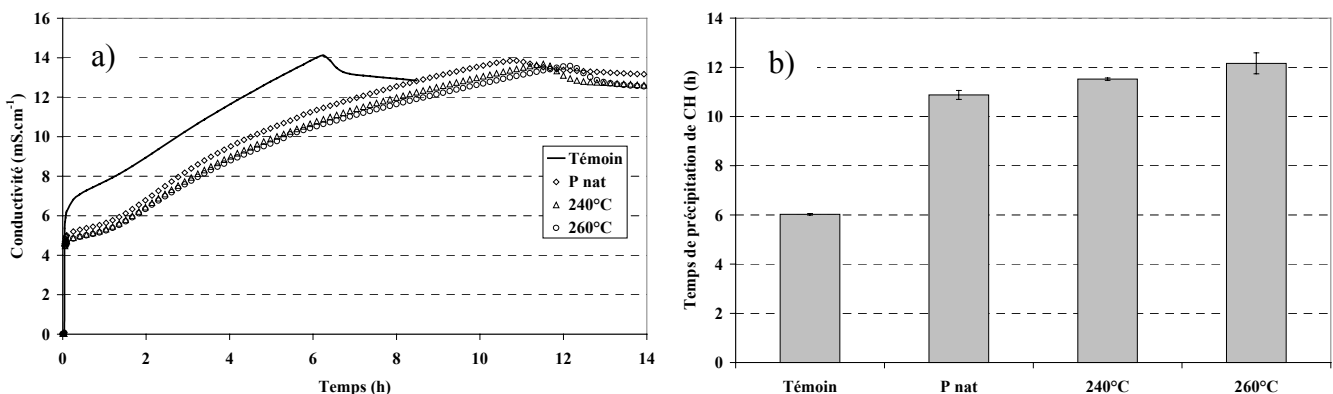


figure 33. a) Effet de la température de rétificaion sur l'hydratation du ciment en conductimétrie, b) Effet de la température de rétificaion sur le temps correspondant au maximum de la courbe conductimétrique

Lorsque l'on examine les pentes, on constate que la croissance des hydrates limitée par la diffusion (pente 2) n'est pas plus affectée par le peuplier rétifé que par le peuplier naturel (figure 34). La valeur de la pente 1 est égale à 1,4 mS.cm⁻¹.h⁻¹ pour le peuplier naturel contre 1,2 mS.cm⁻¹.h⁻¹ pour le peuplier rétifé à 260°C. Il est possible que le peuplier rétifé libère des molécules, en concentration suffisante, ralentissant la croissance libre des hydrates.

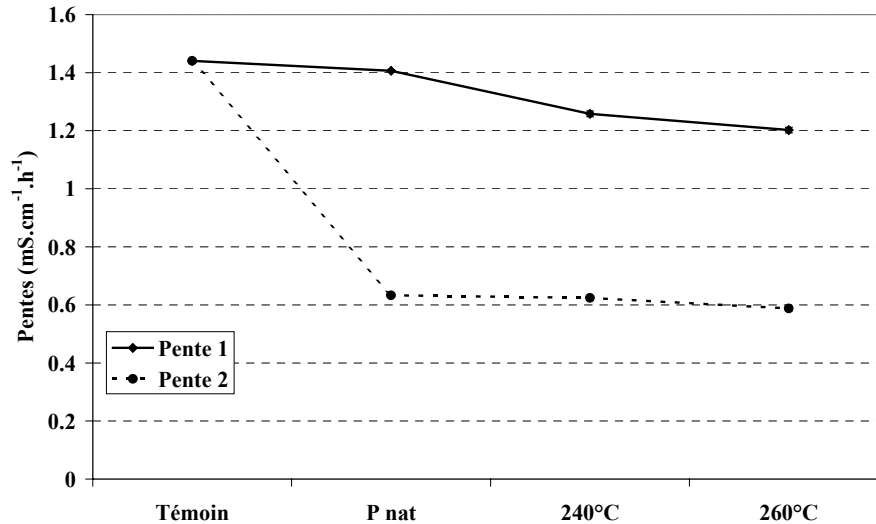


figure 34. Effet de la température de réification sur les pentes associées à la croissance libre et à la croissance limitée par la diffusion

I.2.3. Influence de la séquence d'introduction du peuplier naturel sur l'hydratation du ciment

D'après les travaux de BRUERE, certains retardateurs de prise ou réducteurs d'eau, présentent des pouvoirs retardateurs différents selon leur séquence d'ajout [BRUERE 63]. Afin de vérifier si le peuplier entre dans cette catégorie de retardateur, il est introduit dans la cellule conductimétrique de plus en plus tard ($b/c=0,4$). L'intervalle de temps est compris entre 5 et 60 minutes. Le ciment est introduit à $t = 2$ minutes.

Lorsque l'on compare l'introduction simultanée et l'introduction différée du peuplier, aucune différence sur le temps nécessaire à la précipitation de la portlandite n'est observée (figure 35 a). La même constatation peut être faite au sujet des pentes et de la durée du palier. Il semble alors que le bois possède le même pouvoir retardateur et conserve son action sur l'hydratation du ciment quel que soit sa séquence d'introduction.

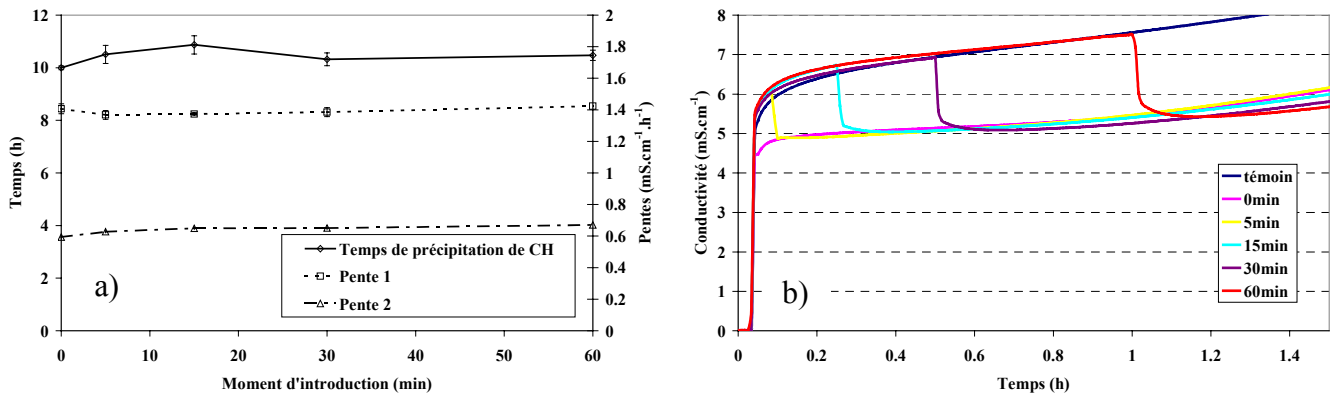


figure 35. a) Effet de la séquence d'introduction du bois sur la précipitation de la portlandite et les pentes de conductivité, b) Effet de la séquence d'introduction du bois sur la conductivité

La figure 35 b. représente l'évolution de la conductivité dans les premiers instants. L'introduction de bois entraîne une chute brutale de la conductivité. Après cette chute, la conductivité suit celle du mélange bois-ciment avec introduction simultanée.

Par suivi du pH au cours de l'hydratation et la loi de Kohlrausch (Chapitre II §I.1.), il est possible d'attribuer la chute brutale de la conductivité lors de l'introduction du bois à une diminution de la concentration en ions hydroxydes.

La figure 36 représente l'évolution de la concentration en OH⁻ pour le ciment témoin, pour 40% de peuplier introduit simultanément avec le ciment et pour 40% de peuplier introduit à t = 30 minutes. Entre 29 et 48 minutes, la conductivité expérimentale est abaissée de 1,75 mS.cm⁻¹. Le calcul, associé à la diminution de la concentration en ions hydroxydes, donne une valeur égale à 1,65 mS.cm⁻¹. L'abaissement de la conductivité mesurée en présence de bois semble fortement corrélée à la concentration en ions hydroxydes. L'écart peut être associé à l'incertitude sur la mesure du pH ($\Delta\text{pH}=0,02$). Il est cependant possible que d'autres ions soient affectés par l'ajout de bois.

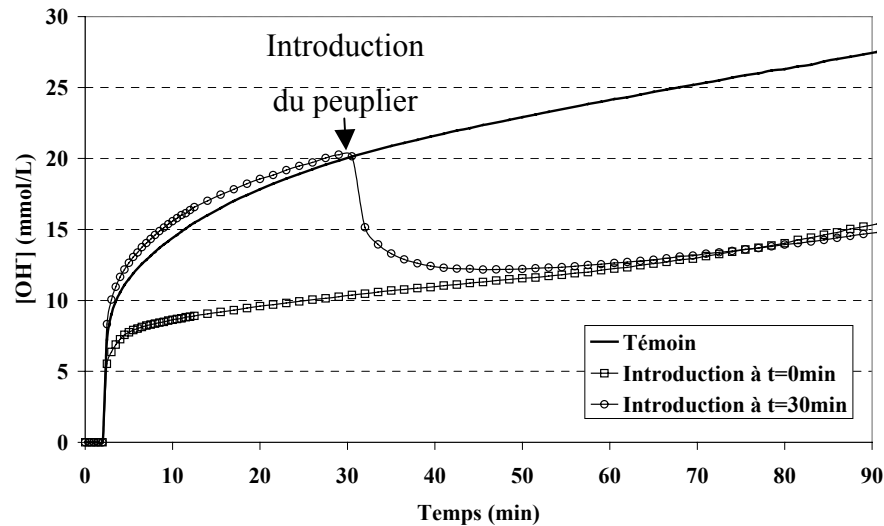


figure 36. Effet de la séquence d'introduction du bois sur les ions hydroxydes

I.2.4. Effet du peuplier naturel sur la dissolution du ciment

Dans le but de comprendre la diminution de la conductivité de départ, nous avons suivi la dissolution du ciment par conductimétrie avec un rapport e/c fixé à 8000. Dans ces conditions, la saturation par rapport aux hydrates n'est jamais atteinte [COMPARET 97].

Dans une cellule thermostatée remplie d'1L d'eau ultra pure, 125mg de ciment et une masse croissante de bois (b/c = 40%, 200% et 1000%) sont introduits simultanément.

Lorsque l'on introduit une concentration croissante de peuplier naturel, on note une diminution proportionnelle de la conductivité maximale (figure 37 a). **Il est toutefois impossible de conclure que le peuplier naturel réduit la dissolution du ciment.** Ce résultat ne reflète qu'une diminution de la concentration ionique dans le milieu. Or plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer cette diminution de conductivité :

- Diminution de la dissolution des phases anhydres.
- Diminution de la concentration en ions par un phénomène d'absorption du milieu par le bois.
- Diminution de la concentration d'un ou plusieurs ions par un phénomène d'adsorption ou de réaction chimique avec le bois.

Afin d'expliquer la diminution de la conductivité maximale, nous allons procéder par élimination. Le phénomène d'absorption du milieu par le bois est étudiée en imbibant d'eau, 1,25g de bois pendant 1 heure ($b/c=1000\%$). Cette durée est choisie afin de saturer la fibre en eau. La sciure « mouillée » est ensuite recueillie et introduite dans la cellule de mesure. Les courbes conductimétriques obtenues avec le rapport $b/c=1000\%$ de bois « mouillé » et « sec » sont identiques. Nous pouvons alors exclure l'hypothèse de l'absorption du milieu par le bois.

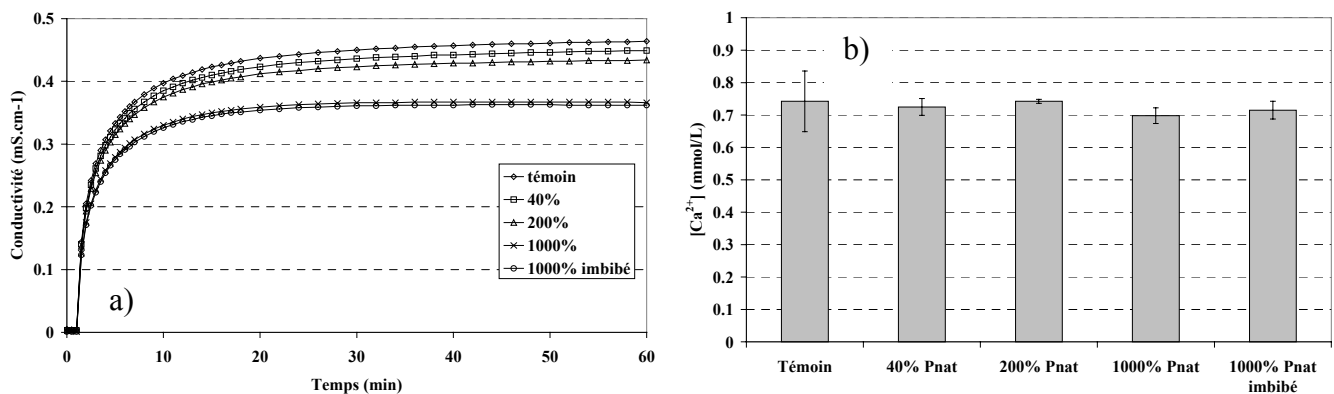


figure 37. a) Effet du rapport massique bois/ciment (%) sur la dissolution du ciment en conductimétrie, b) Effet du rapport massique bois/ciment (%) sur la concentration en calcium mesurée par chromatographie ionique

La dissolution des espèces a été caractérisée par dosage du calcium par chromatographie ionique. La concentration de cet ion est caractéristique de l'état du système puisqu'il est présent dans les quatre phases du ciment et dans le gypse. L'échantillon à analyser est prélevé sur le palier conductimétrique ($t = 60 \text{ min}$), c'est à dire lorsque la dissolution est complète. La figure 37 b. témoigne que la concentration en calcium est constante quelle que soit la concentration en bois introduite. Il semble que la dissolution totale des phases anhydres ne soit pas affectée par le bois. La troisième hypothèse paraît être alors la plus probable.

Nous avons vu précédemment que la concentration en ions hydroxydes était fortement diminuée par la présence du bois. Nous avons alors émis l'hypothèse que le même phénomène se produisait et pouvait expliquer la diminution de conductivité observée. Nous avons mesuré le pH de la solution à $t = 60$ minutes. Les valeurs de pH sont consignées dans le tableau 14. Le pH de la solution, et donc la concentration en ions hydroxydes, diminue de manière significative avec la concentration en peuplier. En utilisant la loi de Kohlrausch et en considérant que seuls les ions hydroxydes sont affectés par la présence du bois, nous avons calculé l'écart de conductivité associé à la diminution des ions OH^- . Nous constatons que ce phénomène est très bien corrélé à l'écart de conductivité expérimental mesuré.

	Témoin	40% P nat	1000% P nat
pH	11.02	10.99	10.70
$[\text{OH}^-]$ (mol/L)	0.00105	0.00098	0.00050
$\Delta\sigma$ calculé ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)		0.014	0.108
$\Delta\sigma$ mesuré ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)		0.016	0.105

tableau 14. Effet du peuplier sur le pH de la solution de ciment

Nous pouvons alors affirmer que la **dissolution totale** des grains anhydres n'est pas modifiée par la présence de bois. En revanche, la concentration en ions hydroxydes est fortement diminuée lors de l'introduction de bois. Cette concentration semble être un paramètre important qu'il ne faudra pas négliger dans le reste de l'étude. Il semble qu'il y ait réaction entre les ions hydroxydes et les composants du bois. Ceci fera l'objet d'une étude plus approfondie au chapitre V.

I.3. Conclusion

L'étude calorimétrique en milieu concentré a révélé le pouvoir retardateur et inhibiteur du peuplier sur l'hydratation du ciment. Son action semble prépondérante sur l'hydratation des phases silicatées. Le peuplier rétififié accroît très légèrement les temps t_1 et t_2 par rapport au peuplier naturel. Le temps t_3 est fortement augmenté. En conséquence, les phases silicatées sont plus perturbées par la fibre rétififiée.

L'étude en milieu dilué a permis de mettre en évidence un retard important sur la précipitation de la portlandite. Ce retard est proportionnel à la concentration massique en bois et dépend de la température de traitement de la fibre. Le moment d'introduction ne change pas ou peu son pouvoir retardateur. La croissance, en particulier la croissance limitée par la diffusion, est fortement diminuée par le peuplier (naturel ou rétififié). La dissolution totale des grains anhydres n'est pas modifiée. La présence de bois abaisse fortement la concentration initiale en ions hydroxydes de la suspension de ciment.

II. Influence de la fibre de peuplier sur l'hydratation du ciment

Les études précédentes ont décrit un comportement global de l'hydratation et de ses modifications par le bois. Nous allons, à présent, suivre l'hydratation des différentes phases du ciment. Nous commencerons par étudier l'hydratation des phases silicatées et la formation de leurs hydrates (CH et CSH).

II.1. Effet du peuplier sur l'hydratation des phases silicatées

II.1.1. Influence sur la portlandite

Trois techniques sont mises en œuvre pour suivre l'impact du bois sur l'hydratation des phases du ciment : la spectrométrie infrarouge, la thermogravimétrie et la diffraction des rayons X. Ces techniques permettent l'analyse des pâtes de ciment pour des échéances de 1 à 48 heures d'hydratation. Le rapport e/c est fixé à 0,4. Concernant les formulations à base de peuplier, la fibre se présente sous forme de copeaux et le rapport b/c est égal à 7,5% ou à 20% massique. La méthode de préparation des échantillons est spécifiée au chapitre II §II.2.

II.1.1.1. Analyse par spectrométrie infrarouge des pâtes de ciment

L'analyse par IRTF est menée sur les pâtes de ciment hydratées pendant 24 heures. Elle donne une première approche de l'effet du bois sur la cinétique de formation de la portlandite.

II.1.1.1.1. Influence de la teneur en peuplier naturel

L'évolution de la bande fine centrée sur 3640 cm^{-1} , caractéristique des vibrations $\nu\text{-OH}$, permet de suivre la formation de la portlandite. La figure 38 représente l'évolution de la teneur en portlandite en fonction du pourcentage massique de peuplier naturel (7,5% et 20%). L'intensité de la bande est fortement diminuée en présence de bois. Ceci signifie que la fibre végétale inhibe la précipitation de CH. L'inhibition est accrue lorsque la teneur en peuplier augmente.

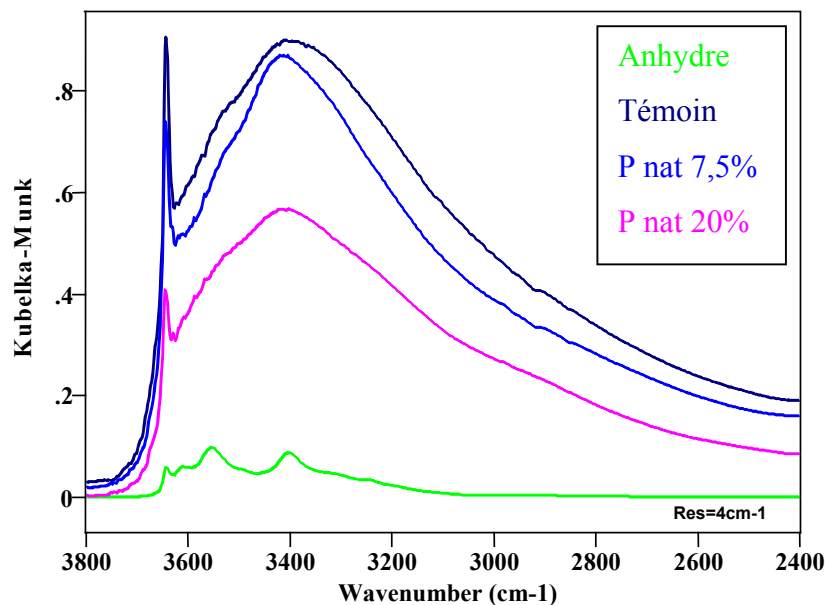


figure 38. Spectre infrarouge du ciment anhydre et hydraté 24 heures avec ou sans peuplier

II.1.1.1.2. Influence de la réтификаction

Afin de déterminer l'influence de la rétificaction, le rapport b/c est fixé à 20% massique de copeaux.

L'intensité de la bande est identique dans les formulations à base de peuplier naturel et de peuplier rétififié à 240°C (figure 39). Le pourcentage de portlandite est alors égal dans ces 2 composites. Dans le mélange ciment-peuplier rétififié à 260°C, l'intensité de la bande est plus faible. Ainsi, jusqu'à 24 heures d'hydratation, le peuplier rétififié à 260°C inhibe davantage la formation de la portlandite.

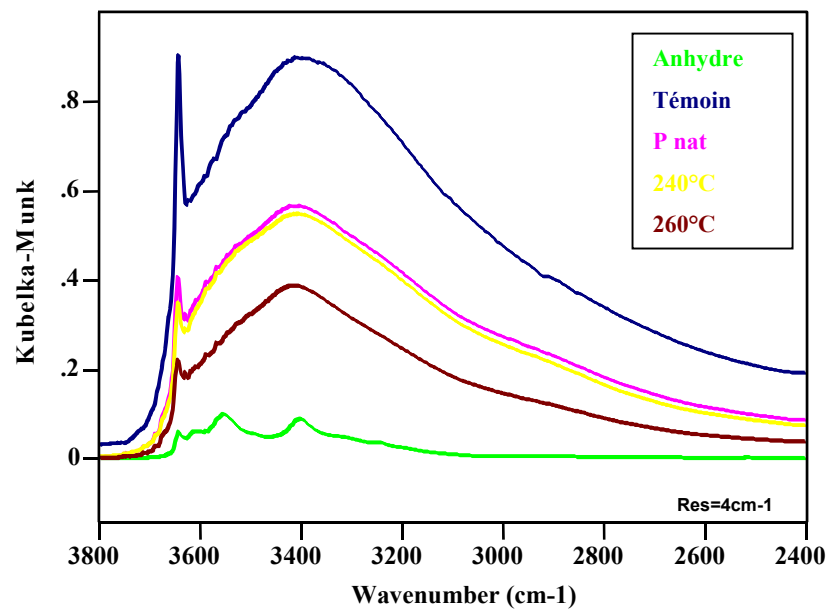


figure 39. Spectre infrarouge du ciment anhydre et hydraté 24 heures en présence de 20% de peuplier naturel ou rétififié

Dans le but d'approfondir cette étude, un suivi cinétique est entrepris. La quantification de la teneur en portlandite est menée par analyse thermogravimétrique.

II.1.1.2. Analyse par thermogravimétrie et diffraction des rayons X des pâtes de ciment

II.1.1.2.1. Méthodologie

L'analyse thermogravimétrique est une technique couramment utilisée pour étudier l'effet d'adjuvants sur l'hydratation du ciment. Elle permet l'identification et la quantification des hydrates et du carbonate de calcium formés.

La présence de produits organiques issus de la décomposition thermique du bois est une source de pollution pour l'appareil et masque le signal TG. Il est alors nécessaire d'éliminer toute trace de matière végétale. Cette opération est effectuée par tamisage du mélange bois-ciment.

Afin de limiter au maximum la carbonatation du ciment, de l'azote a été utilisé comme atmosphère de séchage. Les échantillons sont placés dans une enceinte étanche dont l'atmosphère est saturée en eau. VALLEE a montré que la carbonatation est minimale dans ces conditions [VALLEE 99].

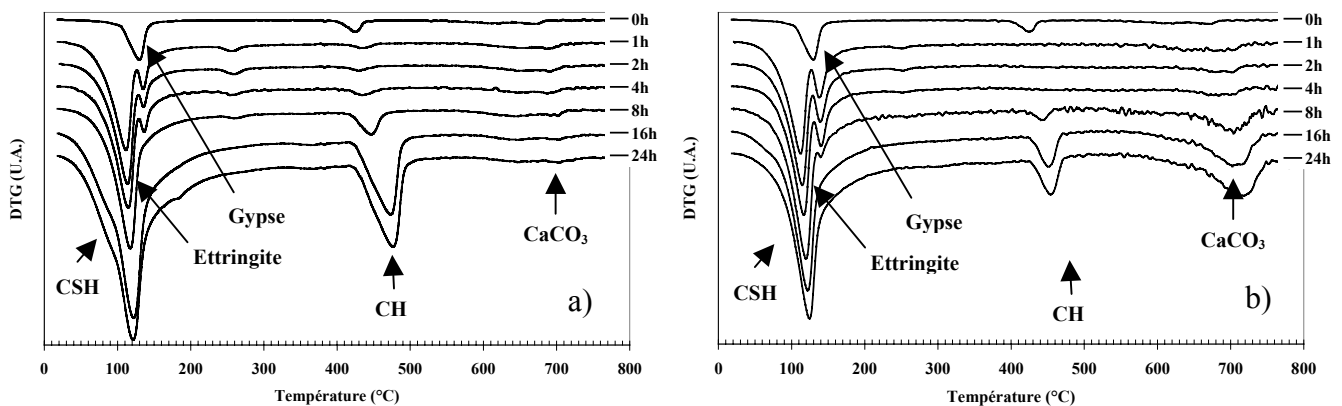


figure 40. a) Evolution des courbes DTG du ciment témoin jusqu'à 24 heures d'hydratation, b) Evolution des courbes DTG du mélange ciment + 20% de peuplier naturel jusqu'à 24 heures d'hydratation

Les échantillons de ciment hydratés avec ou sans bois, stoppés selon la méthode décrite dans le chapitre II §II.2. p 44, sont analysés par ATG/DSC. L'évolution des courbes DTG du ciment témoin et du ciment + 20% peuplier naturel est présentée sur la figure 40.

II.1.1.2.2. Influence de la teneur en peuplier naturel

La portlandite a été quantifiée à partir des courbes de TG pour le ciment témoin et pour le mélange bois-ciment à 7,5% et 20% selon la méthode de SILVA [SILVA 02]. Elle permet de suivre la cinétique de formation de la portlandite. L'évolution du pourcentage massique en portlandite est représentée sur la figure 41. Dans le cas du ciment témoin et des mélanges bois-ciment, on remarque une augmentation de la quantité de portlandite formée au cours du temps. Toutefois, la présence de bois inhibe fortement la formation de la portlandite et ce dès les premières heures d'hydratation. L'effet d'inhibition est accru avec la concentration massique en peuplier. Ces résultats confirment l'évolution des spectres IR en fonction de la quantité de bois.

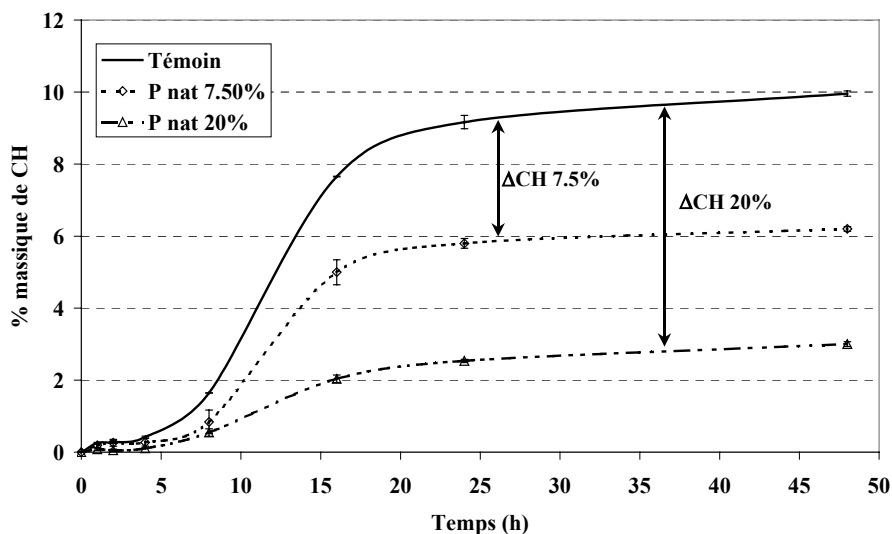


figure 41. Effet du peuplier naturel sur la teneur en portlandite

Plusieurs auteurs ont étudié l'hydratation du C_3S en présence de différents adjuvants retardateurs. MONOSI *et al.* indiquent que la présence de 0,3% de lignosulfonate de sodium inhibe complètement l'hydratation du C_3S pendant plus de 14 jours [MONOSI 82].

L'hydratation du C_3S en présence de 0,1% de glucose ou de lignosulfonate ou 0,01% de gluconate de sodium montre qu'avant 7 jours d'hydratation, aucun hydrate n'est observable [MILLESTONE 79]. En ce qui concerne le système C_3S (77%)- C_3A (19%)-Gypse (4%), plus proche d'un ciment, le glucose, le gluconate de sodium et les lignosulfonates inhibent la formation de la portlandite pendant plus d'un jour [RAMACHANDRAN 95]. Le bois présente un effet similaire mais de moindre importance.

La diffraction des rayons X est employée pour corréler les résultats de l'analyse thermique. Elle permet le suivi de la portlandite et de la consommation des silicates. Les diffractogrammes sont enregistrés après 8h et 24h d'hydratation pour le ciment témoin et le composite à 20% en masse de peuplier.

ISMAIL *et al.* et FU *et al.* ont utilisé l'intensité des pics de diffraction pour suivre la formation de la portlandite [ISMAIL 91], de l'ettringite et la consommation du gypse [FU 95]. Les phases d'un ciment étant sujettes à des orientations préférentielles, la quantification a été effectuée par la méthode de Rietveld.

En normalisant par rapport au ciment témoin, nous avons comparé les résultats obtenus par analyse thermique et par DRX (figure 42 a). Une bonne corrélation entre les deux techniques a été obtenue. Après 8h d'hydratation, la teneur en portlandite en présence de peuplier est seulement égale à 30-35% de celle du ciment témoin. Après 24h d'hydratation cette teneur chute à environ 25%. Nous confirmons alors l'inhibition de la formation de la portlandite lorsque l'hydratation du ciment se produit en présence de peuplier naturel.

La diffraction des rayons X permet aussi le suivi des phases silicatées anhydres. En raison de la superposition des pics correspondant à C_3S et C_2S , les teneurs des silicates de calcium ont été additionnées puis normalisées par rapport au ciment témoin. Les résultats sont présentés sur la figure 42 b. Après 24h d'hydratation, le composite présente une teneur en silicates de calcium, n'ayant pas réagi, supérieure à celle du témoin. Cette observation peut expliquer en partie la plus faible teneur en portlandite.

Après 8h d'hydratation, la teneur en silicates de calcium anhydres du composite est équivalente à celle du ciment témoin (rapport $\approx 95\%$) contre seulement 30% de portlandite formée. Il semble alors qu'un phénomène supplémentaire à la diminution de la vitesse de dissolution des silicates soit responsable de l'inhibition de la formation de la portlandite.

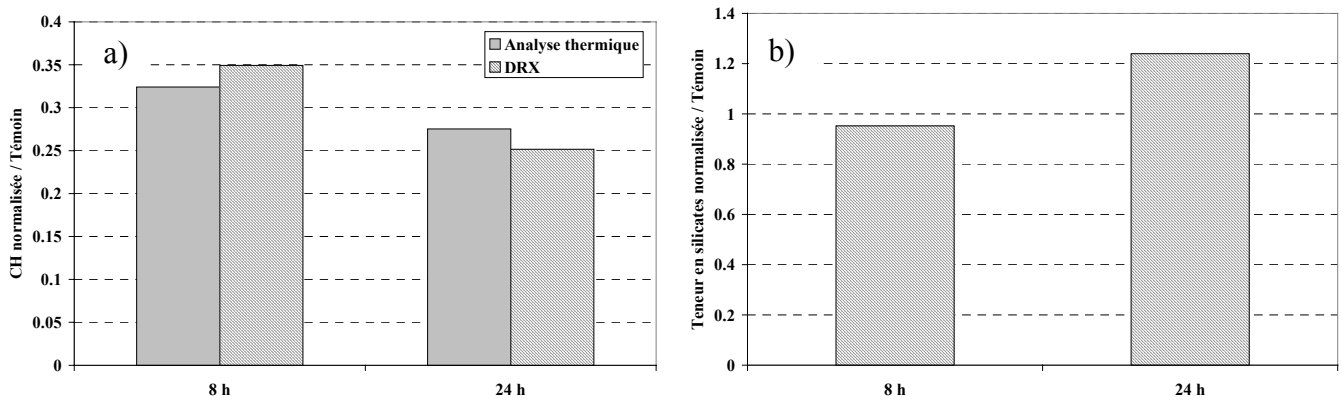


figure 42. a) Corrélation TG/DRX de la teneur en portlandite pour 20% de bois normalisée par rapport au témoin après 8h et 24h d'hydratation, b) Teneur en silicates anhydres pour 20% de bois normalisée par rapport au témoin après 8h et 24h d'hydratation

II.1.1.2.3. Influence de la réтификаtion

La figure 43 représente l'évolution du pourcentage massique en portlandite formée dans les pâtes de ciment jusqu'à 48 heures d'hydratation. La quantité de portlandite mesurée dans les composites est fortement abaissée par rapport à celle du ciment témoin. Le phénomène d'inhibition observé en présence de peuplier naturel est de nouveau détecté. Pour une hydratation comprise entre 8 et 24 heures, la teneur en portlandite dans les pâtes de ciment décroît selon l'ordre suivant : P nat > 240°C > 260°C. L'inhibition est alors légèrement supérieure avec du peuplier rétifé et croît avec la température de traitement. Ce résultat confirme ce qui est observé par spectroscopie infrarouge. Entre 24 et 48 heures, la différence de teneur en CH entre les 3 composites tend à se réduire puis à s'annuler après 48 heures d'hydratation sans toutefois retrouver celle du ciment témoin.

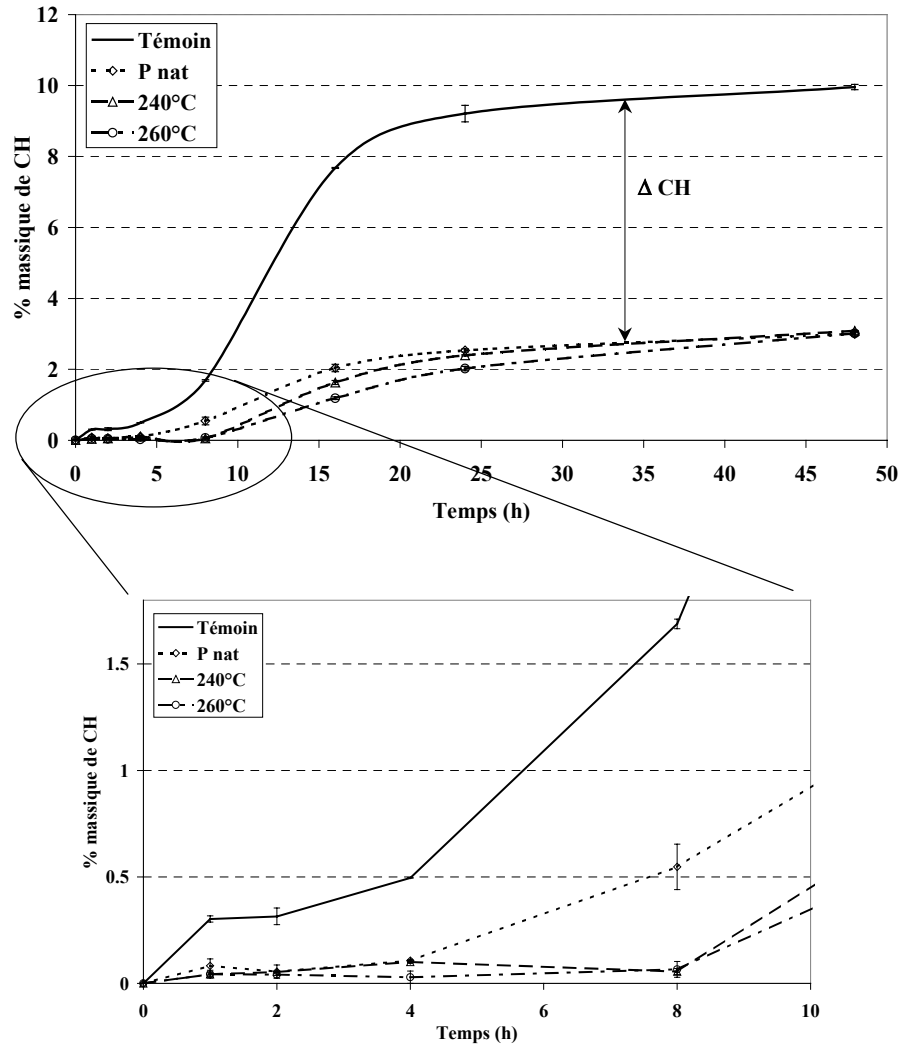


figure 43. Effet du peuplier rétifé sur la teneur en portlandite

La thermogravimétrie permet de valider l'accroissement de l'inhibition avec la température de réтификаtion et de confirmer le phénomène de retard de précipitation observé en calorimétrie isotherme (t_3). En se focalisant sur la zone 0 - 10 heures, on constate qu'après 8 heures d'hydratation, la portlandite a commencé à précipiter en présence de peuplier naturel. Dans le même délai, la quantité de CH n'a pas évolué pour les formulations à base de peuplier rétifé. Cela signifie que la période d'induction des phases silicatées est augmentée.

Ce résultat est confirmé par la diffraction des rayons X. Les teneurs obtenues après 8 heures d'hydratation sont disponibles dans le tableau ci-dessous. Dans le cas du peuplier rétifé à 260°C, la teneur en portlandite est trop faible pour être détectée.

	P nat	240°C	260°C
% massique CH / Témoin	35	2	n.d.

tableau 15. Teneur en portlandite, normalisée par rapport au témoin, déterminée par DRX après 8 heures d'hydratation

Concernant les phases silicatées anhydres, les mêmes résultats sont obtenus qu'avec le peuplier naturel. Une diminution de la dissolution de ces phases intervient aussi avec du peuplier rétifé.

II.1.2. Influence sur le carbonate de calcium

SILVA *et al.* ont montré qu'en présence d'un copolymère éthylène / vinyle acétate (EVA), il existait une relation entre la diminution de la quantité de portlandite et l'augmentation du carbonate de calcium [SILVA 02]. Nous avons donc suivi et quantifié la perte de masse associée à la libération de CO₂ par analyse thermique.

II.1.2.1. Analyse thermogravimétrique des pâtes de ciment

II.1.2.1.1. Influence de la teneur en peuplier naturel

Dans le cas du ciment témoin, la quantité de carbonate de calcium augmente linéairement et faiblement jusqu'à 48 heures (figure 44). L'accroissement de la carbonatation est attribué à la méthode de séchage des échantillons. Il est considéré comme identique pour le ciment témoin et pour les composites.

En présence de peuplier, nous observons une quantité de carbonate de calcium nettement supérieure à celle du ciment témoin. Le pourcentage massique de phase carbonatée augmente avec la concentration en peuplier.

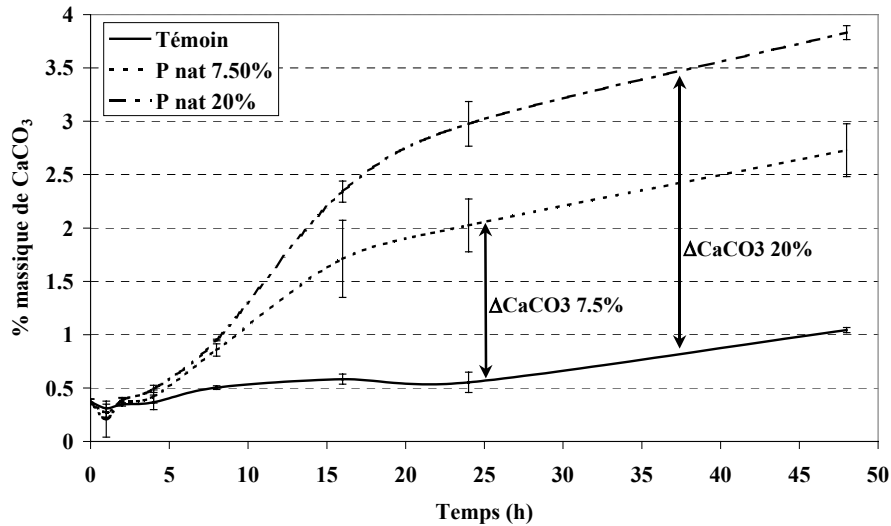


figure 44. Effet du peuplier naturel sur la teneur en carbonate de calcium

Nous avons cherché une corrélation entre le déficit en portlandite et l'augmentation de la teneur en carbonate de calcium. Pour chaque stoppage, la différence de teneur en portlandite (ΔCH sur la figure 41) et en carbonate de calcium ($\Delta CaCO_3$ sur la figure 44) est calculée entre les mélanges bois-ciment et le ciment témoin. Elles sont exprimées en mole de CH ou $CaCO_3$ par gramme de ciment. Dans le cas où la totalité du déficit en CH serait imputable à la carbonatation, la courbe $\Delta CaCO_3$ en fonction de ΔCH présenterait une pente égale à -1 .

Les résultats sont présentés sur la figure 45. Quelle que soit la concentration en peuplier introduite dans le ciment, la valeur de la pente est proche de $-0,3$. Cela signifie que seulement 30% de la portlandite non formée est attribuable à un surplus de carbonatation. Contrairement à SILVA, qui obtenait une pente d'environ $-0,8$ le peuplier possède un réel effet inhibiteur sur la formation de la portlandite.

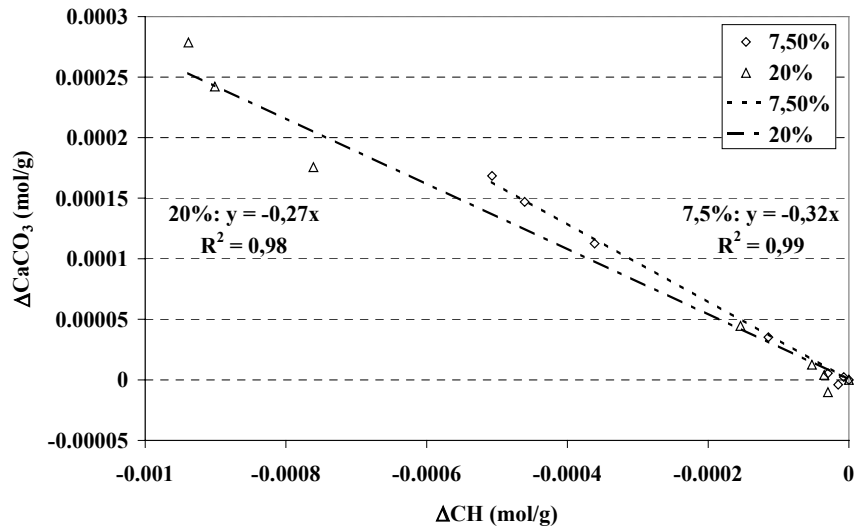


figure 45. Corrélation entre la diminution de la teneur en portlandite et l'augmentation de la carbonatation

II.1.2.1.2. Influence de la réтификаtion

La teneur en carbonate de calcium dans les pâtes est supérieure à celle du ciment témoin. Compte tenu de l'importance des écarts types, il est difficile de comparer les différents composites. Le taux de carbonate de calcium semble identique, que le bois soit naturel ou rétifé et ce, quelle que soit la température de traitement.

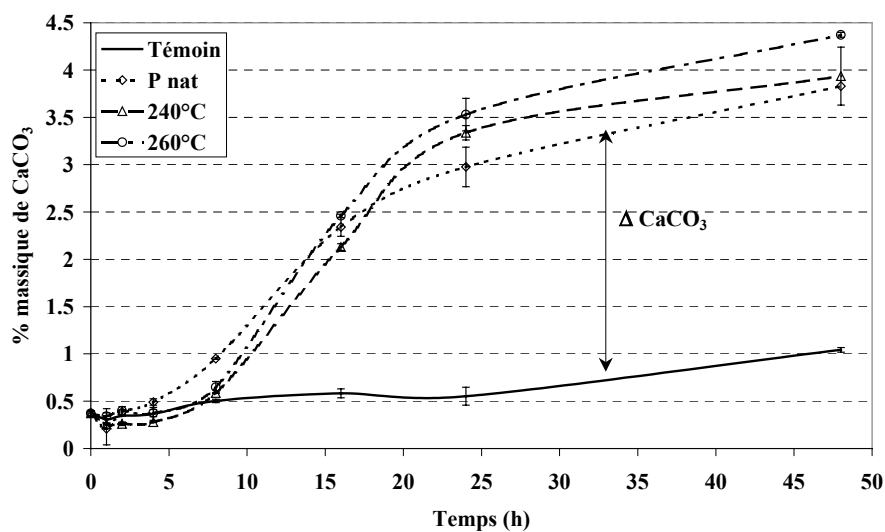


figure 46. Effet du peuplier rétifé sur la teneur en carbonate de calcium

La corrélation entre la portlandite déficitaire (ΔCH) et le carbonate supplémentaire ($\Delta CaCO_3$), symbolisée sur la figure 47, montre que les 3 formulations présentent des comportements semblables. Malgré des dispersions importantes, les pentes corrélant ces 2 phases sont proches de -0,3. Cela signifie que le traitement thermique du bois n'entraîne pas de phénomène de carbonatation supplémentaire par rapport au bois naturel.

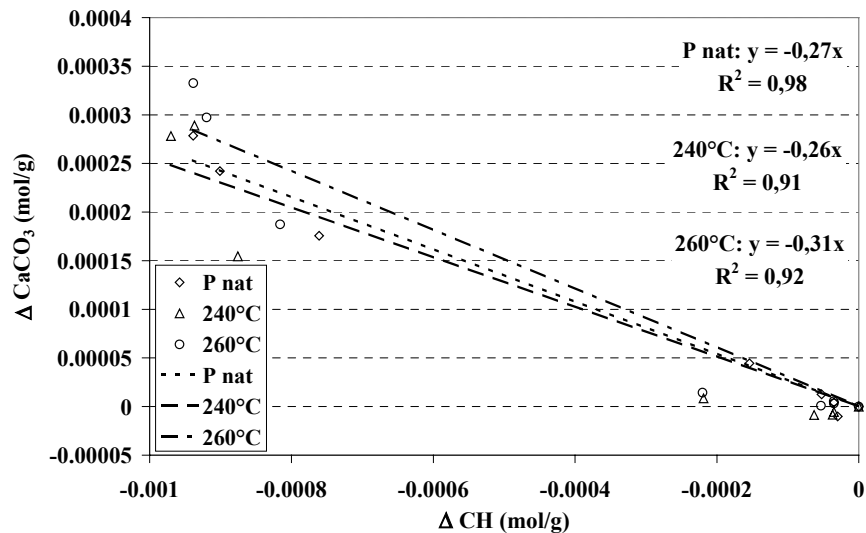


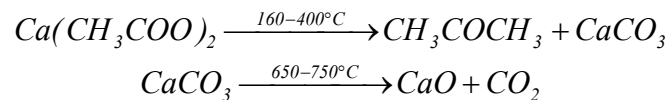
figure 47. Corrélation entre la diminution de la teneur en portlandite et l'augmentation de la carbonatation

En résumé, sous l'action du bois, qu'il soit naturel ou rétifé, 3 paramètres agissent sur la teneur en portlandite dans les pâtes de ciment : une diminution de la dissolution des anhydres, une augmentation de la carbonatation, une inhibition de la précipitation de l'hydrate.

II.1.2.2. Analyse par spectrométrie infrarouge des pâtes de ciment

II.1.2.2.1. Influence de la teneur en peuplier naturel

Nous avons observé, par thermogravimétrie, une augmentation du taux de carbonate de calcium dans les pâtes contenant du bois. D'après SILVA *et al.*, cette augmentation peut provenir de la dégradation thermique du complexe $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. La littérature semble indiquer que la calcination de ce complexe libère de l'acétone gazeux et forme du carbonate de calcium (Procédé de fabrication de l'acétone, Merck index 1989, [DEVI 98], [ADÁNEZ 99] [SILVA 02]). Ce dernier se dégrade ensuite en libérant du CO_2 . La séquence de réactions de dégradation thermique proposée dans la littérature est la suivante :



D'après SILVA *et al.* l'EVA (copolymère éthylène / vinyle acétate) libère, par hydrolyse basique, des ions acétates dans le milieu qui se complexent avec les ions calcium. De part la présence de groupes acétates sur ses hémicelluloses du peuplier, un raisonnement analogue peut être envisagé. Ils observent en infrarouge une bande entre 1558 et 1568 cm^{-1} qu'ils attribuent aux anions carboxylates ($-\text{COO}^-$) issus de la dégradation de l'EVA. Dans le cas des ciments hydratés en présence de bois, aucune bande dans cette région n'a été détectée. La bande large centrée sur 1460 cm^{-1} , issue des vibrations des liaisons C-O du carbonate de calcium, augmente d'intensité avec le peuplier (figure 48). L'intensité de celle-ci est d'autant plus importante que la concentration en peuplier croît. Ce résultat confirme l'augmentation de la carbonatation observée en analyse thermique en présence de peuplier.

La carbonatation des alcalins et des alcalinoterreux par le bois est un phénomène connu dans l'industrie papetière. Dans les années 1850, la fabrication de la pulpe à papier résultait d'une hydrolyse du bois à l'aide d'hydroxyde de sodium à haute température et sous pression. Le résidu obtenu après évaporation de la liqueur, était constitué de carbonate de sodium [SJÖSTRÖM 93]. L'hydroxyde de sodium était ensuite régénéré par de l'hydroxyde de calcium.

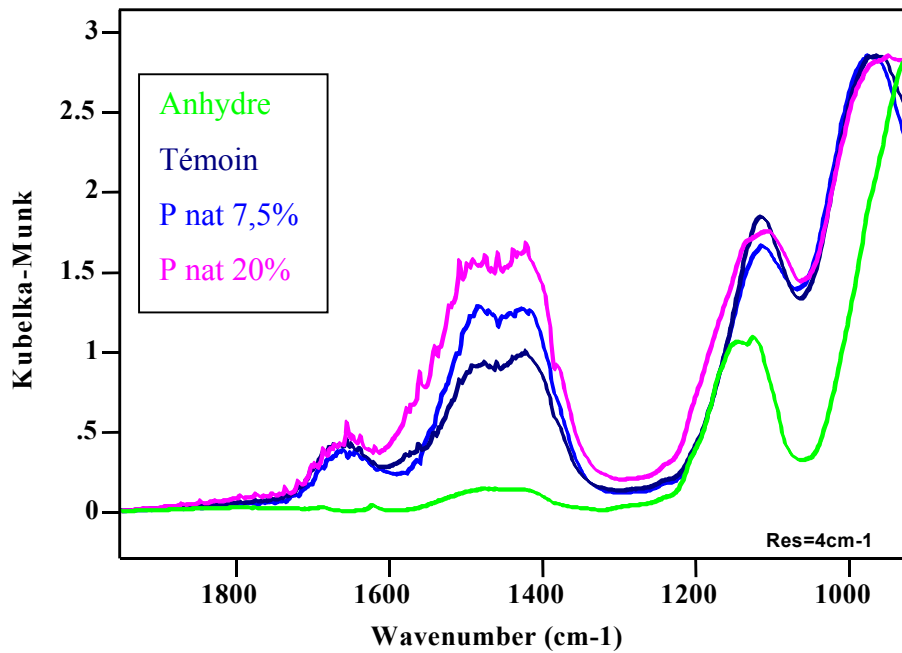


figure 48. Spectre infrarouge du ciment anhydre et hydraté 24 heures avec ou sans peuplier naturel

II.1.2.2.2. Influence de la réification

Comme dans le cas du peuplier naturel, il n'a pas été possible de détecter la présence de complexes $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Nous constatons une augmentation de la carbonatation du ciment en présence de peuplier réifié (figure 49). La température de réification ne semble pas avoir d'influence sur le taux de carbonate de calcium.

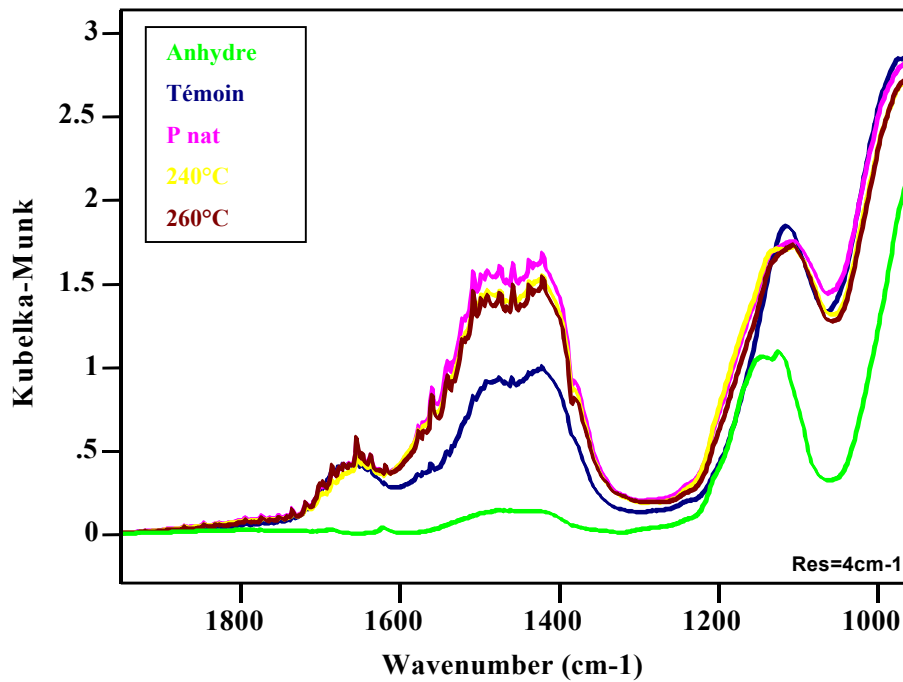


figure 49. Spectre infrarouge du ciment anhydre et hydraté 24 heures en présence de 20% de peuplier naturel ou rétifé

Afin de comprendre le phénomène d'inhibition et de retard à la précipitation de la portlandite, la phase interstitielle a été analysée par chromatographie ionique en milieu dilué.

II.1.3. Analyse de la phase interstitielle par chromatographie ionique

Cette méthode d'analyse permet le suivi, au cours de l'hydratation, de l'évolution des ions présents dans le milieu. Les prélèvements effectués au cours du temps dans le réacteur sont analysés selon la méthode décrite dans le chapitre II §1.2.

II.1.3.1. Influence de la teneur en peuplier naturel

II.1.3.1.1. Concentration en ions Ca^{2+}

L'évolution de la concentration en calcium peut être divisée en plusieurs étapes. Dans les premiers instants, la concentration en calcium augmente rapidement, ce qui correspond à l'étape de dissolution des grains anhydres (figure 50). Ensuite, l'augmentation de la concentration devient plus modérée et résulte d'une vitesse de dissolution supérieure à la vitesse de précipitation des hydrates calciques. Enfin, intervient une chute brutale de la concentration en Ca^{2+} . A cet instant, la suspension atteint une sursaturation par rapport à la portlandite suffisante pour que cette dernière précipite.

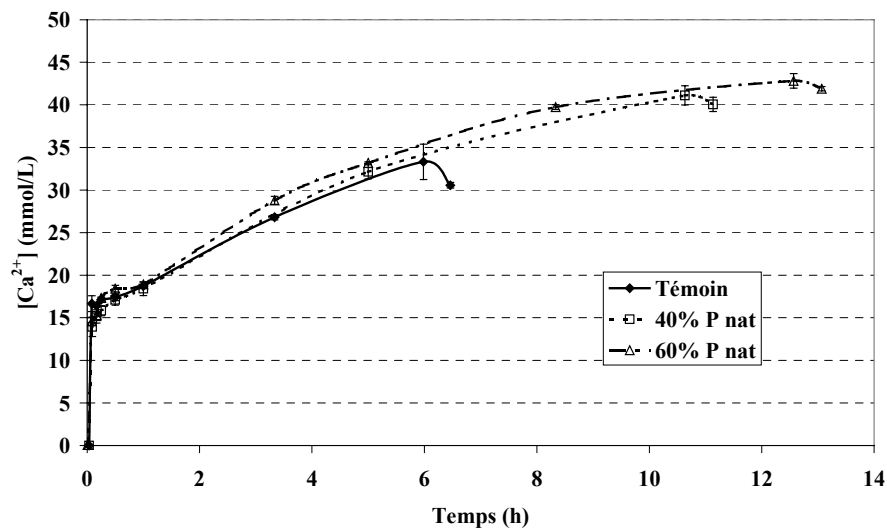


figure 50. Evolution de $[\text{Ca}^{2+}]$ des suspensions de ciment en fonction de la teneur en peuplier naturel

La concentration en ions calcium ne semble pas être affectée par la présence du peuplier jusqu'à 2 heures d'hydratation. Au delà de ce délai, la concentration en Ca^{2+} des mélanges bois-ciment est très légèrement supérieure à celle du ciment témoin. En revanche, lorsque le ciment témoin atteint une concentration en calcium de l'ordre 33 ± 2 mmol/L, la portlandite précipite. BROWN *et al.* obtiennent une valeur similaire en hydratant du C_3S avec un rapport e/c égal à 20 [BROWN 84].

Dans le cas des mélanges bois-ciment, la concentration en calcium continue d'augmenter jusqu'à atteindre des valeurs de 41 ± 1 mmol/L et 43 ± 1 mmol/L avec respectivement 40% et 60% massique en peuplier. Il en résulte un retard dans la précipitation de la portlandite ce qui confirme les résultats obtenus sur pâte.

THOMAS *et al.* ont obtenu des résultats similaires en hydratant du ciment en présence de saccharose [THOMAS 83]. Les concentrations en ions calcium et hydroxydes, pour une solution de 50 mmol/L de saccharose, sont environ trois fois supérieures à celles du ciment témoin. Cette différence est attribuée à une augmentation de la solubilité de l'hydroxyde de calcium. YOUNG rapporte la même observation [YOUNG 72]. Il en déduit, qu'en présence de produits organiques, il est nécessaire d'atteindre une sursaturation en hydroxyde de calcium supérieure pour que la précipitation ait lieu. D'après lui, les produits organiques sont adsorbés sur les germes d'hydroxyde de calcium et « empoisonnent » leur croissance.

II.1.3.1.2. Concentration en ions OH^-

D'après les résultats précédents et les observations de YOUNG et de THOMAS *et al.*, il est important de suivre la concentration en ions hydroxydes dans la suspension de ciment.

De part la forte mobilité des ions OH^- , l'évolution de la concentration en ions hydroxydes des suspensions de ciment présente la même allure que les courbes conductimétriques figure 51. Comme dans le cas du calcium, elle peut être divisée en, une étape de dissolution (augmentation de $[\text{OH}^-]$), une étape où la dissolution est supérieure à la précipitation des hydrates calciques et une étape de précipitation de la portlandite (chute brutale de $[\text{OH}^-]$). Notons que la concentration en ions OH^- est en défaut par rapport à celle des ions calcium ($[\text{OH}^-] < 2[\text{Ca}^{2+}]$). Ces ions représentent certainement l'espèce limitante à la précipitation de la portlandite.

En présence de peuplier, la concentration initiale en ions hydroxydes est environ deux fois plus faible que celle du témoin. On observe aussi la présence d'un léger palier jusqu'à 1 heure 30 minutes d'hydratation. Le déficit en ions hydroxydes n'est comblé que par un allongement du temps nécessaire à l'observation de la précipitation de la portlandite.

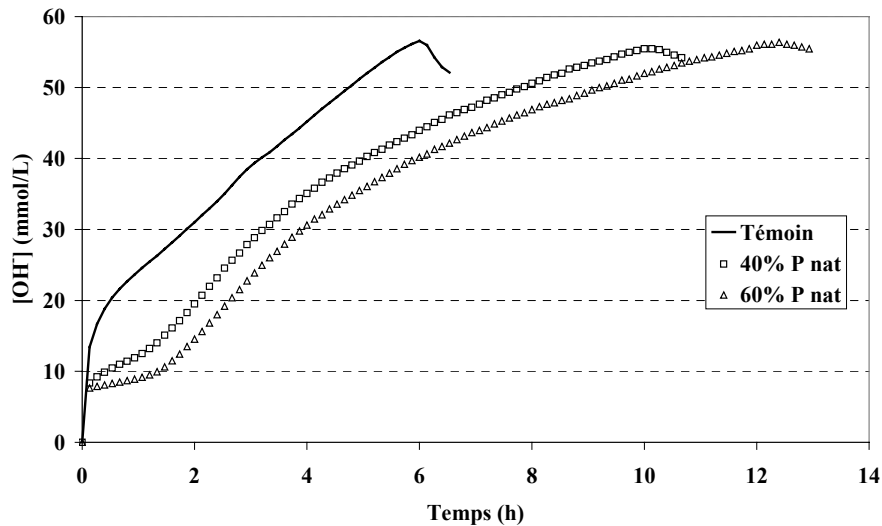


figure 51. Evolution de $[OH^-]$ des suspensions de ciment en fonction de la teneur en peuplier naturel

Le suivi du pH au cours de l'hydratation du ciment révèle des résultats différents de ceux proposés par THOMAS et YOUNG (figure 51). La concentration maximale en ions hydroxydes atteinte au moment de la précipitation de la portlandite est quasi-constante quelle que soit la quantité de peuplier introduite (≈ 56 mmol/L). Ce résultat laisse penser que le système doit atteindre une valeur seuil en OH^- pour que la vitesse de précipitation de la portlandite soit suffisante pour observer une diminution de la concentration en OH^- et Ca^{2+} .

Il ressort de ces résultats, que le retard de précipitation de la portlandite observé en présence de bois, soit lié essentiellement à un défaut d'ions hydroxydes dans le milieu. Pour compenser ce déficit, les espèces anhydres continuent à se dissoudre en libérant des ions calcium et hydroxydes. Ce phénomène semble se poursuivre tant que la concentration seuil en ions OH^- n'est pas atteinte. La conséquence immédiate est une augmentation continue de la concentration en ions calcium. La sursaturation par rapport à la portlandite s'en trouve alors augmentée.

Au cours de la précipitation de CH_2 , la quantité d'ions consommée (Ca^{2+} et OH^-) pendant 30 minutes est plus faible en présence de bois. Il est possible que l'introduction de matière organique empoisonne la croissance des germes d'hydroxyde de calcium conformément à l'hypothèse de YOUNG.

II.1.3.2. Influence de la réтификаction

II.1.3.2.1. Concentration en ions Ca^{2+}

Comme pour le peuplier naturel, plusieurs étapes sont observées :

- Dissolution des grains anhydres.
- Vitesse de dissolution des phases anhydres supérieure à la vitesse de précipitation des hydrates calciques.
- Précipitation de la portlandite.

Pour les suspensions contenant du peuplier rétififié, l'évolution de la concentration en ions calcium est identique à celle du peuplier naturel jusqu'à 5 heures d'hydratation (figure 52). Ensuite leurs évolutions divergent. La chute de la concentration, intervenant après la sursaturation par rapport à la portlandite, est alors légèrement retardée.

La concentration maximale en ions calcium atteinte par le système est identique pour les 3 formulations. Elle est largement supérieure à celle obtenue pour le ciment témoin.

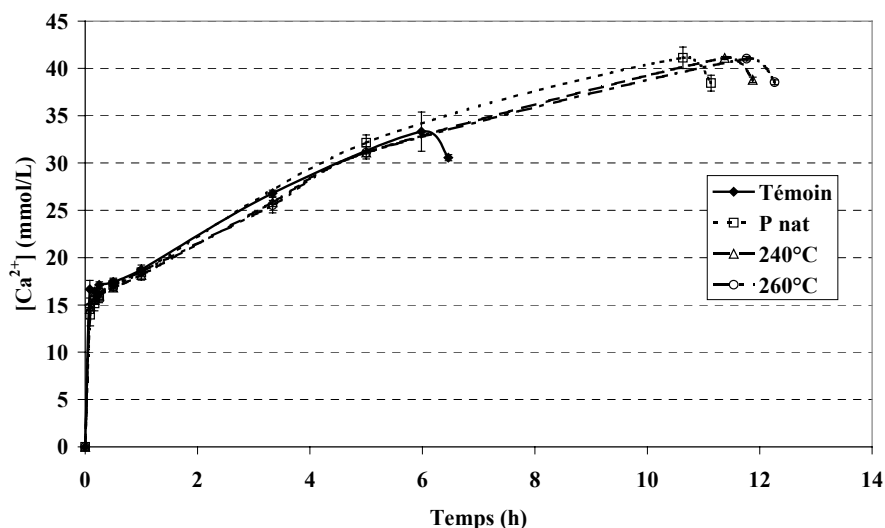


figure 52. Evolution de $[\text{Ca}^{2+}]$ des suspensions de ciment en fonction de la température de réтификаction

II.1.3.2.2. Concentration en ions OH^-

Le suivi de la concentration en ions hydroxydes par pH-métrie montre que le peuplier rétifé est légèrement plus acide que le peuplier naturel (figure 53). Cette acidité augmente d'autant plus que la température de traitement est élevée. Au cours du processus de rétifcation, les hémicelluloses se dégradent, libèrent de l'acide acétique et de l'acide formique, contribuant à l'abaissement du pH [AVAT 93], [WEILAND 00]. La concentration en ions hydroxydes atteinte après l'étape de dissolution initiale s'en trouve diminuée. Ce déficit n'est comblé que par un allongement de la durée nécessaire pour atteindre la sursaturation par rapport à la portlandite. Le même résultat avait été obtenu pour les suspensions contenant du peuplier naturel.

Nous pouvons constater à nouveau qu'une valeur seuil en OH^- est nécessaire pour que la précipitation de la portlandite intervienne : dans tous les cas, la concentration maximale est d'environ 56 mmol/L. La concentration maximale en OH^- et en Ca^{2+} est identique avec le bois naturel ou rétifé. Ceci signifie que la sursaturation par rapport à la portlandite est identique dans les 3 cas.

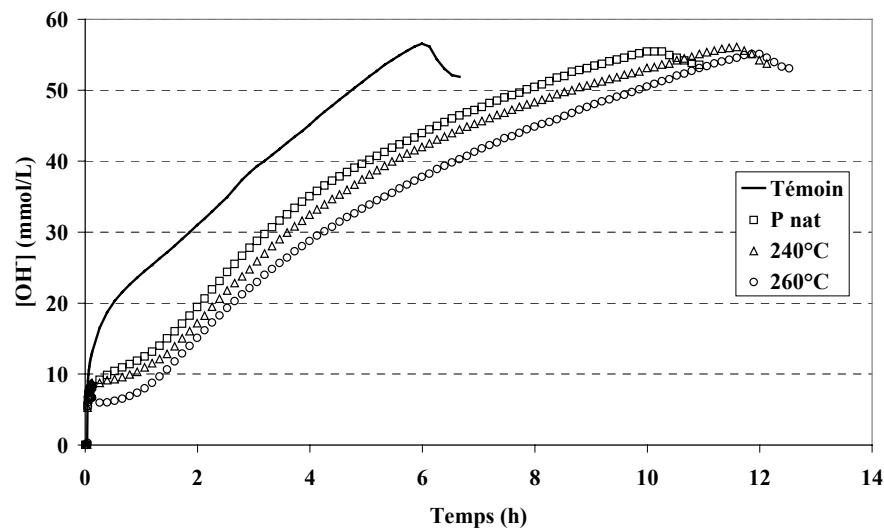


figure 53. Evolution de $[\text{OH}^-]$ des suspensions de ciment en fonction de la température de rétifcation

Dans l'hypothèse où le mécanisme d'action du peuplier rétifé sur le ciment est identique à celui du peuplier naturel, l'évolution de la concentration en ions hydroxydes indique une équivalence entre le peuplier rétifé à 260°C et le peuplier naturel à 50% massique. D'après les résultats de chromatographie ionique (§ II.1.3.1 de ce chapitre), la concentration maximale en ions calcium devrait se situer entre celles mesurées avec 40% et 60% en masse de peuplier naturel. Cela signifie que, pour un rapport b/c égal à 40%, la concentration en Ca^{2+} doit être supérieure avec le peuplier rétifé qu'avec le peuplier naturel. La figure 52 indique que la concentration maximale de cet ion est comparable quel que soit le type de bois introduit. Le peuplier rétifé semble agir sur la précipitation de CH selon un mécanisme légèrement différent. Contrairement au peuplier naturel, le déficit en ions hydroxydes n'est pas le seul responsable du retard de précipitation de cet hydrate.

II.1.3.3. Validation de la méthode

L'analyse des suspensions de ciment en présence de peuplier naturel ou rétifé, révèle une concentration maximale en Ca^{2+} largement supérieure à celle du ciment témoin. Il est envisageable qu'une partie du calcium se complexe avec des molécules libérées par le bois dans la suspension (par exemple l'acétate). Dans le cas où la chromatographie ionique détecte le calcium total (Ca^{2+} ciment + Ca^{2+} complexes), il est alors normal d'obtenir une concentration totale en calcium supérieure.

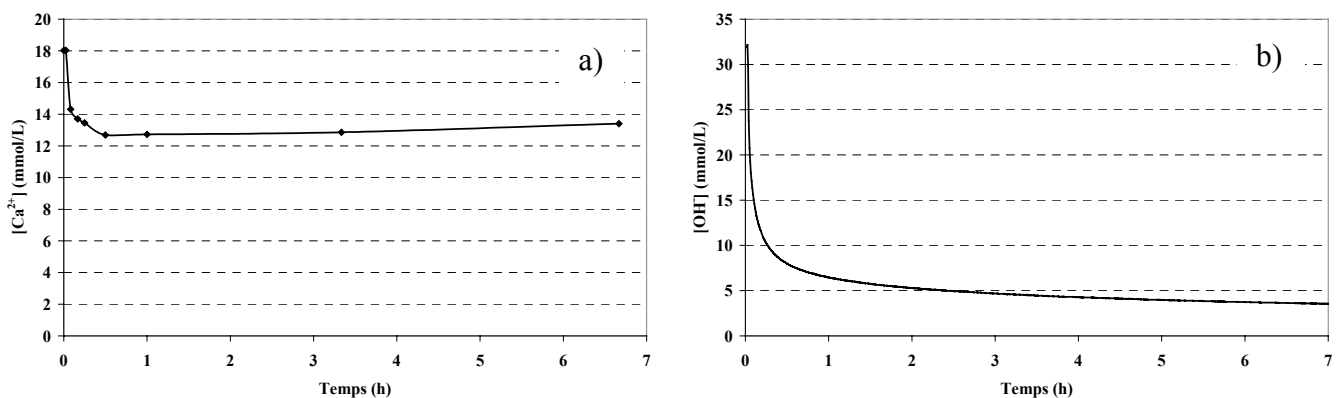


figure 54. a) Evolution de $[\text{Ca}^{2+}]$, b) Evolution de $[\text{OH}^-]$ de la solution de chaux à 1g/L en présence de peuplier naturel

Le suivi de la concentration en Ca^{2+} de la solution de chaux à 1g/L en présence de bois est représentée sur la figure 54 a. Après l'introduction du peuplier, la concentration en Ca^{2+} chute pendant les 30 premières minutes puis reste constante. Les ions calcium sont, en partie, complexés par des molécules organiques issues du bois. La complexation est alors détectable par notre méthode d'analyse. Nous pouvons alors affirmer que l'augmentation de la concentration de cet ion dans les suspensions de ciment en présence de bois n'est pas liée à de la décomplexation par l'éluant. Il s'agit bien du système qui réagit aux perturbations introduites par le bois.

La concentration en ions hydroxydes diminue, elle aussi, en fonction du temps en présence de peuplier naturel (figure 54 b). Ce résultat est en accord avec les mesures de conductivité et de pH obtenues lors de l'introduction retardée du peuplier (abaissement rapide de la concentration en OH^- après l'introduction du peuplier). La décroissance maximale de la concentration en ions hydroxydes intervient dans les 2 premières heures, ensuite l'évolution est linéaire et plus douce.

Cette expérience permet d'affirmer que l'augmentation de la concentration maximale en Ca^{2+} , en présence de bois, dans les suspensions de ciment, est une conséquence de l'évolution du système et non à de la complexation. Elle montre aussi que le peuplier consomme rapidement une quantité importante d'ions hydroxydes. Ce phénomène peut être responsable du palier de concentration en OH^- détecté par pH-métrie dans les suspensions de ciment.

II.1.4. Conclusion sur la formation de la portlandite

L'analyse thermique et la spectrométrie infrarouge ont révélé un retard et une forte inhibition de la précipitation de la portlandite en présence de peuplier naturel. Ce phénomène s'amplifie d'une part lorsque la teneur en peuplier croît et d'autre part lorsque le peuplier est traité thermiquement. Nous avons mis en évidence que l'inhibition de la formation de la portlandite était en partie (30%) due à la carbonatation des pâtes de ciment par le bois. Il est possible que cette carbonatation participe aux phénomènes d'efflorescence observés dans ces matériaux. L'étude en milieu dilué a permis d'attribuer le retard de précipitation à une acidification de la phase interstitielle ou liquide par le bois. Le système continue à se dissoudre pour libérer des ions hydroxydes et calcium jusqu'à atteindre la valeur nécessaire en ions hydroxydes pour que la portlandite précipite. Il en résulte un excès d'ions calcium dans la solution.

II.1.5. Influence sur les CSH

D'après les résultats précédents, le peuplier semble agir sur l'hydratation des phases silicatées. En revanche, ni l'analyse thermique, ni la DRX ne permettent de suivre l'évolution des CSH. Afin de réaliser une étude qualitative de la formation des CSH la spectrométrie infrarouge va être utilisée.

II.1.5.1. Analyse par spectrométrie infrarouge des pâtes de ciment

II.1.5.1.1. Influence de la teneur en peuplier naturel

L'analyse infrarouge des ciments hydratés 24h montre que le témoin présente une bande à 970cm^{-1} (figure 55). BENSTED attribue le déplacement progressif de la bande ν_3 (Si-O) du C_3S anhydre de 925cm^{-1} à 970cm^{-1} à la formation du CSH [BENSTED 74]. MOLLAH lie ce déplacement à la polymérisation des unités silicates SiO_4^{4-} lors de la formation des CSH [MOLLAH 95], [MOLLAH 00].

Concernant les formulations contenant 7,5% et 20% de peuplier, on constate un déplacement du maximum de la bande respectivement à 965 et 945 cm^{-1} . Cette bande s'élargit en fonction de la concentration en bois. MOLLAH lie l'ampleur du décalage de la bande ν_3 au degré de polymérisation des unités silicates SiO_4^{4-} . Il semble alors que la présence du peuplier limite la polymérisation des tétraèdres SiO_4^{4-} et augmente l'indice de polydispersité (élargissement de la bande).

DUNSTER *et al.* indiquent que la condensation des silicates est inhibée par une solution à 1 mmol/L de saccharose qu'ils attribuent à un « empoisonnement » des germes de CSH [DUNSTER 88].

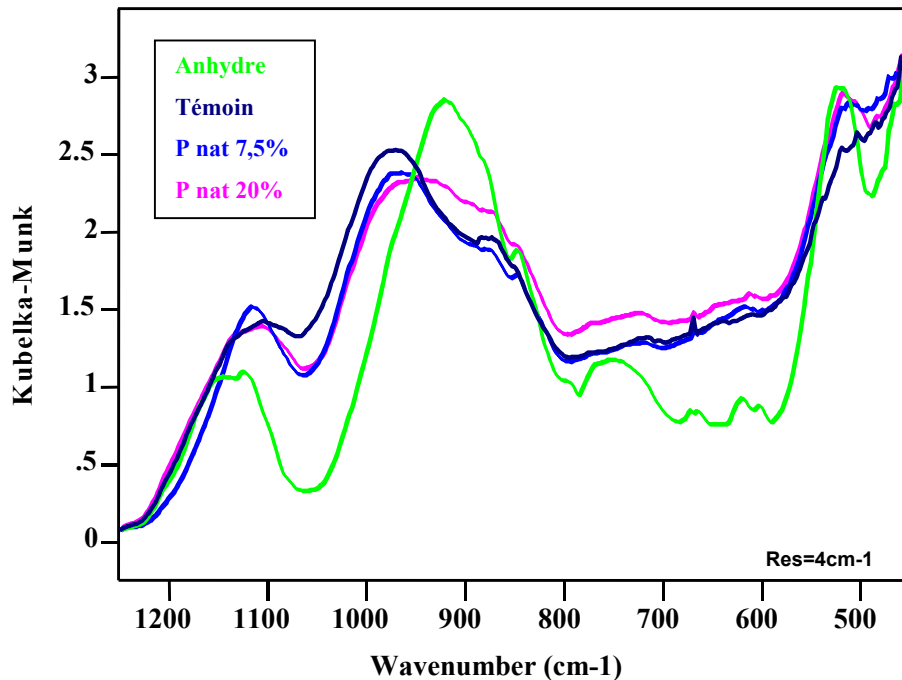


figure 55. Spectre infrarouge du ciment anhydre et hydraté 24 heures avec ou sans peuplier

II.1.5.1.2. Influence de la réтификаtion

Après 24 heures d'hydratation en présence de peuplier rétififié (240°C ou 260°C), la bande est large et centrée sur 930 cm^{-1} . Ce résultat montre que la polymérisation des unités SiO_4 est fortement inhibée par la présence du bois rétififié et que l'indice de polydispersité est augmenté.

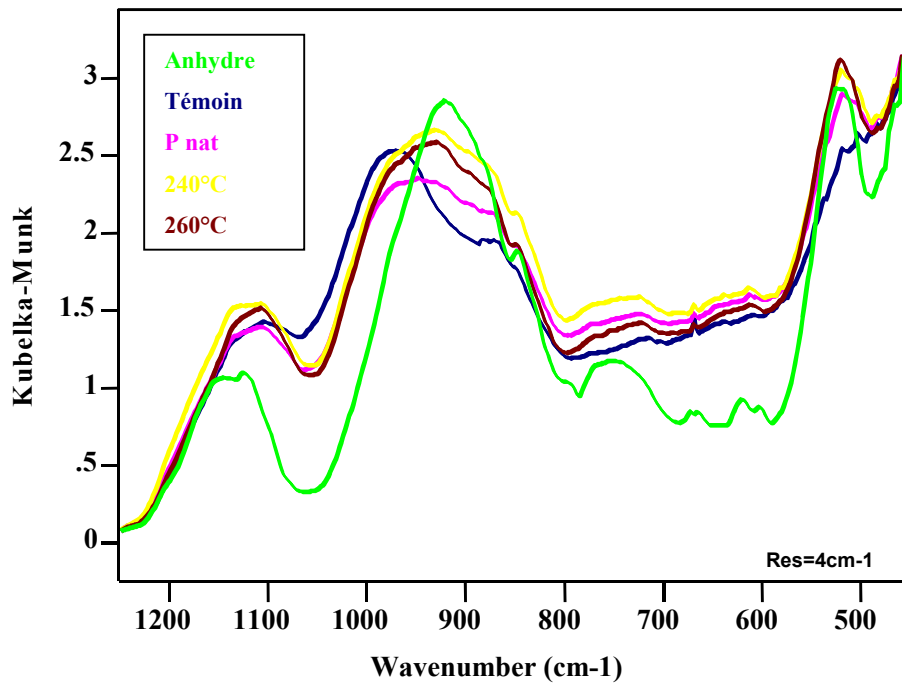


figure 56. Spectre infrarouge du ciment anhydre et hydraté 24 heures en présence de 20% de peuplier naturel ou rétifé

En présence de peuplier naturel ou rétifé, il est possible que la valeur du rapport C/S des CSH soit différente. Nous avons vu précédemment que la concentration en ions hydroxydes était fortement affectée en milieu dilué par la présence du bois. Dans le cas des pâtes, il est convenable d'envisager un déficit en ions hydroxydes à l'interface bois-ciment.

GREENBERG et LECOQ ont montré que le rapport C/S est fortement dépendant de la concentration en hydroxyde de calcium (figure 57) [GREENBERG 65], [LECOQ 93]. LECOQ distingue trois phases de stœchiométrie différentes. La phase α (α -CSH), dont le rapport C/S est inférieur à 1, correspond à un domaine de concentrations en hydroxyde de calcium inférieur à 2 mmol/L. Le CSH β correspond à un domaine de concentrations compris entre 2 et 22 mmol/L pour un rapport C/S compris entre 1 et 1,5. La phase γ des CSH est obtenue pour une concentration en hydroxyde de calcium supérieure à 22 mmol/L et son rapport C/S varie de 1,7 à 2.

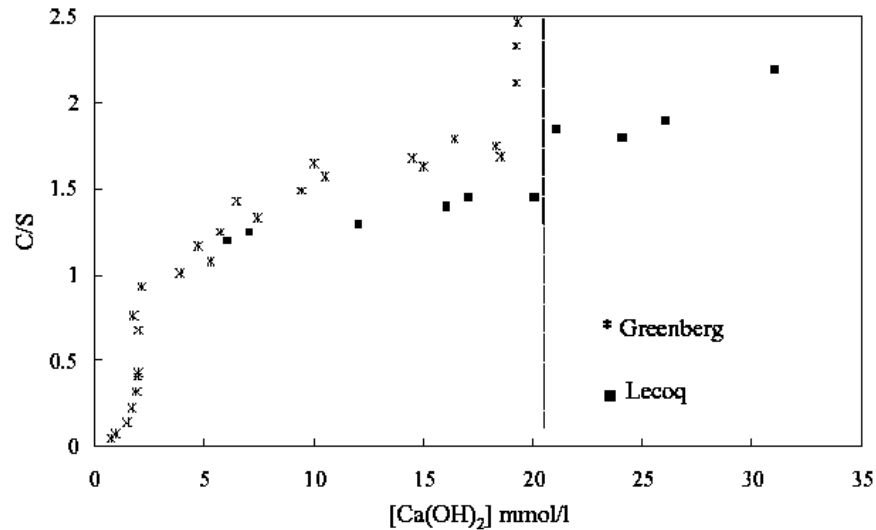


figure 57. Evolution du rapport C/S des CSH en fonction de la concentration en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de la solution [GREENBERG 65], [LECOQ 93]

II.1.5.2. Analyse de la phase interstitielle par chromatographie ionique

II.1.5.2.1. Influence de la teneur en peuplier naturel

La figure 58 représente l'évolution de la concentration en silicium au cours du temps, en fonction de la teneur en peuplier. L'augmentation de la concentration en silicates est due à la dissolution des silicates de calcium C_3S et C_2S . Celle-ci diminue ensuite jusqu'à ne plus être mesurable. Le milieu, exempt de silicates et s'enrichissant en calcium et hydroxydes, va être favorable à la sursaturation par rapport à la portlandite et entraîner sa précipitation.

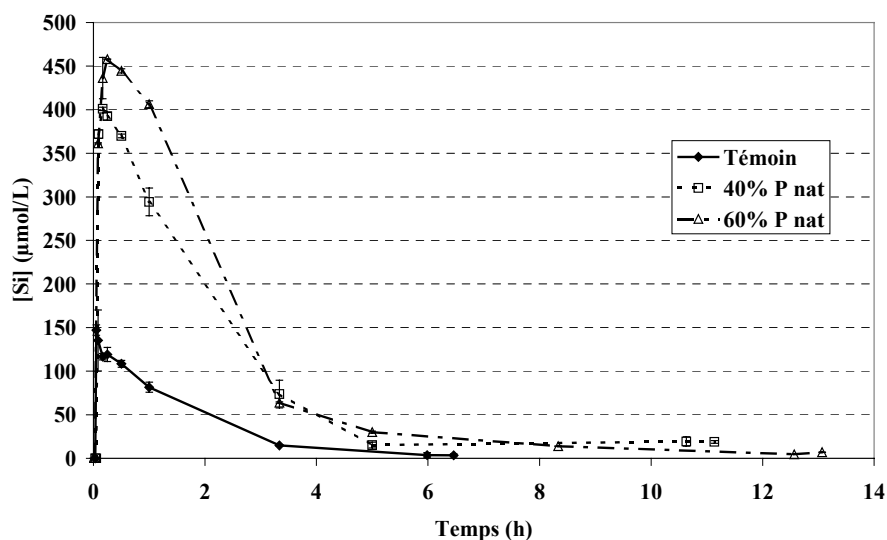


figure 58. Evolution de $[Si]$ des suspensions de ciment en fonction de la teneur en peuplier naturel

Dans le cas du ciment témoin, la chute de concentration en silicates et donc le phénomène de germination-croissance des CSH est instantanée. La présence du bois semble retarder ce phénomène et augmenter la durée où la dissolution est prépondérante sur la précipitation. Le maximum de concentration est atteint à $t \leq 3$ min, $t \approx 10$ min et $t \approx 15$ min respectivement pour le ciment témoin, pour le ciment contenant 40% et 60% de peuplier. De plus, la concentration maximale atteinte en présence de bois est supérieure à celle du ciment témoin. Cela signifie que le milieu « supporte » une sursaturation par rapport aux CSH plus importante.

II.1.5.2.2. Influence de la réтификаtion

La figure 59 met l'accent sur l'influence de la nature du peuplier sur la concentration en silicium. Lorsque le ciment est hydraté en présence de peuplier rétififié à 240°C, la concentration en silicium augmente pendant plus de 15 minutes jusqu'à une valeur de 400 µmol/L. La même concentration est atteinte avec le peuplier naturel au bout de 10 minutes. En présence de peuplier rétififié à 260°C, la concentration maximale en silicium est atteinte entre 15 et 30 minutes d'hydratation et égale à environ 500 µmol/L.

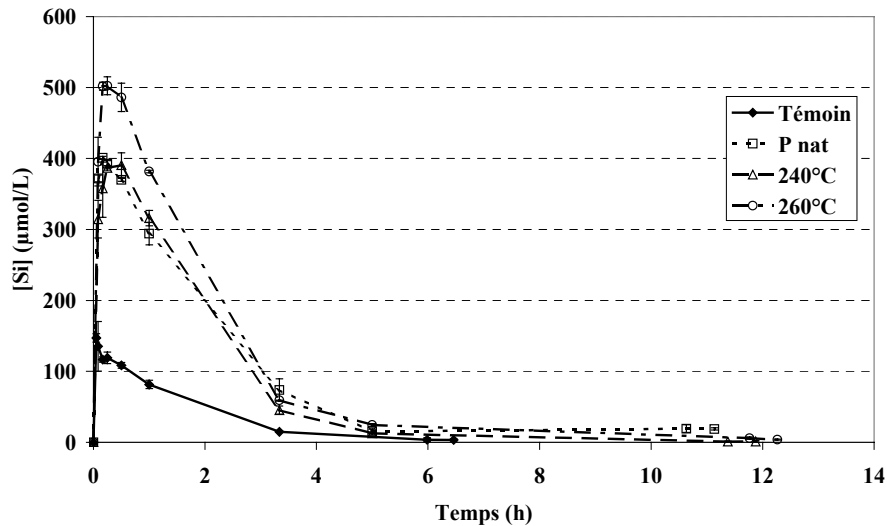


figure 59. Evolution de $[Si]$ des suspensions de ciment en fonction de la température de réification

Dans les deux formulations contenant du peuplier réifié, la sursaturation nécessaire à la précipitation des CSH est supérieure ou égale à celle obtenue avec du peuplier naturel.

La figure 60 représente l'évolution de la concentration en silice en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium au cours de l'hydratation du C_3S . Rappelons que ces deux concentrations sont liées et suivent le chemin cinétique défini par BARRET [BARRET 86] [BARRET 88].

Afin d'expliquer les courbes obtenues, 2 hypothèses ont été posées :

- La concentration en hydroxyde de calcium est représentée par la concentration de l'espèce minoritaire (OH^-).
- Le chemin cinétique est inchangé.

Nous avons vu qu'en présence de peuplier, naturel ou réifié, la concentration en OH^- est abaissée dès les premiers instants. Le système se déplace vers la gauche du graphique, la sursaturation maximale par rapport au CSH est alors augmentée. Il en résulte une augmentation de la concentration en silicium dans les suspensions.

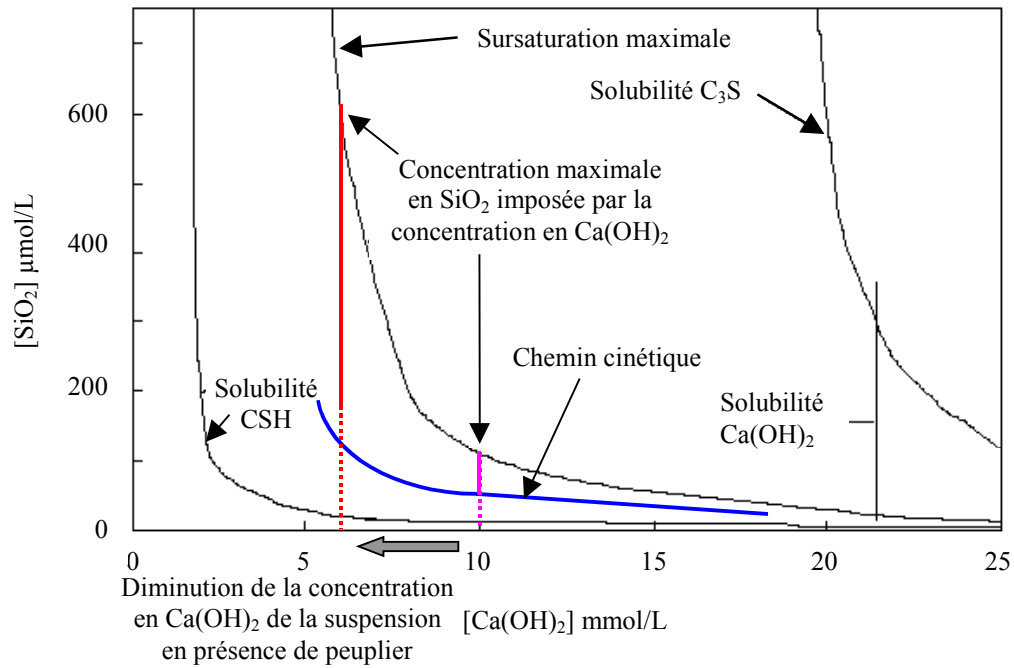


figure 60. Diagramme chaux-silice montrant l'évolution de la composition en silicium de la suspension en présence de peuplier.

II.1.6. Conclusion sur la formation des CSH

La présence du peuplier, naturel ou rétifé, semble modifier la polymérisation des CSH. En effet, le maximum de la bande infrarouge, attribuée à la bande Si-O, est compris entre 930cm^{-1} (ciment anhydre) et 970cm^{-1} (formation des CSH pour le ciment témoin). La bande étant large, il est possible d'envisager d'une part une augmentation de la polydispersité et d'autre part un gradient de rapport C/S du copeau de bois vers la matrice. Nous avons montré que la concentration en ions hydroxydes avait une influence sur la sursaturation par rapport aux CSH. En présence de peuplier, la sursaturation par rapport aux CSH est alors largement supérieure à celle du ciment témoin.

II.2. Effet du peuplier sur les sulfates et sur l'hydratation des phases aluminates

I.1.2. Influence du peuplier sur la teneur en C_4AH_{13}

Les thermogrammes présentent un pic vers 260°C. Il a été attribué à la décomposition de la phase hexagonale C_4AH_{13} [MONOSI 83], [BHATTY 91], [SHA 99]. Cette phase provient de l'hydratation du C_3A . Le gypse est probablement en trop faible quantité pour éviter ce phénomène. Ne connaissant pas le nombre exact de molécule d'eau issu de la décomposition, nous avons quantifié cette phase par rapport au pourcentage massique de perte d'eau (figure 61).

Lorsque le ciment est hydraté en présence de 7,5% de peuplier naturel, la teneur en C_4AH_{13} est faiblement abaissée (figure 61 a). Cette dernière diminue sensiblement lorsque la teneur en peuplier augmente (20%).

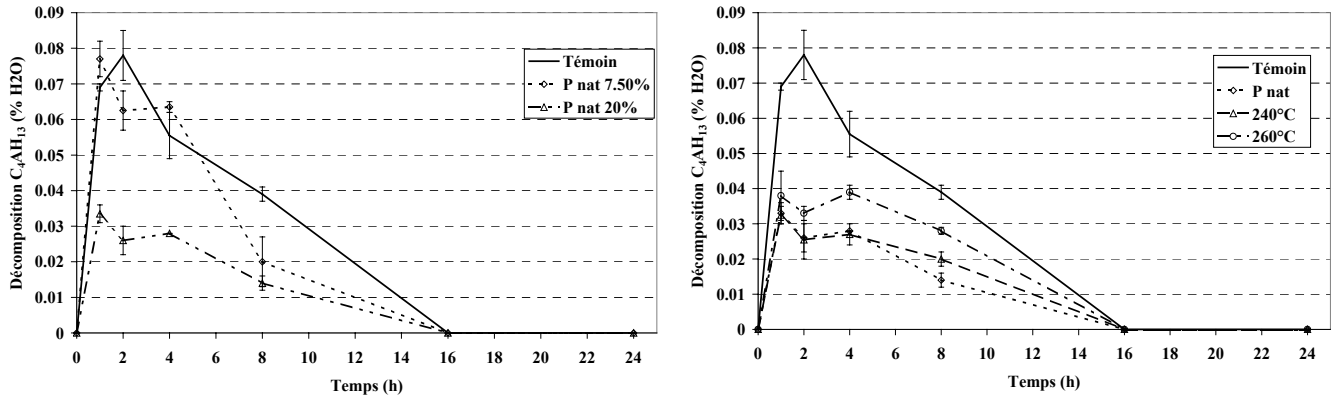


figure 61. a) Effet du peuplier naturel sur la teneur en C_4AH_{13} , b) Effet du peuplier réticifié sur la teneur en C_4AH_{13}

La teneur en C_4AH_{13} est identique dans les formulations contenant 20% de peuplier naturel ou de peuplier réticifié à 240°C (figure 61 b). Lorsque la température de réticulation est supérieure à 240°C (260°C), la teneur en C_4AH_{13} augmente.

La présence de bois dans le ciment semble diminuer la formation d'hydrates hexagonaux issus de l'hydratation du C_3A .

II.2.1. Influence de la teneur en peuplier naturel sur les teneurs en gypse et ettringite

II.2.1.1. Analyse thermogravimétrique des pâtes de ciment

Pour réaliser la quantification de l'ettringite et du gypse, nous nous sommes intéressés à la zone 20 - 200°C des thermogrammes (figure 40 page 86). D'après BENSTED et ODLER *et al.*, il est possible d'attribuer les 2 premiers pics à la décomposition de l'ettringite et du gypse jusqu'à 4 heures d'hydratation [BENSTED 74] [ODLER 84]. Au delà de cette échéance, le pic de décomposition des CSH se superpose à celui de l'ettringite. La quantification des phases devient alors délicate. L'évaluation des teneurs des 2 phases a été effectuée par désomation du signal DTG par le logiciel GRAMS. Les paramètres sont consignés en annexe D.

L'aire des pics de décomposition de l'ettringite et du gypse est proportionnelle à la quantité d'hydrates respectifs.

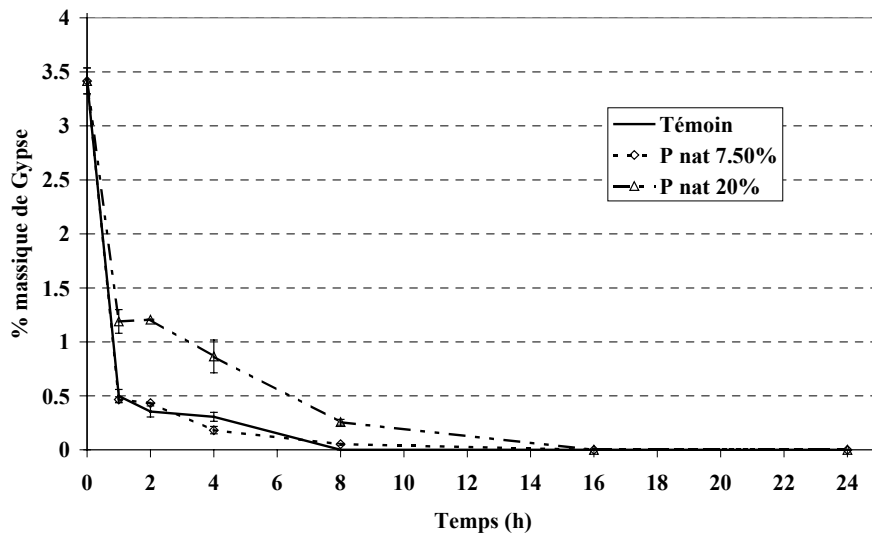


figure 62. Effet du peuplier naturel sur la teneur en gypse

Les résultats de la désomation sont présentés sur les figures 62 et 63. Aucune différence significative n'est observée sur la consommation du gypse entre le ciment témoin et la formulation contenant 7,5% de peuplier naturel.

Lorsque la teneur en peuplier augmente (20%), on distingue la même évolution de la teneur en gypse. Pour les 2 formules contenant du peuplier, on observe une décroissance rapide de la quantité de gypse, puis un palier entre 1 et 2 heures d'hydratation, et enfin une accélération de la consommation du gypse. notons, qu'à chaque instant, la teneur en gypse présente dans la pâte de ciment est d'autant plus grande que la concentration en peuplier est élevée.

Etant corrélée à la consommation en gypse, la teneur en ettringite devrait confirmer les résultats obtenus (figure 63).

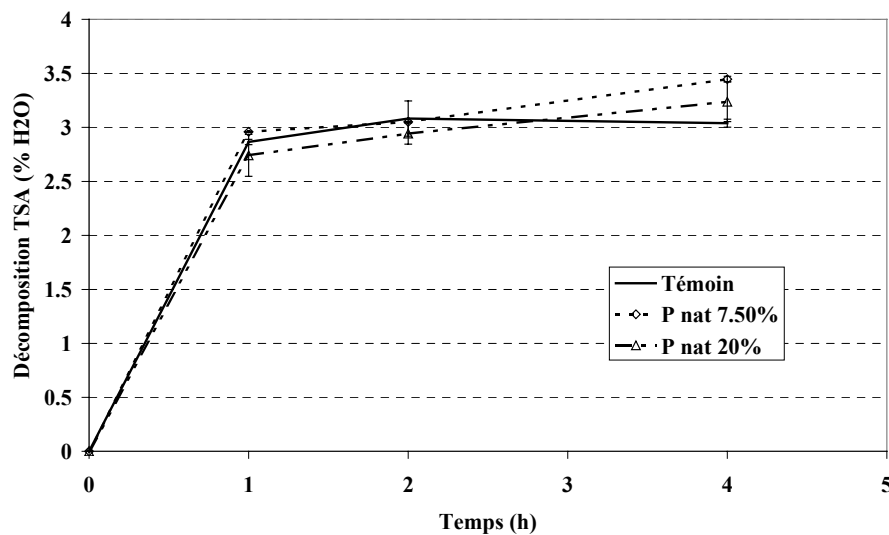


figure 63. Effet du peuplier naturel sur la teneur en ettringite

Au cours des 2 premières heures d'hydratation, la teneur en ettringite est peu affectée par la présence de peuplier. Après 4 heures d'hydratation, la teneur en ettringite des composites est légèrement supérieure à celle du ciment témoin.

La quantité d'ettringite suit la même évolution dans les 2 formulations contenant du peuplier. La teneur en ettringite diminue lorsque la concentration en peuplier augmente. Ce résultat est cohérent avec les observations effectuées sur le gypse.

Pour la formulation à 20% de peuplier, après 4 heures d'hydratation, les teneurs en gypse et en ettringite sont supérieures à celles du ciment témoin. Il paraît assez surprenant que les 2 composés évoluent dans le même sens puisque que les ions sulfates du gypse sont consommés pour former l'ettringite. L'hypothèse que le peuplier libère des ions sulfates a été émise. Ces derniers réagissent avec le C₃A pour former de l'ettringite. La chromatographie ionique confirme cette hypothèse. L'étude est menée en laissant macérer du peuplier dans de l'eau ou dans une solution de chaux à 1g/L puis en dosant les ions sulfates en solution (figure 66 § II.2.1.3 de ce chapitre).

II.2.1.2. Analyse par diffraction des rayons X des pâtes de ciment

La diffraction des rayons X a été utilisée pour suivre l'évolution de l'ettringite au delà de 4 heures d'hydratation (figure 64). Les diffractogrammes sont enregistrés après 8h et 24h d'hydratation pour le ciment témoin et le composite à 20% en masse de peuplier. De la même manière que pour la portlandite, le pourcentage massique de phases est normalisé par rapport au ciment témoin.

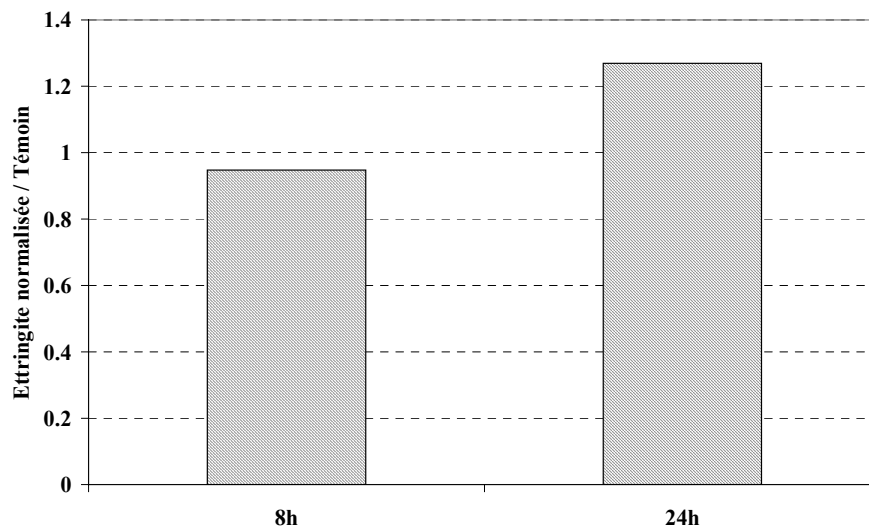


figure 64. Effet du peuplier naturel sur la teneur en ettringite après 8 et 24h d'hydratation

Quelle que soit la formulation analysée, après 8 et 24 heures d'hydratation, le gypse n'a pu être détecté. Après 8 heures d'hydratation, la teneur en ettringite du composite à 20% en peuplier est quasi égale à celle du ciment témoin puisque le rapport est très proche de 100%. Après 24 heures d'hydratation, la teneur en ettringite tend à augmenter en présence de peuplier. Cette augmentation est vraisemblablement liée à une stabilisation de cette phase et donc au retard de conversion en monosulfoaluminate. Sur les thermogrammes, un pic apparaît vers 185°C après 24 heures d'hydratation, et ce uniquement pour le ciment témoin. Ce dernier est attribué à la présence du monosulfoaluminate dans la pâte [COLLEPARDI 84]. En 1964, SELIGMANN *et al.* observent un phénomène similaire avec du saccharose et émettent l'hypothèse que la phase ettringite est stabilisée et sa conversion en monosulfoaluminate est retardée [SELIGMANN 64].

D'autres auteurs présentent des résultats similaires. Nous pouvons citer YOUNG (mélange C₃A-gypse en présence de xylose, de fructose et de glucose) et COLLEPARDI *et al.* (mélange C₃A-gypse-CH en présence de glucose, de gluconate de sodium et de lignosulfonate) [YOUNG 68] [COLLEPARDI 84].

II.2.1.3. Analyse de la phase interstitielle par chromatographie ionique

La concentration en ions sulfates augmente rapidement puis diminue linéairement (figure 65). Le maximum de la concentration en sulfates correspond à la sursaturation par rapport à l'ettringite. Sa valeur est d'environ 13,3 mmol/L pour le ciment témoin. Elle est inférieure aux 18,2 mmol/L attendues, en tenant compte des 3,5% massique de sulfates dans notre ciment. L'écart peut provenir du fait que, dans les 3,5% de SO₃ contenus dans le ciment, toutes les espèces sulfatées (CaSO₄, xH₂O $x \leq 2$, Na₂SO₄, K₂SO₄), dont certaines moins solubles que le gypse, sont comptabilisées.

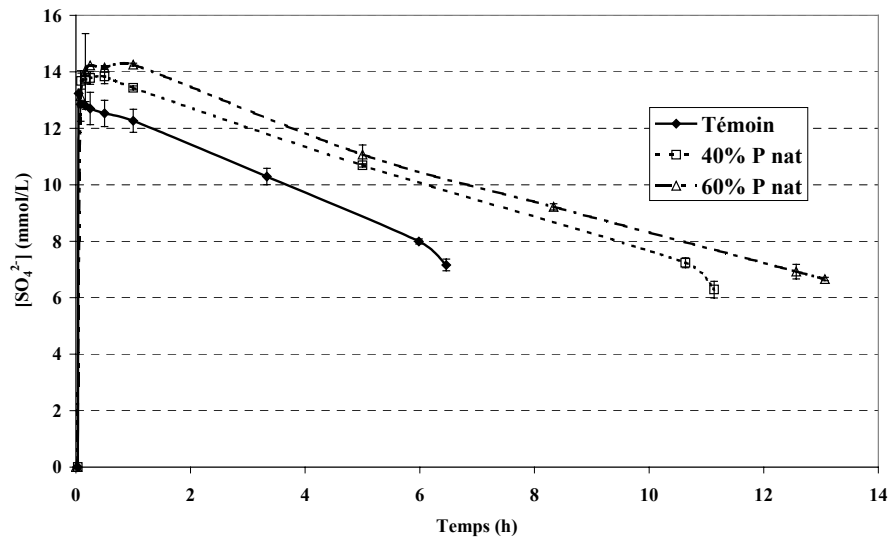


figure 65. Evolution de $[SO_4^{2-}]$ des ciments contenant du peuplier

Dans le cas du ciment témoin, la concentration en sulfates décroît instantanément. En présence de bois, l'évolution de la concentration en sulfates est légèrement différente. La concentration maximale atteinte par le système augmente avec la concentration en peuplier et se décale vers des temps croissants.

La concentration en sulfates décroît, ensuite, à la même vitesse que celle de la suspension de ciment témoin. La vitesse de précipitation de l'ettringite est peu affectée par la présence du peuplier.

Afin de comprendre l'augmentation de ce maximum de concentration, du peuplier est laissé à macération dans de l'eau et une solution de chaux à 1 g/L. Des prélèvements sont alors analysés par chromatographie ionique. Le même rapport bois/solvant que pour les analyses précédentes (40% P nat) a été utilisé (3g de peuplier, 100mL de solution). La figure 66 représente l'évolution de la concentration en sulfates libérés par le peuplier au cours du temps.

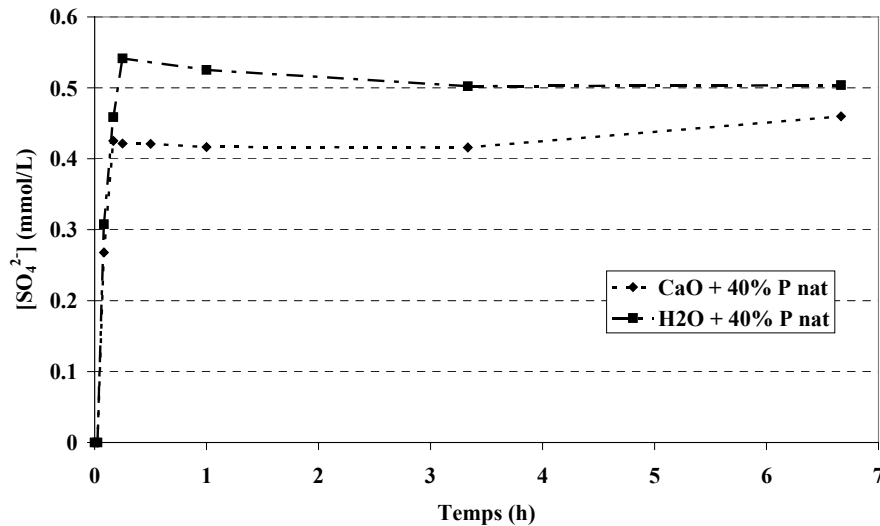


figure 66. Evolution de $[SO_4^{2-}]$ libérés par du peuplier dans de l'eau et une solution de chaux à 1g/L

Après 10 minutes, la concentration en sulfates atteint son maximum compris entre 0,4 et 0,5 mmol/L. Nous constatons sur la figure 65 que le mélange à 40% de peuplier atteint son maximum au bout de 10 minutes et que sa concentration est égale à 13,8 mmol/L, soit une augmentation d'environ 0,5 mmol/L. La libération d'ions SO_4^{2-} par le bois dans la solution peut partiellement expliquer les valeurs des teneurs en ettringite et en gypse.

II.2.2. Influence de la réтификаtion sur les teneurs en gypse et ettringite

Les figures 67 et 68 représentent l'évolution de la teneur respective en gypse et en ettringite. L'évolution de la teneur en gypse, est identique que ce soit en présence de peuplier naturel ou de peuplier rétifé. Le pourcentage de gypse chute brutalement pendant la première heure d'hydratation. Il reste constant durant l'heure suivante puis diminue de plus en plus lentement jusqu'à sa disparition totale après 16 heures d'hydratation.

Pour chaque stoppage de l'hydratation, effectué entre 1 et 16 heures, la teneur en gypse décroît selon l'ordre suivant : P nat > 240°C > 260°C. L'ordre inverse devrait apparaître sur l'évolution de la teneur en ettringite des pâtes de ciment.

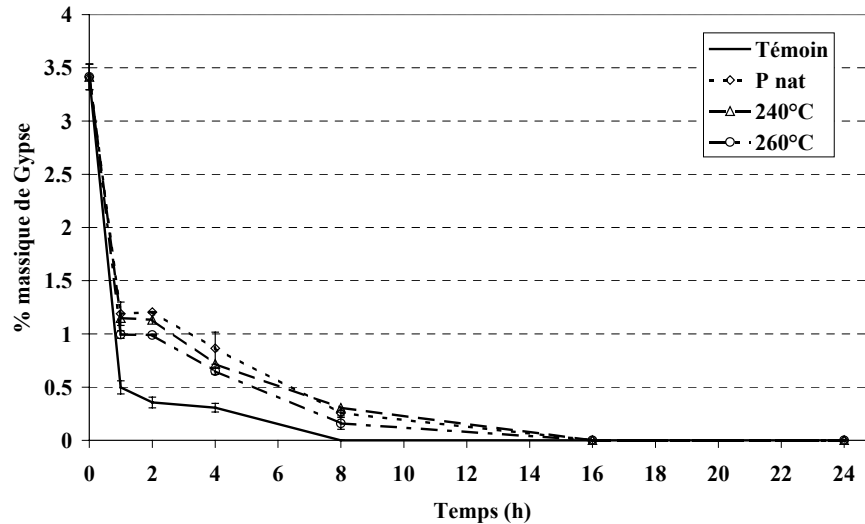


figure 67. Effet du peuplier rétifé sur la teneur en gypse

La figure 68 représente l'évolution de la composition en ettringite durant les 4 premières heures d'hydratation. En présence de peuplier rétifé, les teneurs en ettringite sont supérieures à celle du ciment témoin malgré une consommation du gypse plus faible. Il semble alors que les ions sulfates, présents dans le peuplier naturel, ne soient pas éliminés au cours du traitement thermique. Comme prévu, la teneur en ettringite augmente lorsque la fibre a été chauffée, et ce d'autant plus que la température de traitement est élevée.

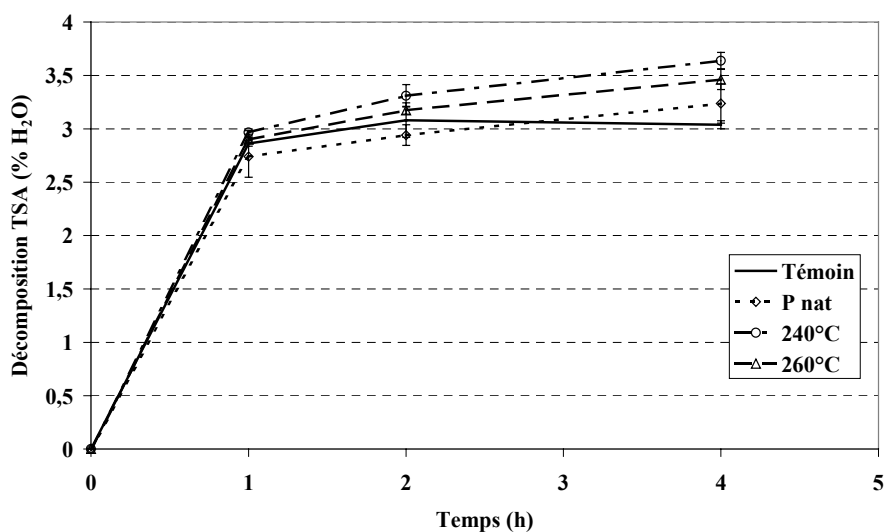


figure 68. Effet du peuplier rétifé sur la teneur en ettringite

Le traitement thermique provoque une modification de l'hygroscopie du bois [STAMM 46]. Nous assistons à une déshydratation complète du matériau. Celui-ci perd son eau libre, son eau liée ainsi qu'une partie de son eau de constitution. On note une légère reprise d'humidité dans les jours suivant le traitement. Ceci prouve la persistance de sites hydrophiles (la cellulose est légèrement hydrophile). Le taux d'humidité du bois rétifé se stabilise à de faibles valeurs (5% contre 10% pour le naturel). Les études de mouillabilité montrent très clairement que le matériau passe d'un comportement hydrophile à un comportement hydrophobe [NEBESAROVA 96].

BENSTED a montré que, pour un rapport e/c croissant, la dissolution du gypse est accélérée et favorise la formation d'ettringite [BENSTED 83]. Les mêmes résultats ont été obtenus en hydratant du ciment avec des rapports e/c égaux à 0,4 et 0,25 (Annexe F). D'après BENSTED, lorsque le rapport e/c augmente, la solution est plus apte à dissoudre le gypse et à transporter les ions calcium et sulfates jusqu'aux phases aluminates. Le bois rétifé étant moins hygroscopique que le bois naturel, la quantité d'eau absorbée est abaissée. Le rapport e/c, au voisinage du copeau, est alors augmenté. Il en résulte une teneur en gypse plus faible et une quantité d'ettringite plus importante. Cette hypothèse va être vérifiée en suivant la cinétique d'absorption d'eau par le bois.

II.2.3. Suivi de l'absorption d'eau

L'absorption d'eau par le bois est mis en œuvre selon la norme ASTM D 1037. La norme préconise d'utiliser des cubes de 6 ou 12 cm de côté. Pour se rapprocher de nos conditions expérimentales, les mesures d'absorption ont été pratiquées sur des copeaux de bois. Les échantillons sont préalablement conditionnés en enceinte climatique à 20°C et 65% d'humidité relative. Chaque échantillon, d'environ 1g de bois, est immergé dans 1L d'eau pure.

A différentes échéances, les échantillons sont égouttés, essuyés et pesés. L'absorption d'eau se calcule à partir de la formule suivante :

$$H_2O_{\text{absorbée}} (\%) = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100$$

avec M_t = masse de l'échantillon à l'instant t et M_0 = masse initiale de l'échantillon après conditionnement à 20°C et 65% d'humidité relative.

La figure 69 représente les cinétiques d'absorption d'eau des 3 bois au cours des 2 premières heures (période où l'absorption est la plus marquée). Après 2 heures d'immersion, les valeurs d'absorption d'eau sont extrêmement élevées. Cela provient probablement du fait que les copeaux sont immergés dans un excès d'eau. Notre système (bois-ciment-eau), est constitué d'une quantité d'eau beaucoup plus faible, elle tend à diminuer compte tenu de sa consommation par le ciment.

Le peuplier naturel (nettement plus hydrophile) absorbe plus de 75% d'eau en 5 minutes. Au cours de la même période, l'absorption du peuplier rétifé à 260°C n'est que de 18%. Le peuplier rétifé à 240°C adopte un comportement intermédiaire. Les cinétiques d'absorption sont alors largement modifiées pour un bois rétifé.

L'absorption d'eau par la fibre a pour conséquence, un abaissement local du rapport e/c. Ce dernier est accentué par le peuplier naturel. Il en résulte, entre du peuplier naturel et rétifé, un abaissement du rapport e/c global entraînant une diminution de la teneur en ettringite et un accroissement de la teneur en gypse.

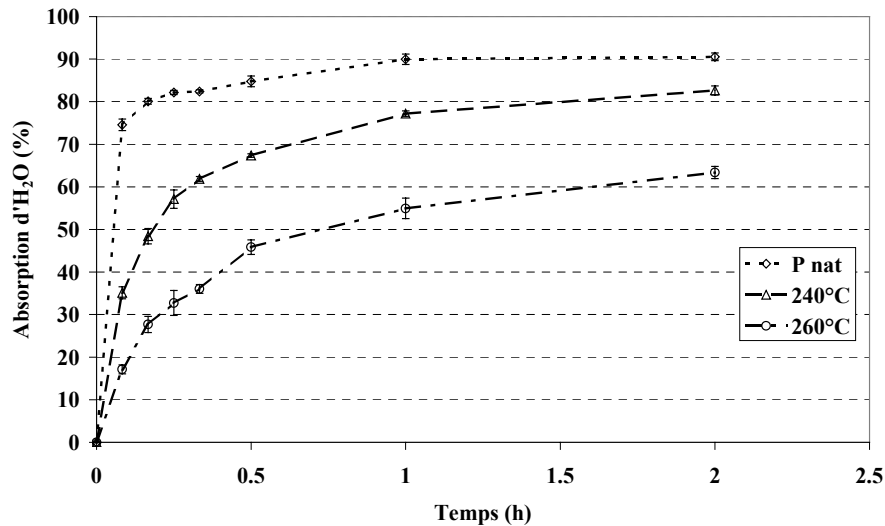


figure 69. Cinétique de reprise d'eau du peuplier naturel et des peupliers rétifés

Au vue des résultats, il est possible d'envisager que les retards et les inhibitions de formation de la portlandite sont dus à une modification du rapport e/c. Ce paramètre influence l'hydratation des phases silicatées mais son action est inverse sur la précipitation de la portlandite (Annexe F). Plus le rapport e/c est faible plus la portlandite précipite rapidement et en quantité plus importante (jusqu'à 16 heures d'hydratation). Ce résultat est contradictoire avec ceux obtenus en présence de bois. Il conforte l'hypothèse que l'inhibition est provoquée par des molécules issues du bois.

II.2.4. Conclusion sur l'hydratation des phases aluminates

Nous avons montré que la consommation du gypse est fortement abaissée par la présence du peuplier naturel. Le manque d'ions sulfates est, dans notre cas, compensé par une libération d'ions sulfates par la fibre végétale dans la phase liquide. Il en résulte une teneur en ettringite équivalente dans les pâtes de ciment (composite et ciment témoin). En présence de peuplier rétifé, nous avons observé une accélération de la consommation du gypse. La formation de l'ettringite est alors favorisée. Ce phénomène a été attribué à l'hydrophobie du peuplier rétifé. La fibre rétifée absorbe moins d'eau ce qui favorise la dissolution du gypse et la formation de l'ettringite.

III. Conclusion

Conformément à la littérature, le peuplier agit comme un inhibiteur d'hydratation du ciment. La quantité de chaleur dégagée pendant 24 heures en présence de peuplier est plus faible que celle du ciment témoin, traduisant un retard important de l'hydratation du ciment. Cette quantité de chaleur diminue d'autant plus que la concentration en peuplier est élevée. En présence de bois rétifé, la température de traitement de la fibre est un paramètre influent sur l'hydratation du ciment. La diminution de la chaleur dégagée est accentuée par une fibre rétifée et ce d'autant plus que la température de traitement est élevée.

La thermogravimétrie permet la quantification des hydrates formés et révèle une forte inhibition de la formation de la portlandite en présence de peuplier. Cette inhibition s'accompagne d'une carbonatation partielle des pâtes de ciment. Le bois tend à modifier la condensation des silicates et à augmenter l'indice de polymolécularité des CSH. Ces phénomènes sont observés en présence de peuplier rétifé. Ils sont exacerbés par la température de rétifé. L'inhibition de l'hydratation des phases silicatées est en partie due au pH et donc à la concentration en ions hydroxydes de la solution interstitielle. Cette dernière présente une valeur seuil nécessaire à la précipitation de la portlandite. Les grains anhydres continuent alors à se dissoudre pour libérer des ions hydroxydes. Il en résulte une augmentation de la concentration en ions calcium et de la sursaturation par rapport à la portlandite.

La diminution de la teneur en C_4AH_{13} indique que l'hydratation du C_3A est partiellement modifiée par le peuplier. La dissolution du gypse et sa consommation sont fortement abaissées en présence de bois mais sont compensées par des ions sulfates libérés par ce dernier. L'ettringite formée au cours de l'hydratation est stabilisée en présence de bois et sa conversion en monosulfoaluminate en est retardée. L'absorption d'eau est un paramètre supplémentaire à prendre en compte. Il agit sur la consommation du gypse et sur la quantité d'ettringite formée. Plus l'absorption est importante, plus la consommation du gypse est faible. Le résultat est un abaissement de la quantité d'ettringite formée. L'absorption d'eau est un paramètre peu influent sur la teneur en portlandite précipitée.

Chapitre V : Impact du milieu cimentaire sur la fibre végétale

Nous avons montré dans le chapitre précédent que le peuplier, naturel ou rétifé, modifie l'hydratation du ciment. L'hydratation des phases silicatées est la plus perturbée par la présence du bois. Une inhibition de la formation de la portlandite et de la polymérisation des CSH est apparue. La concentration en ions hydroxydes semble responsable de la modification de l'hydratation de C_3S . L'hydratation du C_3A est peu affectée par la présence du peuplier bien que le peuplier rétifé favorise la formation de l'ettringite. Au cours de ce chapitre, étudions l'impact des ions hydroxydes sur la composition chimique de la fibre végétale. L'étude portera sur la détermination et la quantification des produits générés par l'hydrolyse alcaline du bois. Nous vérifierons leur influence sur l'hydratation du ciment.

I. Effet du milieu alcalin sur la fibre de peuplier naturel

I.1. Préparation des échantillons

Le ciment est un milieu alcalin, très agressif vis à vis de la fibre végétale. L'objectif est de déterminer dans quelle mesure le peuplier naturel est dégradé par le milieu cimentaire. Le peuplier naturel est traité dans 3 milieux différents : de l'eau pure, une suspension de ciment et une solution de chaux à 1 g/L. La suspension de ciment respecte les rapports b/c et e/c utilisés pour la conductimétrie (b/c=0,4, e/c=20). Le peuplier naturel non traité sera considéré comme la référence et dénommé P nat. Les différents peupliers traités dans l'eau, dans la solution de chaux et dans la suspension de ciment seront appelés respectivement lixiviation H_2O , lixiviation CaO et lixiviation Cim.

La lixiviation consiste à laisser macérer, pendant 24 heures, de la sciure de bois dans une solution aqueuse. Les échantillons sont préparés à partir de 3g de sciure de peuplier naturel, pesés, introduits dans un erlenmeyer et laissés à macération dans 150mL de solution. La suspension de bois est ensuite filtrée à 1 μ m sous vide.

Le résidu est lavé avec environ 100mL d'eau milli-Q afin d'éliminer toutes traces de chaux ou de ciment, puis séché en étuve à 103°C pendant 48 heures.

A partir de ces échantillons, différentes caractérisations structurales et chimiques ont été envisagées.

1.2. Analyse des modifications chimiques par spectrométrie infrarouge

Le protocole utilisé pour l'analyse structurale des peupliers naturels et réifiés a été repris dans cette partie (chapitre III § II.2.1.).

Les spectres infrarouges du peuplier naturel et du peuplier lixivié dans de l'eau ne présentent aucune différence significative (figure 70). L'intensité de la bande large centrée sur 3400cm⁻¹, correspondant aux vibrations des groupes O-H liés, diminue légèrement avec le traitement à base de ciment. Il est délicat d'attribuer cette diminution à la dégradation d'un constituant en particulier. Les trois principaux polymères présents dans le bois possèdent des groupements OH mettant en jeu des liaisons hydrogènes.

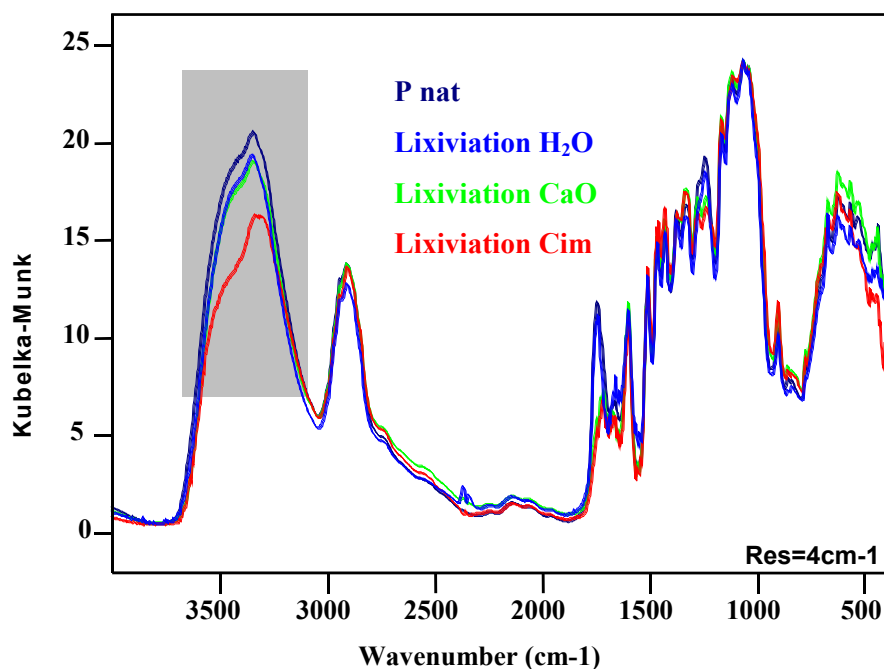


figure 70. Spectres infrarouges de 4000cm⁻¹ à 400cm⁻¹ des peupliers naturels et lixiviés

Dans la région comprise entre 1850cm⁻¹ et 850cm⁻¹, nous constatons quelques différences (figure 71). Les bandes centrées sur 1744cm⁻¹ et 1240cm⁻¹ ont fortement diminué après traitement en milieu alcalin. Ces 2 bandes sont attribuées respectivement à l'élongation symétrique de la liaison C=O des groupes esters et à la déformation de la liaison C=O des groupes acétyles. Ces résultats sont conformes aux travaux de LIANG *et al.*, MICHELL *et al.* et KUO *et al.* [LIANG 60], [MICHELL 65], [KUO 88]. Ils ont observé par spectrométrie infrarouge qu'au cours de la fabrication de la pulpe à papier, résultant d'une hydrolyse basique à chaud, l'intensité des bandes à 1740cm⁻¹ et 1240cm⁻¹ diminuait. Ils attribuent cette décroissance à une désacétylation des glucuronoxylanes du bois. D'après SJÖSTRÖM, les groupements acétyles des xylanes sont facilement hydrolysables par le milieu alcalin [SJÖSTRÖM 93]. L'acétate formé au cours du procédé de « kraft pulping » est principalement issu de ces groupements. Il en résulte une hydrolyse alcaline des ramifications des glucuronoxylanes du peuplier avec une libération d'ions acétates dans le milieu aqueux (§IV.4.3 de ce chapitre).

D'après la figure 71, les bandes situées à 1605cm^{-1} et 1505cm^{-1} (élongations symétriques des liaisons C=C des cycles aromatiques) ne semblent pas être affectées par les différents traitements. Cette observation indique que les lignines du peuplier sont peu touchées par le milieu alcalin imposé.

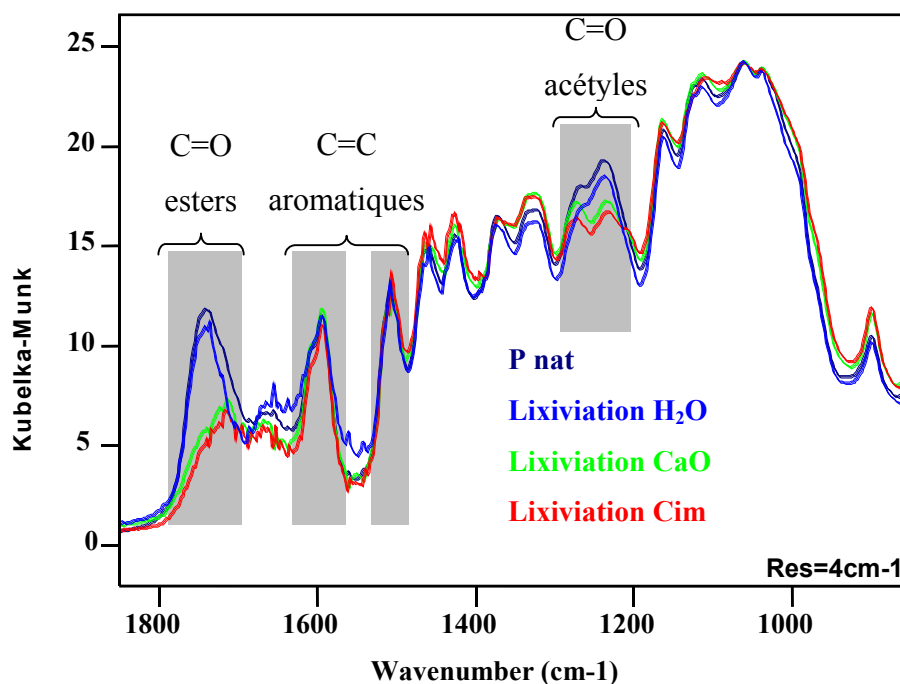


figure 71. Spectres infrarouges de 1850cm^{-1} à 850cm^{-1} des peupliers naturels et lixiviés

L'étude menée par spectrométrie infrarouge révèle que le milieu alcalin produit une légère dégradation des hémicelluloses du bois, en particulier les ramifications des glucuronoxyanes. Les lignines ne semblent pas être modifiées par le milieu alcalin.

1.3. Analyse des modifications chimiques par Py-CPG-SM

Les conditions d'analyses utilisées sont présentées dans le chapitre III § II.2.2. Les paramètres (température, rampe, colonne) de l'étude sur la caractérisation des peupliers naturels et rétifés ont été conservés.

Aucune différence majeure n'a été observée sur les produits issus de la pyrolyse des lignines. L'hypothèse émise lors de l'analyse par spectrométrie infrarouge semble confirmer.

Les principaux composés, évoluant selon la nature de la solution de lixiviation, sont répertoriés sur la figure 72. Le peuplier lixivié dans une solution de ciment présente une composition chimique proche de celle du peuplier lixivié dans une solution de chaux à 1g/L, leurs chromatogrammes étant quasi-identiques.

Le peuplier lixivié dans l'eau ne présente que de faibles différences avec le peuplier naturel. Seul le taux de phénol émis lors de la pyrolyse est différent. Ce résultat apporte des informations supplémentaires à l'analyse infrarouge où les liaisons C=C aromatiques ne paraissent pas affectées. Le taux de ce dernier est identique quel que soit le milieu de macération. Il est divisé par 2 par rapport au peuplier naturel. Cette diminution est logique compte tenu du fait que le peuplier libère du phénol dans l'eau (Chapitre III § II.2.3.1). Il semble alors que la concentration en phénol, présente dans les trois solvants, soit égale.

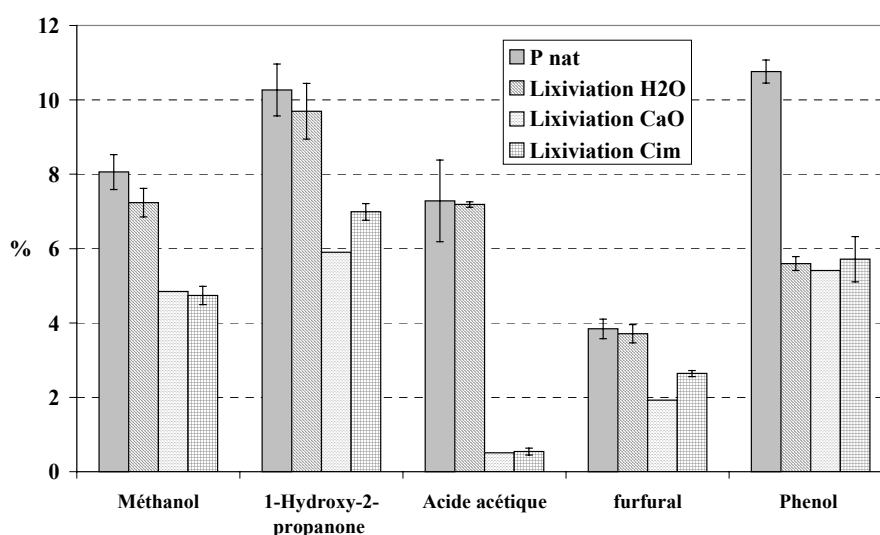


figure 72. Principaux composés évoluant en fonction du type de lixiviation

En ce qui concerne les peupliers lixiviés dans la solution de chaux ou dans la suspension de ciment, le taux de 1-hydroxy-2-propanone diminue. FAIX a montré que ce produit est issu soit de la pyrolyse des sucres soit de la pyrolyse des hémicelluloses du bois [FAIX 91]. Si cette diminution provient de la solubilisation des sucres libres, un abaissement du taux de 1-hydroxy-2-propanone doit apparaître entre le peuplier naturel et le peuplier lixivié dans l'eau. Aucune différence n'étant observée, il semble que les hémicelluloses soient hydrolysées par le milieu alcalin. Cette hypothèse peut être confirmée par le suivi du taux de furfural. Le taux de ce dernier, issu de la pyrolyse des pentosanes (par exemple les xylanes), diminue après traitement en milieu alcalin (chaux ou suspension de ciment).

Le taux de méthanol émis lors de la pyrolyse des peupliers lixiviés en milieu alcalin est environ 2 fois plus faible que celui du peuplier naturel. Le méthanol est issu de la dégradation thermique soit des ramifications de type 4-O-Méthyle- α -D-acide glucuronopyranose des glucuronoxylanes soit des groupements hydroxyméthyles des lignines. Or, aucune différence n'est observée sur les produits de pyrolyse des lignines. Il semble alors que le milieu alcalin attaque les liaisons entre les groupes O-méthyles et/ou les groupes glucopyranoses. Les fonctions O-méthyles se retrouvent alors dans les filtrats. Il en résulte une diminution du taux de méthanol lors de l'analyse par Py-CPG-SM du solide.

Le taux d'acide acétique émis lors de la pyrolyse diminue fortement lorsque le peuplier est traité soit par la solution de chaux, soit par la suspension de ciment. Cette observation renforce l'hypothèse, d'une dégradation des groupes O-acétyles des glucuronoxylanes, suggérée par la spectrométrie infrarouge.

L'analyse chimique effectuée par pyrolyse couplée à une chromatographie révèle une dégradation des hémicelluloses du bois par le ciment et la solution de chaux.

Afin d'approfondir les mécanismes de dégradation, une analyse des différents constituants du bois, va être présentée.

II. Analyse par dosages des modifications chimiques du peuplier naturel et du peuplier lixivié

Le bois est un matériau constitué de quatre familles de composés : les extractibles, les lignines, les hémicelluloses et la cellulose. A partir de quelques dosages, nous allons suivre l'évolution de ces constituants en fonction du traitement effectué.

Après extraction au mélange alcool-benzène des différents extractibles du bois, une hydrolyse acide permet de quantifier le taux de lignines de Klason présent dans les échantillons de bois. La faible partie des lignines solubles dans l'acide est mesurée par spectrométrie UV-Visible.

A partir des hydrolysats acides, contenant les monomères des hémicelluloses et de la cellulose, le taux de chaque carbohydrate du peuplier, naturel ou traité, est quantifié par chromatographie liquide haute performance (HPLC). Les différentes étapes nécessaires à l'analyse chimique du bois sont résumées sur la figure 73.

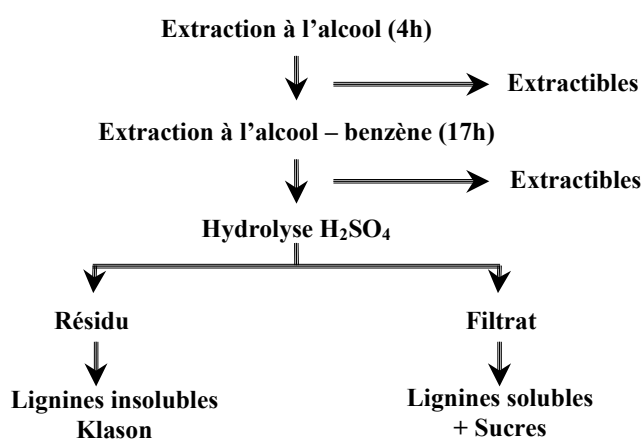


figure 73. Schéma général de dosage des constituants du bois

II.1. Dosage des composés extractibles au mélange alcool-benzène du peuplier naturel et du peuplier lixivié

La figure 74 représente les résultats obtenus pour le peuplier naturel et les peupliers lixiviés dans les 3 milieux (H₂O, CaO, Ciment).

Les écarts types sont importants. Ils proviennent vraisemblablement, des taux d'humidité de la cartouche et du coton qui ont été calculés à partir d'essais de séchage. Ces derniers sont considérés constants pour toutes ces expériences (4,7%).

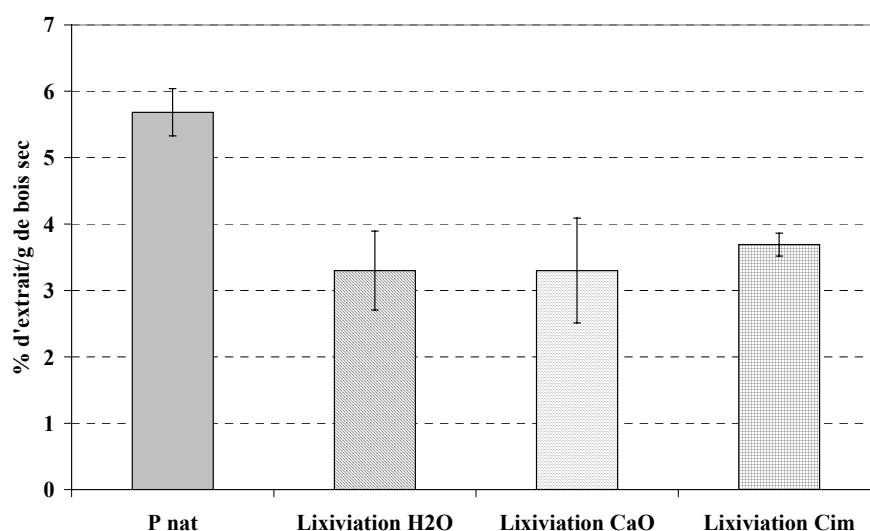


figure 74. Pourcentage d'extract à l'alcool-benzène par rapport à la masse sèche de départ des peupliers naturels et lixiviés dans l'eau, une solution de CaO (1 g/L) et suspension de ciment

Néanmoins, la lixiviation du peuplier dans les 3 milieux entraîne la solubilisation d'une partie des extractibles du peuplier (diminution de leur taux par rapport à P nat). Quel que soit le milieu de lixiviation, le taux d'extractibles résiduels étant identique, la solubilisation est équivalente. Cette partie d'extractibles est certainement solubilisée dans la phase interstitielle ou liquide des pâtes de ciment.

II.2. Dosages des lignines du peuplier naturel et du peuplier lixivié

II.2.1. Lignines de Klason

Les pourcentages d'insolubles dans l'acide (lignine de Klason) du peuplier naturel et des bois lixiviés dans les 3 milieux sont présentés sur la figure 75. Le taux de lignine de Klason est quasi-identique pour le peuplier naturel ou lixivié. Le milieu alcalin ne semble pas abaisser la taux de lignines du peuplier. D'après LAI, la délignification en milieu alcalin, et donc la solubilisation de la lignine, résulte du clivage des liaisons éthers alkyl-aryl β -O-4 en C α et C β des unités phénoliques (Chapitre I § I.1.1.3.) [LAI 91]. Un clivage efficace de ces liaisons exige des conditions drastiques comme NaOH à 1mol/L à 170°C utilisées dans le procédé de la fabrication de la pulpe à papier.

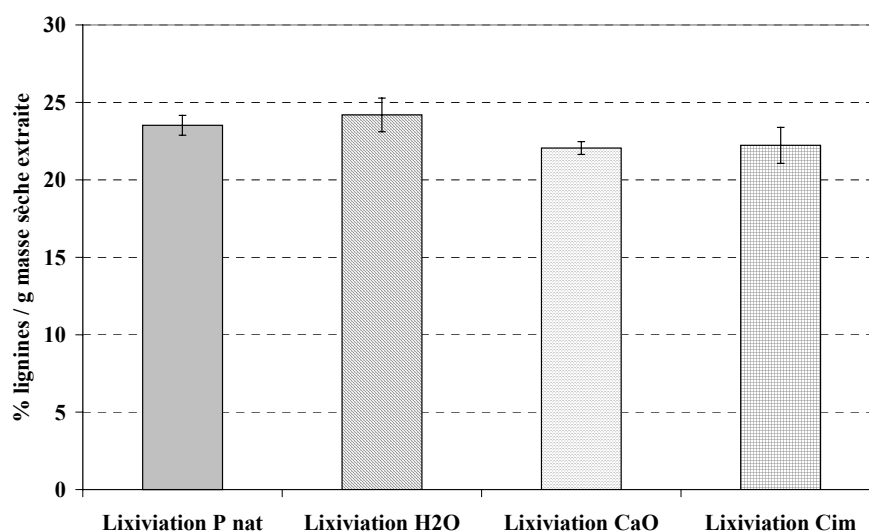


figure 75. Evolution du pourcentage de lignines de Klason en fonction du type de lixiviation

Nous pouvons dire que les lignines du peuplier ne sont pas particulièrement affectées au contact du ciment.

Afin de compléter l'étude, nous avons cherché à déterminer le taux de lignines solubles dans l'acide.

II.2.2. Dosage des lignines solubles

Les lignines solubles dans l'acide (**Acid Soluble Lignin**), formées au cours de l'hydrolyse par l'acide sulfurique, sont des produits de dégradation des lignines de Klason à bas poids moléculaire. Elles peuvent provenir des complexes ligno-carbohydrates riches en fonction p-hydroxybenzoïques et de quelques produits de dégradation des carbohydrates. La quantification du taux de lignines solubles a été effectuée selon la méthode décrite dans le chapitre II § III.2.3.

La figure 76 regroupe les résultats obtenus sur les peupliers naturels et lixiviés. Le taux de lignines solubles n'est pas modifié par la lixiviation et ce, quel que soit le milieu utilisé.

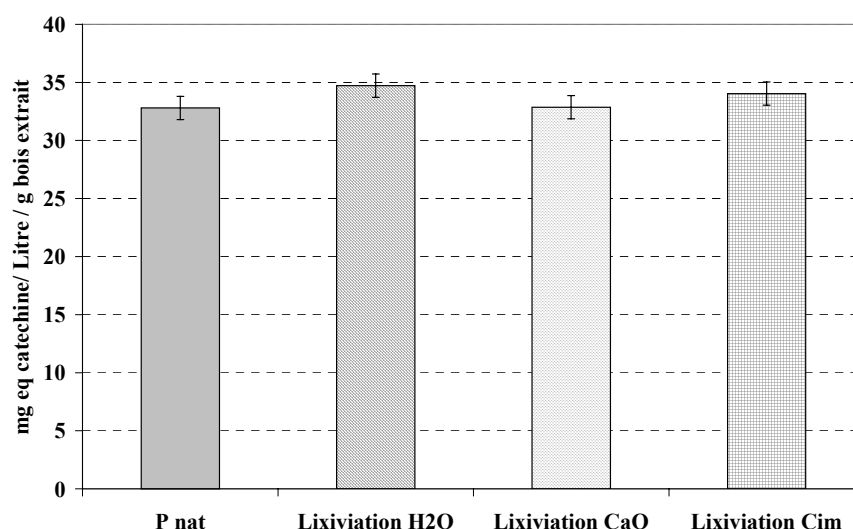


figure 76. Evolution du taux de lignines solubles en fonction du type de lixiviation

Conformément aux résultats de spectrométrie infrarouge, les dosages des lignines insolubles et solubles démontrent qu'elles ne sont pas modifiées par les milieux alcalins utilisés. L'étude sur la composition chimique va être poursuivie par le dosage des sucres.

II.3. Dosage des carbohydrates du peuplier naturel et du peuplier lixivié

Les analyses structurales par spectroscopie infrarouge et CPG-SM indiquent que les hémicelluloses sont dégradées. Par HPLC, nous pouvons suivre l'évolution des hémicelluloses et de la cellulose sous forme de sucres (glucose, xylose, galactose, arabinose et mannose) après hydrolyse acide de la sciure de peuplier (naturel ou lixivié).

Le glucose provient essentiellement de l'hydrolyse acide de la cellulose. Quelques pourcents peuvent provenir de l'hydrolyse acide des glucomannanes du peuplier [HSU 88].

Sur le chromatogramme présenté en figure 77, quatre pics n'ont pu être identifiés. D'après les travaux de KAAR *et al.* il pourrait s'agir soit de 4-O-Me- α -D-acide glucuronopyranose, soit d'unités 4-O-Me- α -D-acide glucuronopyranose restées fixées sur un xylose, soit d'acide glucuronique [KAAR 91]. Aucune variation d'aire significative n'a été constatée sur ces pics en fonction du traitement.

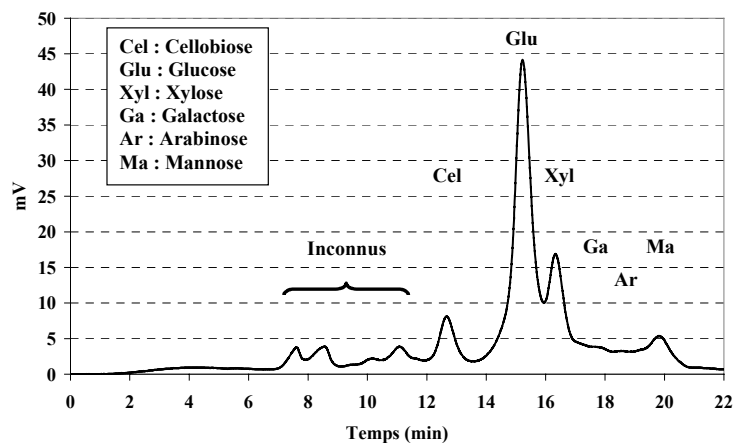


figure 77. Chromatogramme d'un filtrat d'hydrolyse déterminé par HPLC

Les résultats de quantification des cinq sucres sont présentés sur la figure 78. De part la composition chimique des hémicelluloses du peuplier (feuillu), les taux de galactose et d'arabinose sont extrêmement faibles.

La présence de cellobiose (dimère de glucose) montre que l'hydrolyse acide, selon la norme ASTM, n'est pas totale. BOUCHARD *et al.* ont montré que des conditions d'analyses plus « sévères » (durée de contact et concentration en acide sulfurique supérieures) dégradent les sucres et forme d'autres produits organiques non décelables par notre méthode d'analyse [BOUCHARD 92].

Le taux de cellobiose est constant et environ égal à 5% quel que soit le mode de lixiviation.

Les taux de xylose et de mannose sont constants pour le peuplier naturel ou lixivié dans l'eau. La lixiviation dans la solution de chaux ou dans la suspension de ciment fait diminuer leurs teneurs respectives. L'évolution de ces sucres, provenant uniquement des hémicelluloses (glucuronoxylanes et glucomannanes), montre que dans nos conditions, une hydrolyse basique des polysaccharides a lieu.

L'abaissement du taux de mannose, résultant de l'hydrolyse alcaline des glucomannanes, peut justifier l'évolution du taux de glucose observé lors des lixiviations basiques. Toutefois, il est possible que la cellulose subisse une hydrolyse alcaline. La structure cristalline de la cellulose est donc étudiée par diffraction des rayons X.

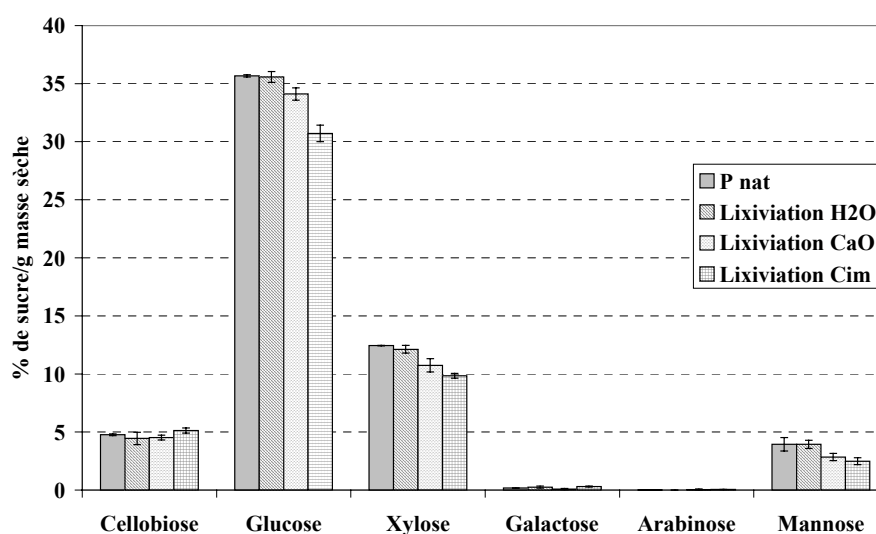


figure 78. Evolution du taux de sucres, mesuré par HPLC, présents dans le peuplier en fonction du type de lixiviation

II.4. Diffraction des rayons X de la cellulose du peuplier naturel et du peuplier lixivié

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure cristalline de la cellulose. Dans le domaine du bois, les études ont été menées principalement sur de la sciure [SEGAL 59], [FAN 80]. L'influence du milieu alcalin sur l'indice de cristallinité de la cellulose va être déterminée.

Les échantillons sont constitués de 1,2g de sciure de peuplier naturel ou lixivié. Une pastille de 19 mm de diamètre est confectionnée par compression de la poudre à 10 mm/min jusqu'à une contrainte de 100 MPa. Afin d'être toujours dans les mêmes conditions, les pastilles sont stockées en enceinte climatique (20°C et 60% d'humidité relative). Le taux d'humidité agit sur l'indice de cristallinité de la cellulose du bois [FILLIT 98].

L'indice de cristallinité de la cellulose du bois est calculé à partir des diffractogrammes (figure 79 a) selon la méthode proposée par SEGAL :

$$I_{Cr}(\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad \text{[SEGAL 59]}$$

I_{002} : maximum d'intensité du diagramme de diffraction des rayons X de la cellulose correspondant au plan 002.

I_{am} : intensité au niveau du creux du diffractogramme ($2\theta = 19^\circ$) représentative de la partie amorphe de la cellulose.

Une correction de la ligne de base est effectuée comme le préconise FAN en traçant une horizontale passant par $2\theta = 40^\circ$ [FAN 80].

L'indice de cristallinité de la cellulose des différents peupliers est présenté sur la figure 79 b. La lixiviation dans l'eau ne change pas l'indice de cristallinité. La lixiviation dans la chaux ou dans le ciment tend à augmenter ce même indice.

Plusieurs hypothèses permettent d'expliquer ce phénomène :

- Le milieu alcalin hydrolyse les parties amorphes de la cellulose du peuplier. Le matériau devient alors plus riche en cellulose cristallisée.
- Le milieu alcalin dépolymérise la cellulose. La cellulose résiduelle est alors constituée de chaînes plus courtes. Ces dernières, par une plus grande mobilité, se réarrangent plus facilement.

La première hypothèse paraît être la plus probable. Au cours de la fabrication de la pulpe à papier par le procédé alcalin, une augmentation de l'indice de cristallinité est observée. Elle est attribuée à la dépolymérisation des parties les moins cristallisées de la cellulose, puis à la solubilisation de fragments à bas poids moléculaire [SJÖSTRÖM 93], [GÜMÜSKAYA 03]. D'après KNILL *et al.*, pour des températures inférieures à 170°C, les liaisons glycosidiques $\beta(1-4)$ de la cellulose sont stables en milieu alcalin [KNILL 03]. Cependant, ils confirment qu'une dégradation partielle peut intervenir, provoquant une diminution du degré de polymérisation de la cellulose et une dissolution de courtes chaînes issues de la dégradation des parties amorphes.

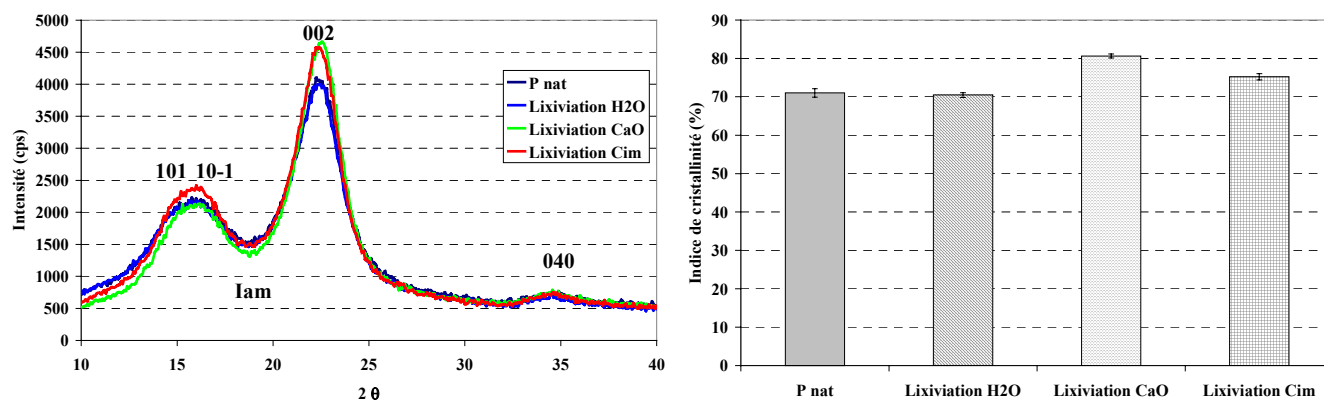


figure 79. a) Diagramme de diffraction X du peuplier en fonction du type de lixiviation, b) Evolution de l'indice de cristallinité de la cellulose

Une petite partie de la cellulose, dépolymérisée et solubilisée en milieu alcalin, entraîne un abaissement supplémentaire du taux de glucose présent dans le bois.

III. Conclusion sur l'étude des modifications chimiques du peuplier naturel et du peuplier lixivié

Les analyses structurales et chimiques effectuées sur les peupliers naturels ou lixiviés ont permis de suivre l'impact du milieu sur la composition du bois.

Une partie des extractibles du bois est solubilisée après 24 heures de lixiviation. Elle correspond à environ 2% de la masse sèche de départ. La nature du solvant utilisé n'apporte, dans notre cas, pas de différence sur le taux d'extractibles solubilisés.

L'IRTF, la chromatographie en phase gazeuse et le dosage des lignines (Klason et solubles dans l'acide) ne permettent pas de mettre en évidence une influence du milieu de macération sur le taux de lignines présent dans le peuplier.

Le milieu cimentaire ou alcalin, provoque une dégradation importante des hémicelluloses. Cela est caractérisé par la diminution des taux de xylose, de mannose et de glucose au sein du bois. Il en résulte une diminution du nombre de groupements O-acétyles et O-méthyles présents sur les hémicelluloses.

L'augmentation de l'indice de cristallinité de la cellulose révèle une solubilisation partielle des parties amorphes de la cellulose en milieu alcalin.

IV. Analyse des produits de dégradation du peuplier en milieu alcalin

Les polysaccharides du peuplier sont sensibles au milieu alcalin. Ils s'hydrolysent et deviennent solubles dans le milieu aqueux. Nous allons étudier l'influence des produits de dégradation issus de l'hydrolyse basique du bois sur l'hydratation du ciment. Nous tenterons de les identifier et de les quantifier.

IV.1. Préparation des lixiviats de bois

La méthode consiste à laisser macérer, pendant un temps défini, du bois dans une solution aqueuse. Deux types de solvant ont été retenus : l'eau et une solution de chaux à 1g/L. La solution de chaux est utilisée pour simuler l'impact du ciment sur le peuplier. Les lixiviats sont préparés à partir de 3g de sciure de bois, pesés, introduits dans un erlenmeyer et laissés à macération de 1 à 24 heures dans 150mL de solution. En parallèle, environ exactement 2g de bois sont disposés à l'étuve (103°C) pendant 48 heures pour la détermination de l'humidité relative (Chapitre I § I.2.1.). La solution est ensuite filtrée à 1µm sous vide. Le bois est récupéré, séché à 103°C pendant 48 heures et pesé.

Le pourcentage de perte de masse est calculé par rapport à la masse sèche selon la formule suivante :

$$\% \text{ perte de masse} = \frac{M_{\text{"anhydre"}} - M_{\text{lixivié anhydre}}}{M_{\text{"anhydre"}}} \times 100$$

$M_{\text{"anhydre"}}$ et $M_{\text{lixivié anhydre}}$ correspondent respectivement à la masse de bois anhydre calculée introduite (après déduction de la masse d'eau de départ) et à la masse de bois anhydre après lixiviation.

Les filtrats sont utilisés pour hydrater le ciment afin d'en déterminer leur effet par conductimétrie. Une analyse chimique des filtrats est entreprise pour identifier les produits générés par la dégradation alcaline du bois.

IV.2. Effet des lixiviats de peuplier naturel sur l'hydratation du ciment

IV.2.1. Lixiviation dans l'eau

La figure 80 a. représente l'évolution de la conductivité en fonction du temps lors de l'hydratation du ciment par les différents lixiviats aqueux.

Les solutions entraînent un retard de la précipitation de la portlandite, par rapport au ciment témoin, d'environ 1,8 heures. Il apparaît, après l'étape de dissolution, un infléchissement de la courbe conductimétrique avec un abaissement de la valeur des pentes, significatifs d'un ralentissement de l'hydratation du ciment. La durée de lixiviation du bois dans l'eau ne semble pas être un paramètre influent sur l'hydratation du ciment.

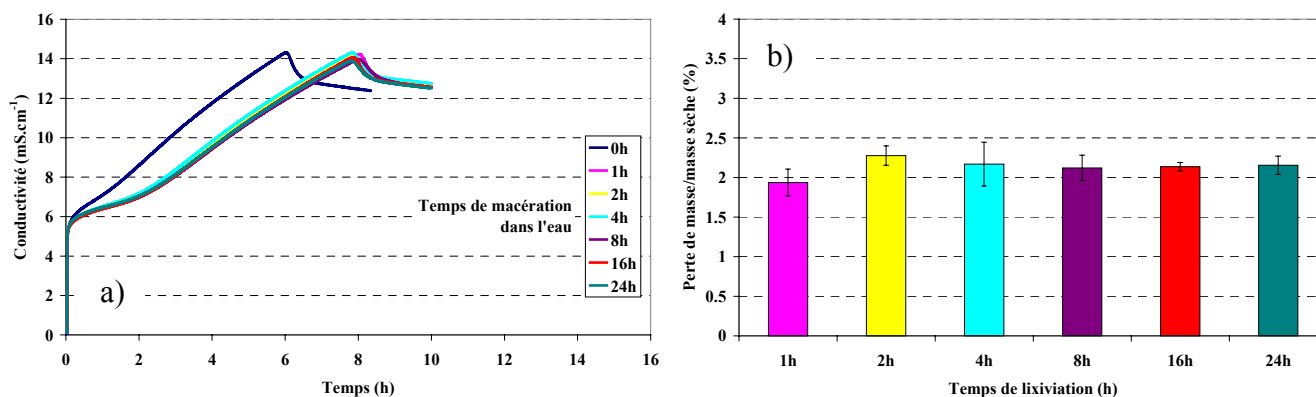


figure 80. a) Influence de la durée de lixiviation du peuplier naturel dans de l'eau sur l'hydratation du ciment par conductimétrie, b) Pertes de masse associées à la lixiviation

La perte de masse, associée au traitement dans l'eau, augmente très légèrement pendant les deux premières heures de macération (figure 80 b). Au delà de ce délai, la perte de masse est constante. La valeur moyenne est de $2,1 \pm 0,2$ % provoquant un retard à la précipitation de la portlandite d'environ 1,8 heures.

La modification de l'hydratation est attribuée à la solubilisation d'une partie des extractibles du bois dans les lixiviats. La perte de masse constante et les courbes conductimétriques identiques, indiquent que la même concentration et les mêmes molécules sont solubilisées entre 1 heure et 24 heures de lixiviation. De plus, les 2,1 % de perte de masse, calculés après lixiviation, sont relativement bien corrélés avec la différence de teneur en extractibles du peuplier naturel et du peuplier lixivié dans l'eau déterminée par l'extraction alcool-benzène (§II.1 de ce chapitre). La précipitation de la portlandite intervient 1,8 heures après celle du ciment témoin contre 5,1 heures lorsque le peuplier est introduit dans la cellule. Il semble alors que les extractibles du peuplier agissent pour 1/3 sur le retard d'hydratation du ciment.

Ce résultat est en désaccord avec ceux obtenus par WEI, MOSLEMI et ALBERTO sur des essences américaines et du Mozambique [WEI 00], [MOSLEMI 84], [ALBERTO 01]. D'après ces auteurs, l'hydratation du ciment est principalement retardée par la présence de sucres libres dans les extractibles du bois.

IV.2.2. Lixiviation dans la solution de chaux à 1g/L

Les mêmes expériences sont répétées dans une solution de chaux (1g/L). La référence utilisée correspond à la courbe conductimétrique moyenne obtenue par hydratation du ciment avec les solutions de chaux à 0,2g/L et 0,06g/L (Annexe G).

L'évolution de la conductivité du ciment au cours du temps, en fonction de la durée de lixiviation, est tracée sur la figure 81 a. Nous constatons que le temps nécessaire à la précipitation de la portlandite augmente d'autant plus que la durée de lixiviation est élevée. Le retard est provoqué par l'apparition d'un palier conductimétrique croissant et un abaissement de la valeur de la pente (figure 81 b). La présence du palier indique que la composition chimique des lixiviats modifie l'étape de germination-croissance des hydrates [GARRAULT-GAUFFINET 99]. La valeur de la pente, étant abaissée par rapport à celle du ciment témoin, implique que la cinétique de croissance des hydrates est ralentie [COMPARET 97].

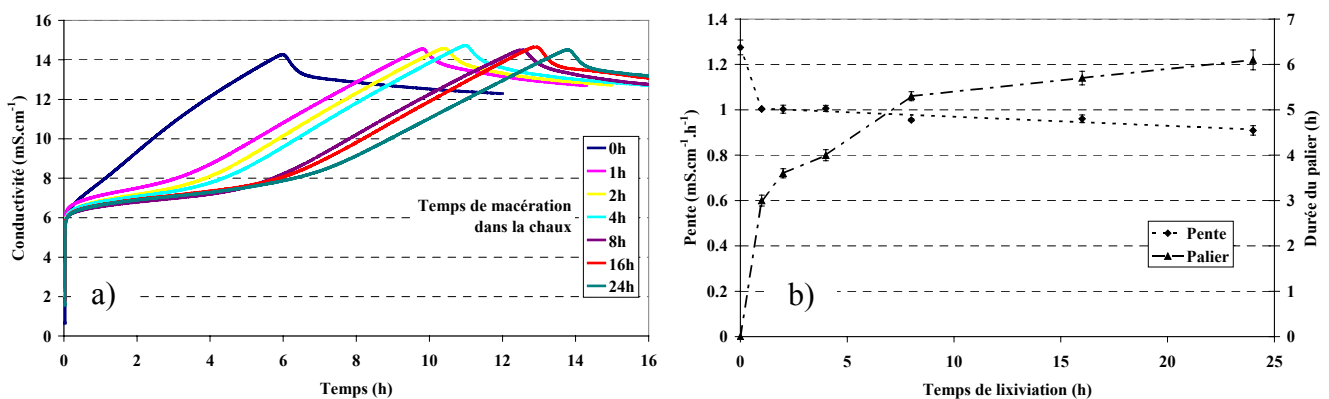


figure 81. a) Influence de la durée de lixiviation du peuplier naturel dans la solution de chaux sur l'hydratation du ciment par conductimétrie, b) sur la pente associée à la croissance des hydrates et la durée du palier

L'augmentation du retard d'hydratation s'accompagne d'une croissance de la perte de masse du peuplier associée à la durée de traitement (figure 81). Après 1 heure de lixiviation, la valeur de la perte de masse est égale à $2,2 \pm 0,1\%$ contre $3,9 \pm 0,1\%$ après 24 heures de macération. L'extraction au mélange alcool-benzène a montré que le pourcentage massique d'extractibles solubilisés dans l'eau et dans la chaux, après 24 heures de macération, est identique et égal à environ 2,2%. La différence de perte de masse entre les lixiviations dans l'eau et dans la chaux est alors attribuée à l'hydrolyse alcaline des polysaccharides du peuplier.

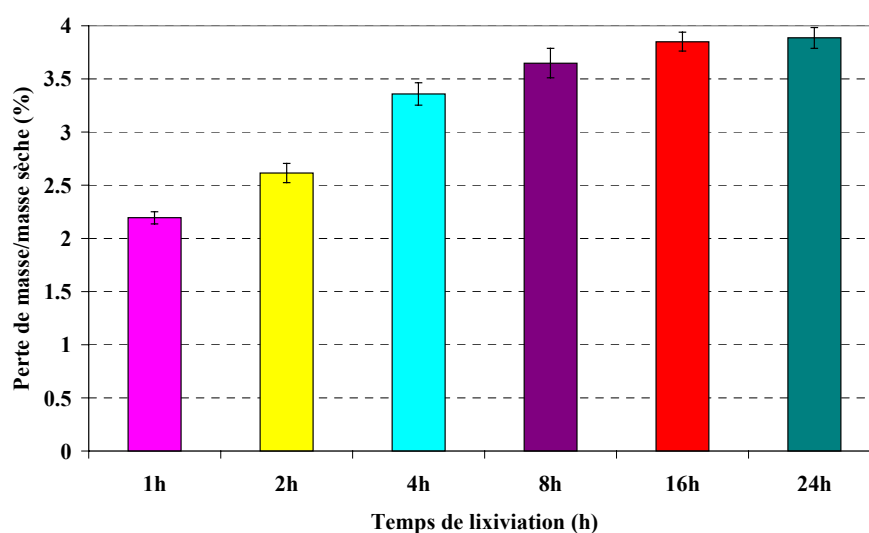


figure 82. Pertes de masse associées à la lixiviation dans la solution de chaux

La figure 83 schématise la perte de masse et le retard de précipitation de la portlandite associés aux lixiviations dans l'eau et dans la chaux pendant 24 heures. Elle met l'accent sur les pouvoirs retardateurs des extractibles du peuplier et des produits issus de l'hydrolyse alcaline des polysaccharides.

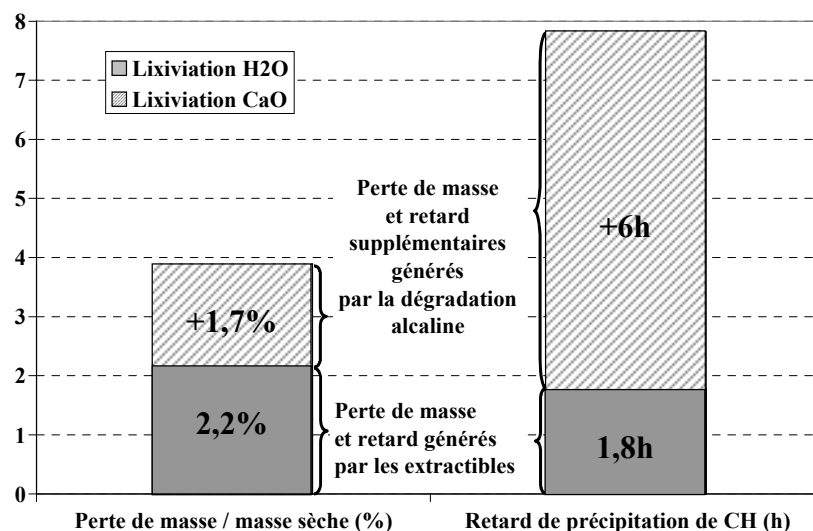


figure 83. Comparaison de l'effet des extractibles et des produits issus de l'hydrolyse alcaline sur la perte de masse et sur le retard de précipitation de la portlandite

La perte de masse provenant de la dégradation alcaline est légèrement plus faible que celle issue de la solubilisation des extractibles. Elle présente un pouvoir retardateur environ 3 fois supérieur malgré la présence éventuelle de sucres dans les extractibles. Ce résultat est conforté par les travaux de YOUNG, lors de l'étude de l'interaction des sucres avec le C₃A [YOUNG 68]. D'après lui, le pouvoir retardateur d'un sucre est lié à sa labilité en milieu alcalin. Les sucres, subissant une hydrolyse alcaline, sont de bons retardateurs. Le ribose et le tréhalose, étant peu sensibles au milieu alcalin, sont de faibles retardateurs. Il conclut que les produits de dégradation sont plus efficaces que les sucres eux-mêmes. Quelques années auparavant, BRUERE avait remarqué la stabilité du tréhalose en milieu alcalin [BRUERE 66].

IV.2.3. Effet des peupliers lixiviés sur l'hydratation du ciment

Les produits de décomposition, issus de la dégradation alcaline des polysaccharides, agissent majoritairement sur la modification de l'hydratation du ciment. Confirmons cette observation lorsque le bois est en contact direct avec le ciment. Ainsi, les peupliers naturels ou préalablement lixiviés dans les 2 milieux précédents (H₂O ou CaO) sont introduits dans la cellule conductimétrique.

Les courbes conductimétriques sont identiques en présence de peuplier lixivié dans l'eau ou dans la solution de chaux. Seuls les temps correspondant à la précipitation de la portlandite sont présentés sur la figure 84. Ils confirment les différents résultats obtenus auparavant :

- La lixiviation dans l'eau permet d'abaisser le retard engendré par le peuplier d'environ 1,6 heures. Cette valeur correspond bien au retard généré par le lixiviat (1,8 heures).
- Nous pouvons aussi valider, par comparaison des retards obtenus avec du peuplier lixivié dans la chaux ou dans l'eau, que les 2 milieux solubilisent de manière identique les extractibles du peuplier (extraction alcool-benzène).
- La comparaison entre les formules contenant du bois extrait et le ciment témoin, montre un retard de précipitation de CH d'environ 3,5 heures. Ce dernier est imputable aux produits de dégradation des polysaccharides et à peu près égal à 2 fois celui généré par les extractibles (1,6 heures). Cela confirme que les produits de dégradation sont plus actifs que les extractibles, vis à vis de l'hydratation du ciment.

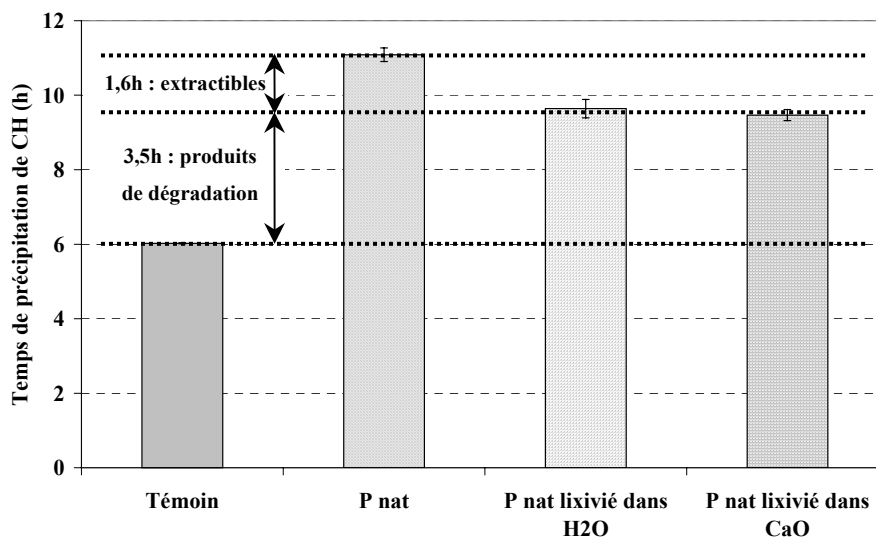


figure 84. Influence du peuplier naturel et des peupliers lixiviés dans l'eau ou la chaux sur le temps de précipitation de la portlandite

IV.3. Effet des lixiviats du peuplier naturel et du peuplier rétifé sur l'hydratation du ciment

Comme dans le cas du peuplier naturel, les fibres rétifées sont soumises à un traitement dans de l'eau ou dans une solution de chaux à 1g/L. Le but est d'extraire, ou d'extraire et d'hydrolyser le bois, et de déterminer l'influence des molécules présentes dans le solvant sur l'hydratation du ciment.

Les lixiviations ainsi que la mesure des pertes de masse associées ont été effectuées selon la méthode définie au paragraphe IV.1 de ce chapitre. L'étude cinétique se limitera à 3 durées de lixiviation : 1; 8 et 24 heures. Seules les courbes conductimétriques obtenues après 24 heures de macération sont présentées dans ce paragraphe. Concernant les lixiviats de 1 et 8 heures, leur comportement est intermédiaire et illustré en annexe H.

IV.3.1. Lixiviation dans l'eau

L'hydratation du ciment par les lixiviats est suivie par mesure conductimétrique. L'influence de l'origine du lixiviat est évoquée sur la figure 85.

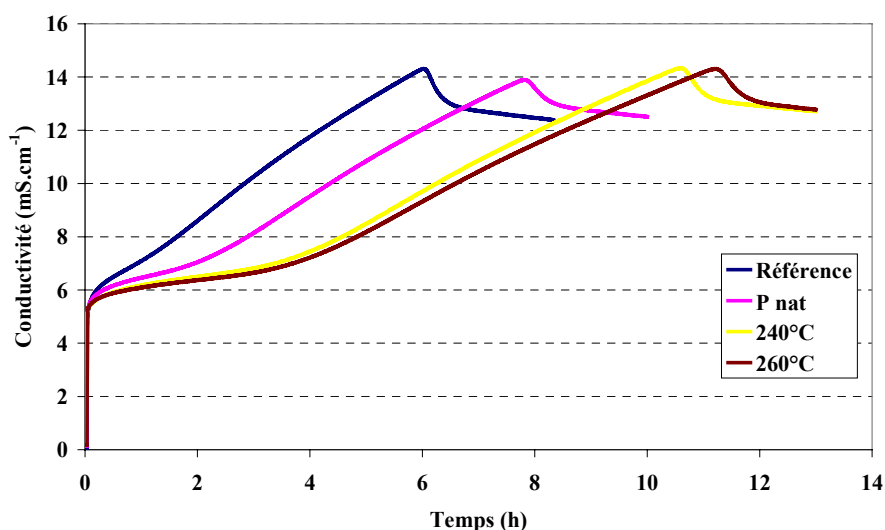


figure 85. Effet des lixiviats, effectués dans l'eau pendant 24 heures, du peuplier naturel et du peuplier rétifé sur l'hydratation du ciment par conductimétrie

Les lixiviats effectués dans l'eau présentent des comportements différents vis à vis de l'hydratation du ciment en fonction de la nature de la fibre. La figure 86 a. représente, en fonction de la durée de lixiviation et de la nature de la fibre, l'évolution du temps nécessaire pour atteindre la sursaturation par rapport à la portlandite. Rappelons que l'hydratation du ciment est légèrement modifiée par les lixiviats de peuplier naturel effectués dans l'eau. En revanche la durée de lixiviation n'est pas un paramètre influent (§ IV.2.1). Les lixiviats de peuplier rétifé tendent à augmenter le temps nécessaire pour atteindre la précipitation de la portlandite. L'amplification du retard est proportionnelle à la durée de lixiviation et à la température de traitement de la fibre.

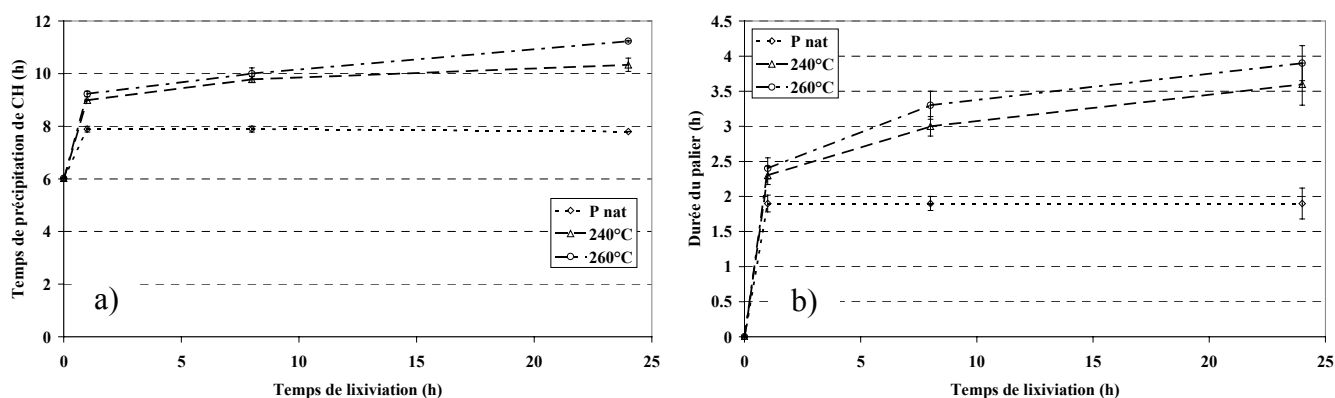


figure 86. a) Influence de la durée de lixiviation dans l'eau sur le temps de précipitation de la portlandite, b) sur la durée du palier

Les courbes conductimétriques indiquent la présence d'un palier, après l'étape de dissolution initiale. La figure 86 b. reproduit l'effet de la durée de lixiviation sur la longueur du palier. Celui-ci croît avec la température de réтификаtion et la durée de lixiviation.

Les pentes, associées selon COMPARET à la croissance libre (pente 1) et à la croissance limitée par la diffusion (pente 2), sont, elles aussi, dépendantes de la température de traitement de la fibre [COMPARET 97]. La figure 87 montre que les lixiviats de peuplier rétifé abaissent la valeur des 2 pentes (1 et 2) par rapport à celles mesurées avec les jus de peuplier naturel.

Celles-ci sont d'autant plus faibles que la température de réтификаtion est élevée. Contrairement au peuplier naturel, la durée de lixiviation influence la croissance des hydrates. La valeur des 2 pentes diminue proportionnellement avec la durée de lixiviation.

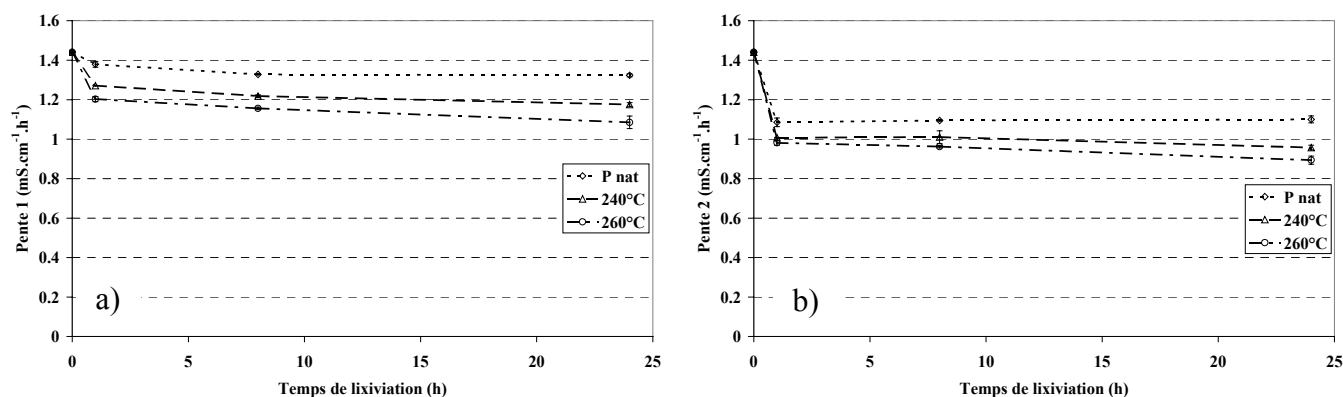


figure 87. a) Influence de la durée de lixiviation dans l'eau sur les pentes associées à la croissance libre, b) à la croissance limitée par la diffusion des hydrates

Au vue de ces résultats, les lixiviats dans l'eau de peuplier rétifé accentue la modification de l'hydratation du ciment par rapport au naturel. Le retard de précipitation de CH et la longueur de palier sont augmentés, les pentes sont abaissées. Leur évolution est accentuée par la durée de lixiviation.

Le suivi de la perte de masse associée à la lixiviation indique qu'une quantité plus importante de matière est solubilisée dans l'eau lorsque la température de traitement augmente (figure 88). Dans l'eau, le bois n'étant pas dégradé, seuls ses extractibles sont solubilisés. La réтификаtion génère des molécules, extractibles à l'eau, ayant un pouvoir retardateur sur l'hydratation du ciment. Ce résultat est cohérent avec les travaux de AVAT. Elle a montré, au cours de sa thèse, que la teneur en extractibles (alcool, alcool-benzène) du hêtre augmentait avec la température de rétificaion [AVAT 93]. Ces molécules semblent agir sur l'étape de germination-croissance (présence d'un palier, diminution des pentes et retard de précipitation de CH).

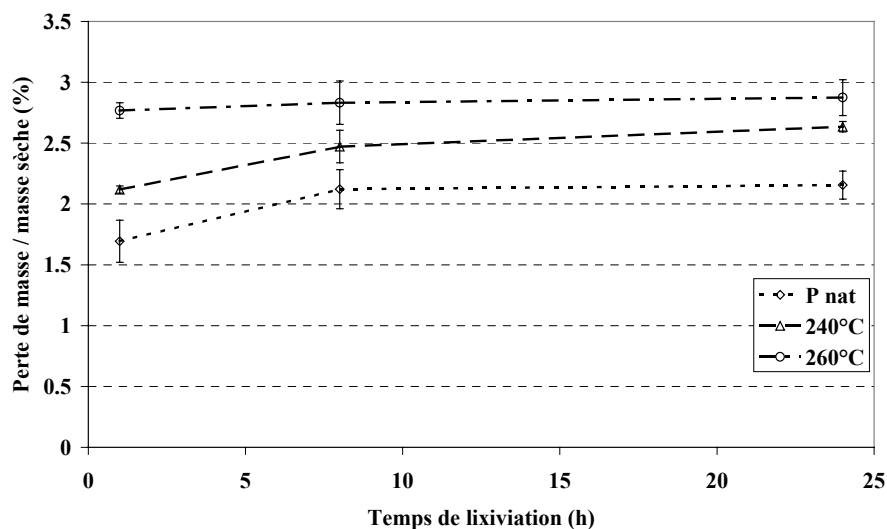


figure 88. Pertes de masse associées à la lixiviation dans l'eau

L'hydratation du ciment par les lixiviats effectués dans l'eau, révèle des effets retardateurs plus marqués pour les peupliers rétifés que pour le peuplier naturel. Les phénomènes sont très légèrement amplifiés par la température de traitement.

IV.3.2. Lixiviation dans la solution de chaux à 1g/L

La calorimétrie isotherme, la conductimétrie et la chromatographie ionique montrent que le pouvoir retardateur du peuplier rétifé est supérieur à celui du peuplier naturel. Nous venons de voir que la réтификаtion génère des molécules solubles dans l'eau possédant un fort pouvoir retardateur. Nous allons vérifier la sensibilité du peuplier rétifé au milieu alcalin.

Un comportement identique est observé lorsque le ciment est hydraté avec des lixiviats de bois naturel ou traité thermiquement. Les phénomènes sont exacerbés lorsque la température de réтификаtion augmente (figure 89).

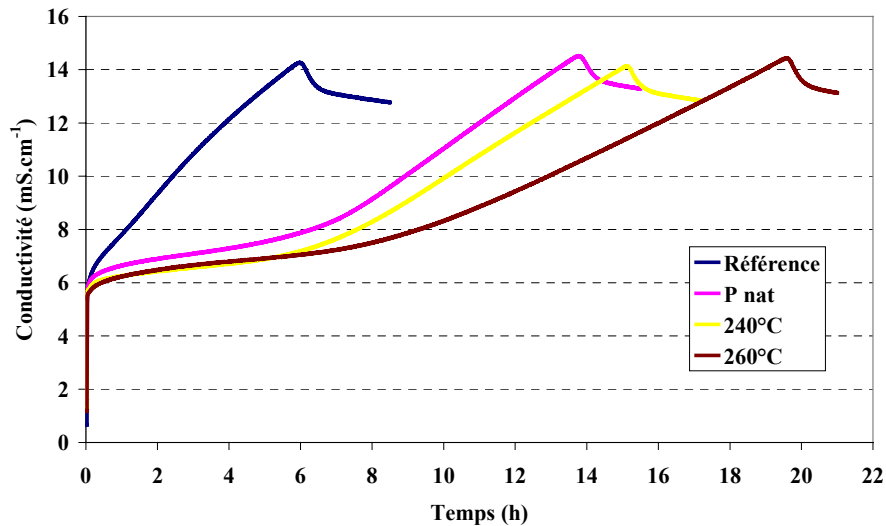


figure 89. Effet des lixiviats, effectués dans la chaux pendant 24 heures, du peuplier naturel et du peuplier rétifé sur l'hydratation du ciment par conductimétrie

Lorsque l'on analyse le temps nécessaire pour atteindre la précipitation de la portlandite, on constate qu'il augmente avec la durée de lixiviation et la température. La figure 90 a. montre une évolution, en fonction du temps de macération, très proche de celle du peuplier naturel. Par analogie avec les résultats obtenus avec le bois naturel, il est possible d'envisager une dégradation alcaline provoquant une augmentation du retard. Des températures de traitement inférieures ou égales à 240°C semblent avoir peu d'effet sur la précipitation de la portlandite par rapport au naturel. A 260°C, le retard est plus marqué.

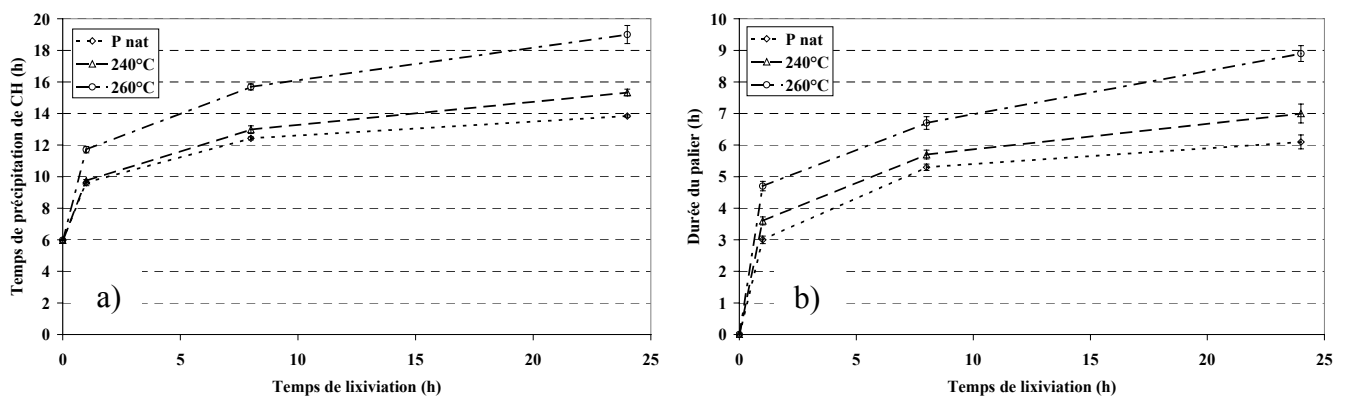


figure 90. a) Influence de la durée de lixiviation dans la chaux sur le temps de précipitation de la portlandite, b) sur la durée du palier

La longueur du palier suit la même évolution que précédemment (figure 90 b). Elle augmente en fonction de la durée de lixiviation et de la température. La durée du palier est 2 à 3 fois plus longue qu'avec les lixiviats effectués dans l'eau.

La croissance des hydrates est aussi affectée par les lixiviats (figure 91 a). La valeur des pentes diminue avec la durée de lixiviation signifiant un ralentissement de la croissance. Celui-ci est d'autant plus important que la température est élevée.

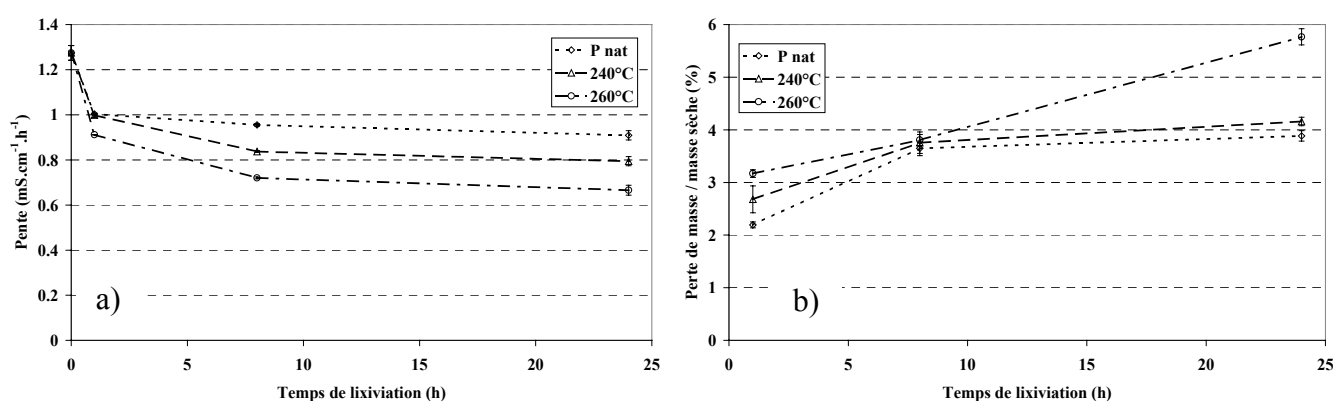


figure 91. a) Influence de la durée de lixiviation dans la chaux sur la pente associée à la croissance des hydrates, b) Pertes de masse associées aux lixiviations

Les lixiviats, de peuplier rétifé, dans la solution de chaux modifient considérablement l'hydratation du ciment. Ces modifications sont supérieures à celles engendrées par les lixiviats dans l'eau. Cela indique que la quantité de molécules organiques solubilisées dans la solution de chaux est plus importante. Cependant, il est impossible de trancher sur le mécanisme de solubilisation : extraction par le milieu alcalin supérieure à l'eau ou dégradation alcaline. Il serait nécessaire de déterminer, avant et après lixiviation, d'une part la quantité de matières extractibles au mélange alcool-benzène et d'autre part la teneur en sucres.

Le peuplier rétifé à 240°C se comporte comme le peuplier naturel vis à vis du milieu alcalin. Les courbes conductimétriques générées par l'hydratation du ciment avec les lixiviats dans la chaux et la perte de masse associée sont très proches (figure 91 b). Le peuplier rétifé à 260°C semble plus sensible au milieu alcalin et modifie davantage l'hydratation du ciment. La perte de masse associée à la lixiviation est supérieure aux 2 autres, en particulier après 24 heures de macération. D'après des études effectuées au laboratoire sur la réтификаtion, les propriétés et la composition chimique du bois sont peu modifiées à 240°C [WEILAND 00]. A 260°C, les modifications sont nettement plus marquées. Le matériau semble se dégrader et devient plus sensible au milieu alcalin.

IV.4. Analyse chimique des lixiviats de bois par CPG-SM

IV.4.1. Méthode

Une première étude a été menée sur les lixiviats par HPLC. Contrairement à la littérature traitant du mélange bois ciment, aucun sucre n'a pu être détecté. Nous nous sommes alors tournés vers le milieu papetier. La fabrication de la pulpe à papier, par attaque chimique à la soude, génère un grand nombre d'hydroxy-acides et d'acides organiques. Le ciment étant fortement alcalin, nous avons fait une analogie entre les deux milieux. Une méthode utilisée pour l'analyse des « kraft black liquors » a été adaptée à nos échantillons. L'intérêt de la technique est d'identifier et de quantifier les produits de dégradation issus du bois en milieu alcalin.

IV.4.1.1. Préparation de l'échantillon (figure 92)

La liqueur est obtenue à partir de 100mL de lixiviat évaporés à sec à l'aide d'un évaporateur rotatif. Il a été vérifié que le condensat ne présente aucun effet retardateur par conductimétrie (Annexe I). Le résidu est dissout dans 2mL d'eau déionisée. Un volume de 0,2mL de liqueur est introduit dans une colonne échangeuse d'ions NH_4^+ (IRC50, H^+ préalablement activée avec NH_4OH 1M) afin d'éviter la lactonisation des différents produits [ALEN 84]. L'échantillon est élué avec 15mL d'eau (débit = 1 goutte/s) puis évaporé à sec. L'étalon interne (Xylitol) est introduit. Le résidu obtenu est ensuite séché sur P_2O_5 sous vide pendant 2 heures afin d'éliminer toutes traces d'eau.

Les fonctions hydroxyles, présentes sur les produits de dégradation, sont transformées en fonctions tri-méthyle-silyles éthers par introduction de 0,9ml de pyridine et 0,1mL de BSTFA (N,O,-bis(triméthyle-silyle)-tri-fluoro-acétamide) à 1% de TMCS (Tri-méthyle-chloro-silane) sous flux d'azote. Cette méthode permet de rendre volatiles des molécules qui le sont peu. La solution est ensuite agitée pendant 4 heures. Un volume de 1,5 μ L de solution est injecté et analysé par CPG-SM.

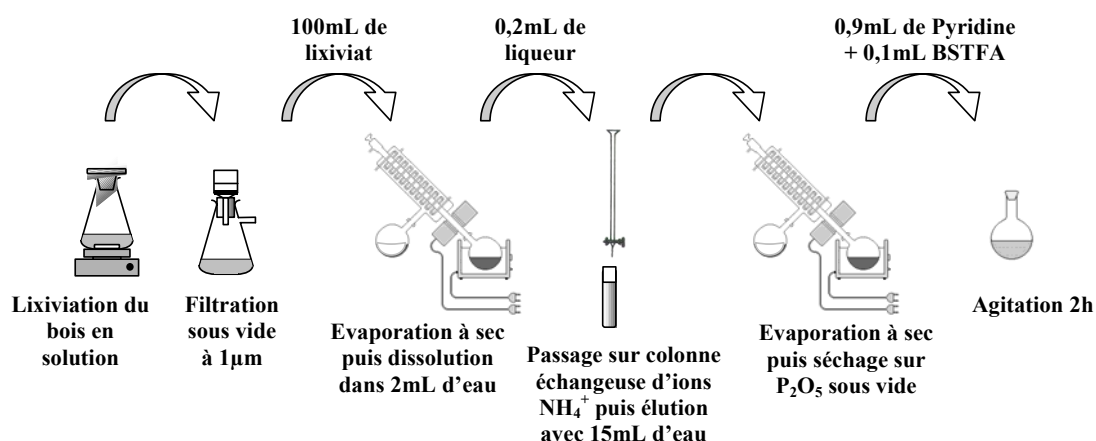


figure 92. Schéma de préparation des échantillons pour l'analyse CPG-SM

IV.4.1.2. Conditions d'analyses

Les produits sont vaporisés dans l'injecteur (260°C) et entraînés à travers une colonne apolaire UptiBond 5 Premium (INTERCHIM, 30m \times 0,32mm \times 0,25 μ m, phase stationnaire composée de 5% phényle et de 95% diméthyle polysiloxane). Le programme de température est constitué d'une isotherme à 100°C pendant 1 minute suivi d'une rampe de 20°C/min jusqu'à 240°C et d'une isotherme de 2 minutes à 240°C. La température du détecteur est fixée à 260°C.

IV.4.2. Mécanisme de dégradation des polysaccharides en milieu alcalin ou cimentaire

Les mécanismes mis en jeu lors de la dégradation des polysaccharides par un milieu basique ont été abondamment étudiés. Les procédés de fabrication de la pulpe à papier reposent sur ces principes. L'industrie papetière a donc mis en place un grand nombre de recherches sur ce sujet. Les résultats de ces travaux sont regroupés dans les synthèses bibliographiques de WHISTLER *et al.* et de KNILL *et al.* [WHISTLER 58], [KNILL 03]. A des températures inférieures à 170°C, la liaison glycosidique $\beta(1-4)$ entre les unités β -D-glucopyranoses de la cellulose est stable en milieu alcalin. Toutefois, une diminution significative du poids moléculaire des chaînes est observée. La dégradation débute généralement par l'extrémité réductrice du polysaccharide et se propage le long de la chaîne. Cette réaction est appelée « réaction de Peeling », elle est schématisée sur la figure 93.

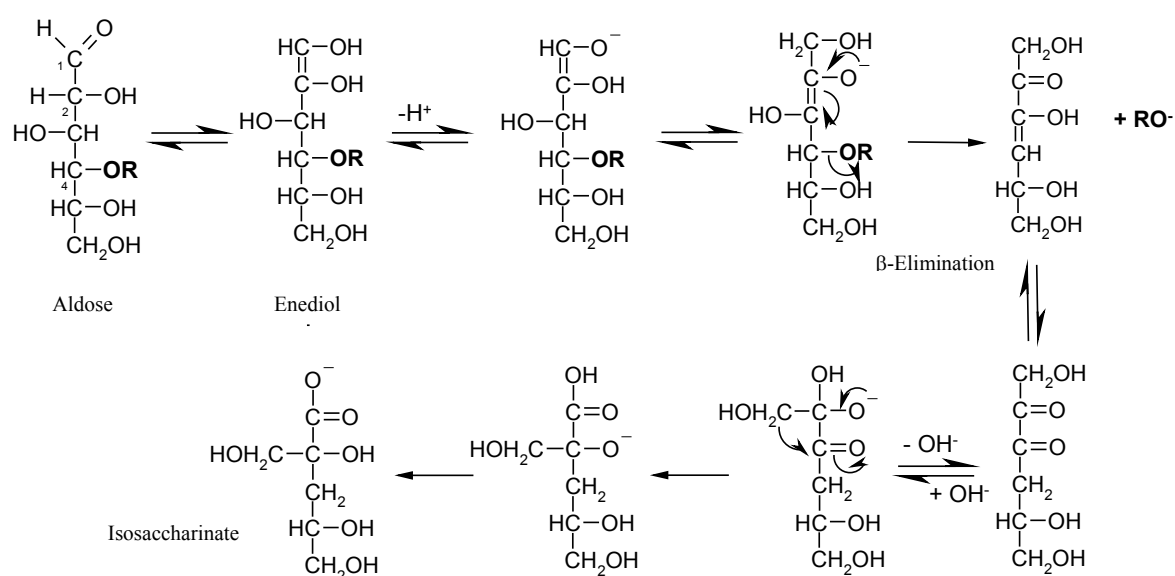


figure 93. Dégradation alcaline d'une chaîne glycosidique 1-4, R : chaîne polysaccharidique

Le mécanisme de dégradation se déroule en plusieurs étapes. Tout d'abord, le monosaccharide terminal se réarrange par équilibre céto-énolique (tautomérie) pour passer de la forme aldose à la forme énediol. Ensuite, une étape de déprotonation de l'énédiol intervient pour former un énolate.

Par β -élimination, la chaîne polysaccharidique, notée RO⁻, et le motif terminal se séparent. Ce dernier se réarrange, en milieu alcalin, par réactions intramoléculaires successives (de type benzylique) et forme un ion possédant une fonction carboxylate.

La dégradation alcaline des polysaccharides s'arrête en général avant sa dégradation complète. La terminaison de la réaction de peeling peut être initiée par plusieurs causes : la présence d'une liaison résistante au milieu alcalin, la formation d'un métrasaccharinate ou d'un saccharinate terminal stable en milieu alcalin. Le mécanisme de terminaison par formation d'un métrasaccharinate est schématisé sur la figure 94.

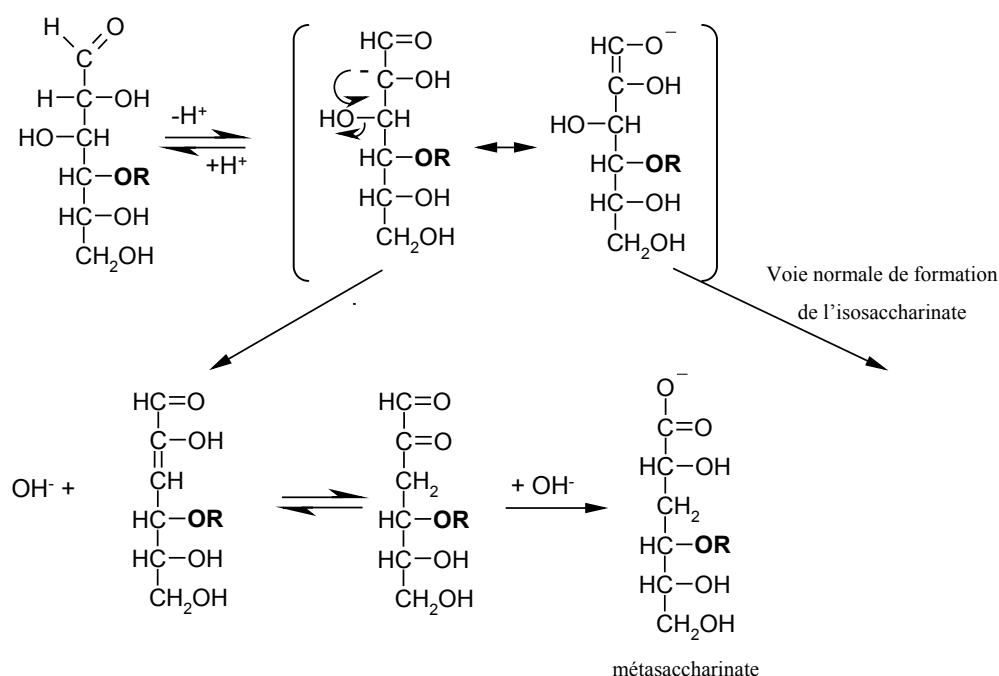


figure 94. Arrêt de la dégradation alcaline par formation d'un métrasaccharinate

Il est rapporté dans la bibliographie que la nature de la base et le pH affectent la cinétique de formation des cétooses et des acides sacchariniques. Une concentration en base élevée et l'utilisation d'un cation bivalent (exemple Ca²⁺) favorisent les réarrangements. Un cation bivalent est capable de réagir avec des groupes hydroxyles adjacents et augmente la réactivité des fonctions carbonyles. Les fonctions hydroxyles des carbones C₂ et C₆ sont, en général, plus réactives que celles d'un carbone C₃. Les substitutions ont elles aussi un effet sur la dégradation des polysaccharides. Par exemple, une substitution sur le carbone C₂ empêche la dégradation par mécanisme de peeling.

IV.4.3. Détermination des produits de dégradation du bois

La bibliographie fait référence à une quantité importante de produits de dégradation issus de l'hydrolyse alcaline des polysaccharides. En effet, NIEMELÄ *et al.* et YANG *et al.* ont montré que la dégradation du glucose, par de l'hydroxyde de calcium à chaud, peut former un mélange complexe de plus de 50 composés, essentiellement des acides et des alcools [NIEMELÄ 86], [YANG 96].

L'analyse des produits de dégradation du bois a été menée à l'aide de 2 techniques sur des lixiviats de 1 et 24 heures :

- la chromatographie ionique pour le dosage des acides acétiques et formiques sous la forme acétate et formate.
- la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse pour les autres acides et les alcools.

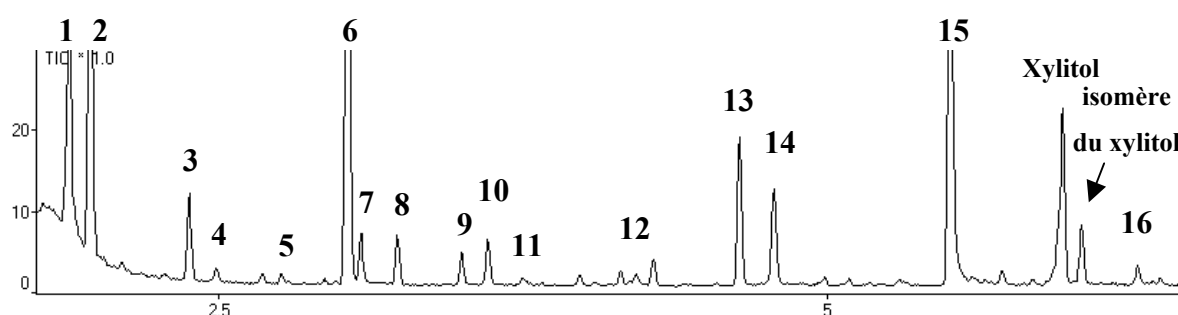


figure 95. Chromatogramme d'un lixiviat de peuplier naturel après 24 heures de macération dans la chaux

A partir des chromatogrammes obtenus, une cinquantaine de molécules a été identifiée (figure 95). Une partie d'entre elles n'a pu être quantifiée par manque de molécules étalons. Celles qui ont été identifiées et quantifiées sont regroupées selon les trois classes et figurent dans le tableau suivant :











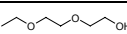
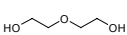






	N°	Nom	Molécule
Acides aliphatiques	1	Acide lactique	
	2	Acide glycolique	
	3	Acide pyruvique	
	5	Acide malonique	
	9	acide succinique	
	10	acide glycérique	
	11	acide maléique	
	13	acide malique	
	17	Acide formique	
18	Acide acétique		
Alcools	4	diéthylène glycol éthyle éther	
	6	diéthylène glycol	
	8	glycérol	
Acides benzyliques	7	acide benzoïque	
	12	acide hydrocinnamique	
	14	acide o-salicylique	
	15	acide p-salicylique	
	16	acide vanillique	

tableau 16. Liste des molécules identifiées et quantifiées par CPG-SM

Ces molécules sont couramment détectées dans les liqueurs issues de la fabrication de la pulpe à papier. La plupart d'entre elles résultent de la dégradation alcaline des polysaccharides. Les dérivés benzyliques proviennent de fragments de lignines (NIEMELÄ 90). Par les techniques d'analyse précédentes, la dégradation des lignines n'avait pu être détectée.

IV.4.4. Analyse chimique des lixiviats de peuplier naturel

I.1.2.1. Analyse des lixiviats dans l'eau, influence du temps de lixiviation

L'analyse des lixiviats, issus de la macération du peuplier dans l'eau, révèle la présence de produits organiques. Les concentrations sont inférieures à 4 mg/L à l'exception des acides p-salicyliques (7mg/L), formiques (5mg/L) et acétiques (20mg/L). Ces molécules proviennent de dégradations issues de l'étape de séchage du bois vert [HILLIS 75]. Le temps de lixiviation, choisi pour nos essais, n'intervient pratiquement pas sur la concentration des différentes espèces en solution.

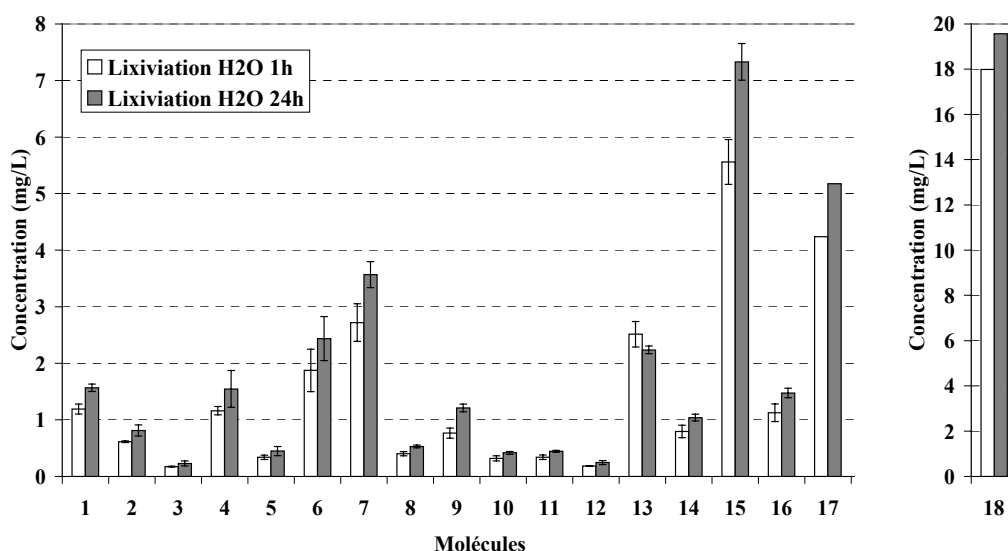


figure 96. Composition chimique des lixiviats après 1 et 24 heures de macération du peuplier naturel dans l'eau

I.1.2.2. Analyse des lixiviats dans la chaux à 1g/L, influence du temps de lixiviation

La figure 97 représente l'évolution des concentrations des différentes molécules en fonction de la durée de macération dans la chaux. L'analyse révèle des concentrations d'autant plus importantes que la durée de lixiviation est élevée. Un certain nombre de molécules présente une concentration supérieure à 5mg/L après 24 heures de lixiviation. Nous répertorions le diéthylène glycol (6) et les acides glycoliques (2), benzoïques (7), maliques (13), o-salicyliques (14), p-salicyliques (15), formiques (17) et acétiques (18).

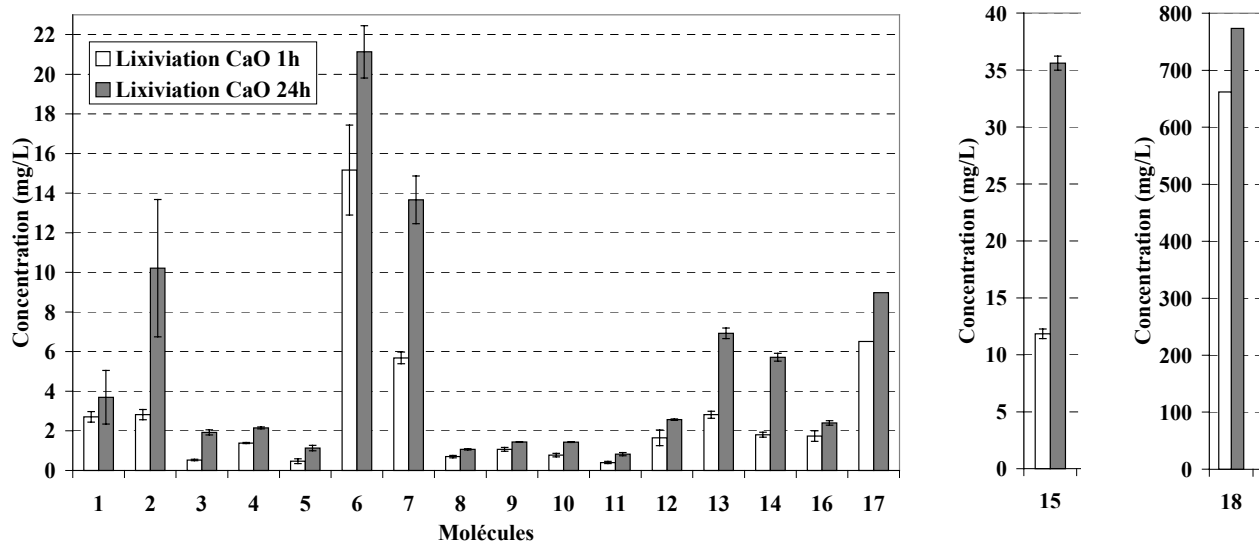


figure 97. Composition chimique des lixiviats après 1 et 24 heures de macération du peuplier naturel dans la chaux

I.1.2.3. Comparaison de la composition chimique des lixiviats après 24 heures de lixiviation

Les concentrations de chaque molécule issue de 24 heures de lixiviation dans l'eau et dans la chaux sont comparées sur la figure 98. Chacune des molécules voit sa concentration augmenter avec la lixiviation en milieu alcalin en particulier les acides lactiques (1), glycoliques (2), pyruviques (3), benzoïques (7), hydrocinnamiques (12), maliques (13), o-salicyliques (14), p-salicyliques (15), acétiques (18) et sur le diéthylène glycol (6). Cette observation confirme que notre milieu dégrade le bois. Par exemple, la concentration de l'acide glycolique est multipliée par 13 lorsque l'on compare les lixiviats dans l'eau et dans la chaux.

De nombreux auteurs font référence au pouvoir retardateur de ces molécules organiques. TAPLIN avance que la fonction chimique en jeu dans le mécanisme de retard est la fonction α -hydroxy acide (HO-C-C=O). Il identifie les acides glycoliques, pyruviques, et maliques, possédant cette fonction, comme ayant un fort pouvoir retardateur sur l'hydratation du ciment [TAPLIN 60]. WILDING *et al.* confirment les résultats obtenus par TAPLIN sur ces trois acides [WILDING 84].

Par calorimétrie, pour des solutions d'acide à 20mmol/L, ils observent une augmentation d'un facteur 2 du temps nécessaire au ciment pour atteindre son maximum de flux thermique. Quant à l'acide glycolique, RAMACHANDRAN *et al.* rapportent une augmentation d'un facteur 6 de la période d'induction lors de l'hydratation d'un ciment avec 0,5% massique de cet acide [RAMACHANDRAN 92].

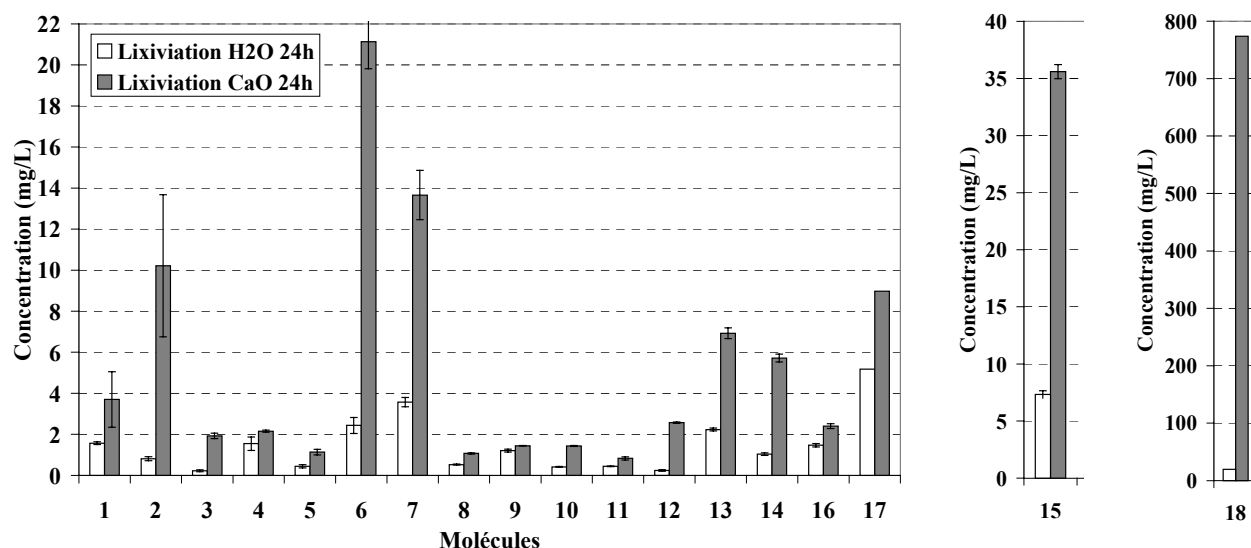


figure 98. Comparaison de la composition chimique des lixiviats après 24 heures de macération du peuplier naturel dans l'eau et la chaux

L'acide acétique, provenant de la dégradation des fonctions O-acétyles des xylanes, présente une concentration 40 fois plus importante dans les jus de chaux que dans l'eau. Le suivi conductimétrique d'un ciment hydraté en présence de 20% massique (soit 1g/L) d'acide acétique n'a présenté qu'un retard de 30 minutes environ. D'après YOUNG, les acides acétiques, formiques et lactiques n'ont pas ou très peu d'effet sur l'hydratation du ciment [YOUNG 72].

L'influence des dérivés phénoliques, dépend de leur structure chimique. WILDING *et al.* proposent une classification de leur pouvoir retardateur selon l'ordre suivant : acide o-salicylique > acide benzoïque > phénol. Ils notent que le pouvoir retardateur de l'acide o-salicylique est du même ordre de grandeur que ceux des acides maliques et pyruviques.

D'après ces auteurs, leur pouvoir retardateur est directement lié à la variation du nombre de groupes hydroxyles et carboxyliques sur le cycle aromatique et de leurs configurations. Une molécule possédant une fonction hydroxyle adjacente à la fonction carboxylique semble être un retardateur plus efficace.

IV.4.5. Analyse chimique des lixiviats de peuplier rétifé à 260°C

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que le peuplier rétifé à 260°C modifie davantage l'hydratation du ciment que les peupliers naturels ou rétifés à 240°C. Nous avons alors entrepris l'étude de la composition chimique des lixiviats dans l'eau et dans la solution de chaux du peuplier rétifé à 260°C. Comme dans le cas du peuplier naturel, plus d'une cinquantaine de molécules ont été identifiées.

L'évolution de la concentration des molécules organiques entre 1 et 24 heures ne sera pas détaillée dans ce paragraphe. Les résultats sont exposés en annexe J. Malgré tout, nous notons deux résultats :

- La concentration de chaque molécule augmentent avec la durée de lixiviation quel que soit le solvant (H₂O ou CaO).
- Pour un temps déterminé, la concentration de chaque molécule est nettement supérieure dans la chaux que dans l'eau.

IV.4.5.1. Comparaison de la composition chimique des lixiviats dans l'eau du peuplier naturel et du peuplier rétifé à 260°C

La figure 99 traduit l'évolution de la concentration de chaque molécule issue de 24 heures de lixiviation dans l'eau pour le peuplier naturel et pour le peuplier rétifé à 260°C.

La concentration des acides, notés 3, 5, 8, 9, 10, 11, 13, 16, est très faible et inchangée. Les autres molécules voient leur concentration augmentée pour le peuplier rétifé à 260°C. Cette augmentation passe d'un facteur 2 pour la plus part d'entre elles, à un facteur 12 pour l'acide o-salicylique (14).

L'accroissement de la concentration de ces acides organiques est vraisemblablement responsable des modifications d'hydratation observées avec le peuplier rétifé à 260°C.

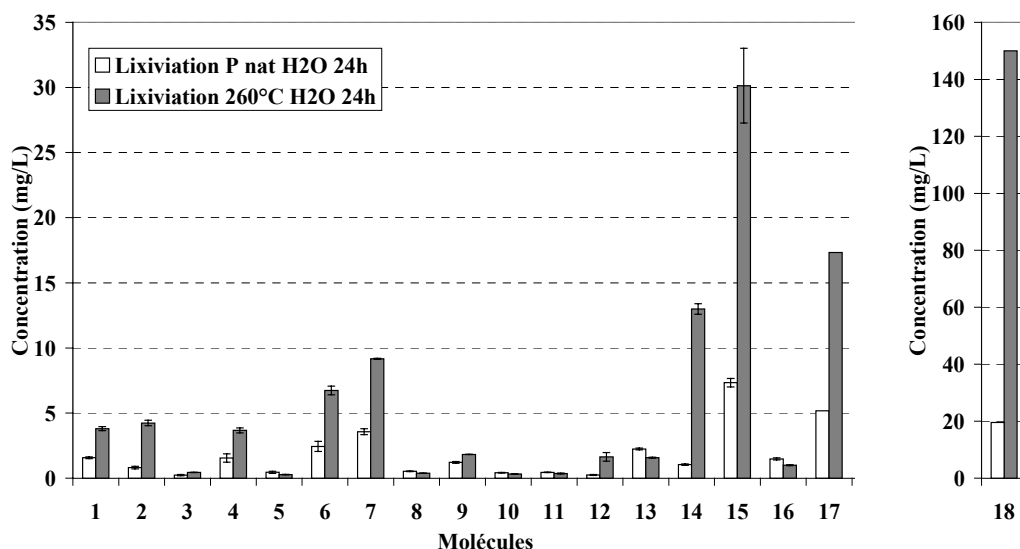


figure 99. Comparaison de la composition chimique des lixiviats du peuplier naturel et du peuplier rétifé à 260°C après 24 heures de macération dans l'eau

L'augmentation importante de la concentration des acides benzoïques (7), o-salicyliques (14), p-salicyliques (15) révèle une dégradation des lignines par le traitement thermique.

IV.4.5.2. Comparaison de la composition chimique des lixiviats dans la chaux du peuplier naturel et du peuplier rétifé à 260°C

La même expérience a été réalisée sur les lixiviats de bois dans la solution de chaux. Les résultats sont présentés sur la figure 100. Mis à part le diéthylène glycol (6) et les acides maloniques (5), acétiques (18), toutes les molécules présentent une augmentation importante de leur concentration. La principale se produit sur l'acide succinique (9) dont sa concentration est multipliée par 23.

La concentration des acides organiques glycoliques (2), pyruviques (3), maliques (13) et o-salicyliques (14) considérés dans la littérature comme les plus retardateurs [TAPLIN 60], [WILDING 84], [RAMACHANDRAN 92], est multipliée respectivement par 6, 4, 3 et 18. Il est difficile de conclure sur la fragilité du peuplier rétifé à 260°C en milieu alcalin ou sur une simple solubilisation de molécules générée par le traitement thermique. Néanmoins, l'augmentation de la concentration des molécules organiques en solution, issues du peuplier rétifé à 260°C, peut justifier le ralentissement de l'hydratation du ciment observé par conductimétrie.

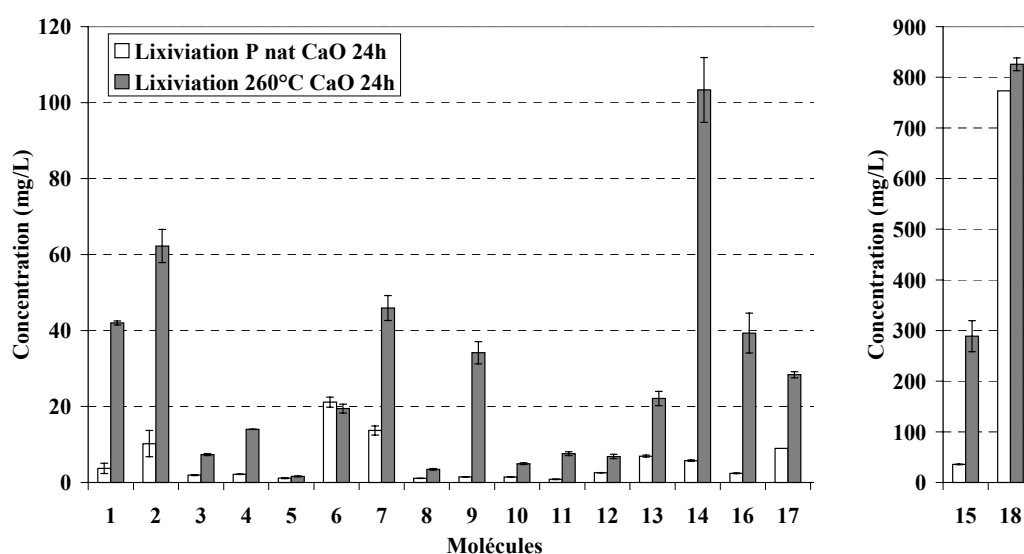


figure 100. Comparaison de la composition chimique des lixiviats du peuplier naturel et du peuplier rétifé à 260°C après 24 heures de macération dans la chaux

V. Conclusion

L'analyse par spectrométrie IR, du peuplier naturel et des peupliers lixiviés dans l'eau, la chaux et le ciment, révèle une dégradation des hémicelluloses par le milieu alcalin, en particulier les ramifications des glucuronoxylanes (O-acétyle). La méthode Py-CPG-SM confirme ce résultat. La teneur en acide acétique produite au cours de la pyrolyse diminue. Cette technique montre un abaissement du taux d'hémicelluloses dans le bois. Le 1-hydroxy-2-propanone, produit majoritaire issu de la pyrolyse des hémicelluloses, et le furfural, caractéristique des pentosanes, diminuent avec la lixiviation en milieu alcalin. Le dosage des sucres montre un abaissement des taux de glucose, de xylose et de mannose dans les bois lixiviés en milieu alcalin. Il permet de valider l'hypothèse de l'hydrolyse alcaline des polysaccharides.

L'hydratation du ciment par les lixiviats de peuplier naturel dans l'eau est légèrement modifiée par rapport à celle du ciment témoin. Cette dernière est indépendante de la durée de lixiviation et attribuée aux extractibles du bois. Elle n'est pas suffisante pour expliquer celle observée en présence de peuplier. L'hydratation du ciment par des lixiviats effectués dans la chaux est plus proche que celle du mélange bois-ciment. Cela indique que les extractibles ne sont pas les principaux responsables de la modification de l'hydratation du ciment. Ce résultat est confirmé par l'hydratation du ciment en présence des bois préalablement lixiviés.

Les peupliers rétifés présentent un comportement légèrement différent de celui du peuplier naturel. Dans l'eau, ils libèrent des molécules ayant un pouvoir retardateur. Leur concentration augmente avec la durée de lixiviation. Ces molécules sont générées au cours du traitement thermique. Dans la chaux, ce phénomène est exacerbé. En revanche le bois traité à 240°C se comporte en milieu alcalin comme le bois naturel. Cette fibre peut être un bon compromis entre l'amélioration de la stabilité dimensionnelle et la modification de l'hydratation.

L'analyse CPG-SM des lixiviats révèle la présence d'hydroxy-acides et d'acides organiques. Ces molécules sont issues de l'hydrolyse alcaline des constituants du bois. Leur concentration est fortement augmentée dans les lixiviats alcalins. Dans la littérature, il est reconnu que la plus part d'entre elles sont de puissants retardateurs.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail était de mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de l'association du bois avec du ciment. Une meilleure connaissance de l'interaction de ces deux matériaux doit permettre une amélioration du composite. La bibliographie fait plutôt référence aux retards de **prise** du ciment et aux fissurations des enduits.

Notre étude, porté sur la **chimie de l'hydratation** du ciment, a permis non seulement d'approfondir les connaissances actuelles et de mieux comprendre les mécanismes d'interaction mis en jeu lors de l'association du bois avec le ciment, mais également la mise en place d'une méthodologie et d'outils innovants dans le domaine aussi bien sur la matrice cimentaire que sur la fibre végétale.

De part leur différence de composition chimique, l'essence, la nature (cœur ou aubier), l'état phytosanitaire, les conditions de coupe, de stockage et de séchage du bois, influent sur la prise du ciment. Cette étude exige alors une connaissance approfondie de la fibre végétale utilisée.

Le bois naturel et le bois rétifé diffèrent par leurs teneurs en polysaccharides et leurs extraits aqueux. La rétifcation a tendance à abaisser le taux d'hémicelluloses du bois, compensé par un taux de lignines croissant. Il en résulte une augmentation de la concentration en acide acétique (dégradation thermique des glucuronoxylanes) et de phénol dans les extraits aqueux. Conformément à la littérature, ces deux molécules ont un effet négligeable sur l'hydratation du ciment.

Le suivi de l'hydratation a été réalisé en milieu concentré (plus proche de l'utilisation réelle) et en milieu dilué. Le peuplier, naturel ou rétifé, possède un pouvoir retardateur dans ces deux milieux (calorimétrie et conductimétrie).

L'étude plus fine, menée par thermogravimétrie qui, à nos jours, n'a jamais été exploitée dans le domaine des composites bois-ciment, a révélé une forte perturbation de l'hydratation des phases silicatées du ciment et un allongement de leur période d'induction. En présence de bois, la teneur en portlandite précipitée est largement abaissée par rapport à celle du ciment témoin. L'étude par chromatographie ionique en milieu dilué a montré que, contrairement à la littérature, la concentration en ions calcium et la complexation de ces ions avec des molécules organiques ne sont pas les paramètres les plus influents. Nous avons identifié deux paramètres pouvant justifier l'inhibition de la précipitation de la portlandite :

- La carbonatation qui intervient pour 30%.
- La concentration en ions hydroxydes qui est prépondérante dans les mécanismes d'interaction.

Ils agissent d'une part sur la précipitation de la portlandite et d'autre part sur la polymérisation des CSH. Il est possible qu'un phénomène d'empoisonnement des germes, bloquant la croissance des hydrates, puisse aussi intervenir.

L'hydratation des phases aluminates est plus faiblement affectée par la présence du peuplier. L'absorption d'eau par la fibre influence la teneur en ettringite contenue dans les pâtes de ciment. La consommation du gypse est ralentie pour les fortes teneurs en bois. La libération d'ions sulfates par la fibre permet de compenser ce phénomène.

Jusqu'à ce jour, il était admis que :

- Les hémicelluloses du bois sont dégradées par le ciment et solubilisées dans la phase interstitielle.
- Les extractibles, particulièrement les sucres libres, sont responsables de l'incompatibilité chimique du bois avec le ciment.

Nous avons montré que les extractibles du peuplier possèdent un rôle trois fois moins important que celui des produits de dégradation dans les processus de retard d'hydratation. Le pouvoir retardateur du bois provient essentiellement de son comportement en milieu alcalin. Nous avons également démontré que les polysaccharides du bois, principalement les hémicelluloses, sont labiles et hydrolysés par le ciment. Par réaction de "peeling", ils sont dégradés en une quantité importante de molécules organiques possédant la fonction carboxylates. Certaines d'entre elles sont connues pour leur effet retardateur et incorporées à cet effet dans les formulations par l'industrie cimentière.

PERSPECTIVES

Les perspectives de ce travail sont nombreuses. Les mécanismes d'action des carboxylates sur l'hydratation du ciment ne sont pas encore totalement élucidés. Afin de mieux contrôler ou de pallier à leurs effets "néfastes", il paraît indispensable d'approfondir leur mode d'action. Dans l'optique de limiter les variables, un prolongement de ce travail sur des **phases pures** faciliterait la détermination des paramètres clefs.

Au niveau de l'interface fibre-ciment, une étude de l'auréole de transition par microscopie et microsonde est envisageable. Ce travail devra être approfondi par des études portant sur les propriétés d'usage du matériau : stabilité dimensionnelle, propriétés mécaniques du composite et adhérence de la fibre avec la matrice.

La démarche adoptée au cours de ce travail pourra être conduite sur d'autres essences ou d'autre type de fibre (lin, chanvre). En France, la production abondante et le prix raisonnable de certains résineux (épicéa, pin maritime, pin sylvestre) en font de bons candidats. Il sera alors nécessaire de tenir compte de la teneur en polysaccharides mais aussi des résines présentes au sein du bois.

Un point important serait d'examiner le rôle et l'effet des différents traitements de la fibre sur l'hydratation du ciment.

Références bibliographiques

ADÁNEZ J., De **DIEGO L.F.**, **GARCIA-LABÍANO F.**, "Calcination of calcium acetate and calcium magnesium acetate : effect of the reacting atmosphere.", *Fuel*, **78**, 583-592, (1999).

AIQIN W., **CHENGZHI Z.**, **NINGSHENG Z.**, "Study of the influence of the particle size distribution on the properties of cement.", *Cement and Concrete Research*, **27 N°5**, 685-695, (1997).

ALBERTO M.M., **MOUGEL E.**, **ZOULALIAN A.**, "Compatibility of some tropical hardwood species with Portland cement using isothermal calorimetry.", *Forest Products Journal*, **50 (9)**, 83-88, (2000).

ALBERTO M.M., **MOUGEL E.**, **ZOULALIAN A.**, "Influence des extractibles d'essences du Mozambique sur l'hydratation du ciment.", *Les Cahiers Scientifiques du Bois*, **2**, 1-14, (2001).

ALEN R., **KUOPPALA E.**, **OESCH P.**, "Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis.", *Journal of Analytical and applied Pyrolysis*, **36**, 137-148, (1996).

ALEN R., **NIEMELÄ K.**, **SJÖSTRÖM E.**, "Gas-liquid chromatographic separation of hydroxy monocarboxylic acids and dicarboxylic acids on a fused-silica capillary column.", *Journal of Chromatography*, **301**, 273-276, (1984).

ANTAL M.J., "Biomass pyrolysis : A review of the literature. Part 1-Carbohydrate pyrolysis.", *American Solar Energy Society*, 61-111, (1983).

AVAT F., "Contribution à l'étude des traitements thermiques du bois jusqu'à 300°C : Transformations chimiques et caractérisations physico-chimiques.", Thèse de l'Ecole des Mines de Saint Etienne, Energétique, (1993).

BARNOUD, "Les polymères végétaux." *Edition Monties*, Bordas, (1980).

BARRET P., **BERTRANDIE D.**, "Comment on « Aqueous solubility relationships for two type of calcium silicate hydrate. ».", *Journal of American Ceramic Society*, **71**, 113-115, (1988).

BARRET P., **BERTRANDIE D.**, "Fundamental hydration kinetic features of the major cement constituents : Ca_3SiO_5 and $\beta\text{Ca}_2\text{SiO}_4$.", *Journal de Chimie Physique*, **83**, 765-775, (1986).

BENSTED J., "Early hydration of Portland cement – Effects of water/cement ratio.", *Cement and Concrete Research*, **13**, 493-498, (1983).

BENSTED J., "Some applications of conduction calorimetry to cement hydration.", *Advances in Cement Research*, **1 (1)**, 35-44, (1987).

BENSTED J., "Some applications of infrared and raman spectroscopy in cement chemistry. Part 3- Hydration of Portland cement and its constituent.", *Cement Technology*, **Septembre/octobre**, 440-450, (1974).

BENTZ D.P., **GARBOCZI E.J.**, **HAECKER C.J.**, **JENSEN O.M.**, "Effects of cement particle size distribution on performance properties of Portland cement-based materials.", *Cement and Concrete Research*, **29**, 1663-1671, (1999).

BHATTY J.I., "A review of the application of thermal analysis to cement-admixture systems.", *Thermochimica Acta*, **189**, 313-350, (1991).

BIBLIS E.J., **LO C.F.**, "Effect on the setting of southern pine-cement mixture.", *Forest Products Journal*, **18 (8)**, 28-34, (1968).

BOLKER H.I., SOMERVILLE N.G., "Infrared spectroscopy of lignins. Part II : Lignins in unbleached pulps.", *Pulp and Paper Magazine of Canada*, T-187-T-193, (1963).

BOUCHARD J., OVEREND R.P., CHORNET E., VAN CALSTEREN M.-R., "Mechanism of dilute acid hydrolysis of cellulose accounting for its degradation in the solid state.", *Journal of wood Chemistry and Technology*, **12**, 335-354, (1992).

BOURGOIS J., BARTHOLIN M.C., GUYONNET R., "Thermal treatment of wood : analysis of the obtained product.", *Wood Sciences and Technology*, **23**, 303-310, (1989).

BOURGOIS J., GUYONNET R., "Characterization and analysis of torrefied wood.", *Wood Science and Technology*, **22**, 143-155, (1988).

BOUSTINGORRY P., "Elaboration d'un matériau composite à matrice gypse et renfort bois fragmenté. Amélioration de la résistance au vissage de produits préfabriqués en gypse.", Thèse de l'Ecole des Mines de Saint Etienne, Génie des procédés, (2002).

BREVAL E., "C₃A hydration.", *Cement and Concrete Research*, **6**, 129-138, (1976).

BROKER F.W., SIMATUPANG M.H., "Dimensionstabilisierung zementgebundener holzwerkstoffe.", *Holz als Roh*, **32**, 188-193, (1974).

BROWN P.W., FRANZ E., FROHNSDORFF G., TAYLOR H.F.W., "Analyses of the aqueous phase during early C₃S hydration.", *Cement and Concrete Research*, **14**, 257-262, (1984).

BROWN P.W., POMMERSHEIN J., FROHNSDORFF G., "A kinetic model for the hydration of tricalcium silicate.", *Cement and Concrete Research*, **15**, 35-41, (1985).

BRUERE G.M., "Importance of mixing sequence when using set-retarding agents with Portland cement.", *Nature*, **199**, 32-33, (1963).

BRUERE G.M., "Set-retarding effects of sugars in Portland cement pastes.", *Nature*, **212**, 502-503, (1966).

BURD A.N., "Acoustic applications of wood wool cement slab.", *Applied Acoustics*, **17(6)**, 439-451, (1984).

CHEN Y., **ODLER I.**, "On the origin of Portland cement setting.", *Cement and Concrete Research*, **22**, 1130-1140, (1992).

COLLEPARDI M., **MONOSI S.**, **MORICONI G.**, **PAURI M.**, "Influence of gluconate, lignosulfonate or glucose on the C₃A hydration in the presence of gypsum with or without lime.", *Cement and Concrete Research*, **14**, 105-112, (1984).

COMPARET C., **NONAT A.**, **POURCHET S.**, **GUICQUERO J.P.**, **GARTNER E.**, **MOSQUET M.**, "Chemical interaction of di-phosphonate terminated monofunctional polyoxethylene superplasticizer with hydrating tricalcium silicate.", Proceeding of the Sixth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete., 61-74, (1997).

De JONG J.G.M., **STEIN H.N.**, **STEVENS J.M.**, "Hydration of Tricalcium silicate.", *Journal of Applied Chemistry*, **17**, 2246-250, (1967).

DEVI T.G., **KANNAN M.P.**, "Calcium catalysis in air gasification of cellulosic chars.", *Fuel*, **77**, 1825-1830, (1998).

DOMMERGUE S.Y., **MANGENOT F.**, "Écologie microbienne du sol.", *Masson & Cie*, 796 p, (1970).

DUNSTER A.M., **PARSONAGE J.R.**, "A study of effects of saccharide retarders on Portland cement hydration using trimethylsilylation.", *Advances in Cement Research*, **1**, 215-220, (1988).

ERIKSSON K.E., **BLANCHETTE R.A.**, **ANDERSON P.**, "Microbial and enzymatic degradation of wood and wood components.", *Springer-Verlag*, 407 p, (1990).

FAIX O., FORTMANN I., BREMER J., MEIER D., "Thermal degradation products of wood. Gas chromatographic separation and mass spectrometric characterization of polysaccharide derived products.", *Holz als Roh- und Werkstoff*, **49**, 213-219, (1991).

FAIX O., MEIER D., FORTMANN I., "Thermal degradation products of wood. Gas chromatographic separation and mass spectroscopic characterization of monomeric lignin derived products.", *Holz als Roh- und Werkstoff*, **48**, 281-285, (1990).

FAIX O., MEIER D., FORTMANN I., "Thermal degradation products of wood. A collection of electron-impact (EI) mass spectra of monomeric lignin derived products.", *Holz als Roh- und Werkstoff*, **48**, 351-354, (1990).

FAN L.T., LEE Y.-H., BEARDMORE D.H., "Mechanism of enzymatic hydrolysis of cellulose : Effect of major structural features of cellulose on enzymatic hydrolysis.", *Biotechnology and Bioengineering*, **22**, 177-199, (1980).

FARGETTE C., "Etude de l'influence des extractibles du bois sur l'hydratation du ciment.", DEA de l'Ecole des Mines de Saint Etienne, Génie des procédés, (1995).

FENGEL D., WEGENER G., "Structure and ultrastructure.", "Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reaction.", *Edition Walter de Gruyter*, (1983).

FIERENS P., VERHAEGEN J.P., "Hydration of tricalcium silicate in paste – Kinetics of calcium ions dissolution in the aqueous phase.", *Cement and Concrete Research*, **6**, 337-342, (1976).

FILLIT R., GUYONNET R., "Application de la diffraction RX Dosophatex à l'étude du retrait de bois normal et de réaction.", *Convention DERF/ENGREF*, n° **01.40 30/96**, (1998).

FISCHER V.F., WIENHAUS O., RYSSEL M., OLDBRECHT J., "The water-soluble carbohydrates of wood and their influence on the production of lightweight wood-wools boards.", *Holztechnologie*, **15(1)**, 12-19, (1974).

FU Y., GU P., XIE P., BEAUDOIN J.J., "A kinetic of delayed ettringite formation in hydrated Portland cement paste.", *Cement and Concrete Research*, **25**, 63-70, (1995).

FUKUHARA M., GOTO S., ASAGA K., DAIMON M., KONDO R., "Mechanims and kinetics of C₄AF hydration with gypsum.", *Cement and Concrete Research*, **11**, 407-414, (1981).

GARRAULT-GAUFFINET S., "Etude expérimentale et par simulation numérique de la cinétique de croissance et de la structure des hydrosilicates de calcium, produits d'hydratation des silicates tricalciques et dicalciques.", Thèse Université de Bourgogne, UFR des Sciences et Techniques, (1998).

GARRAULT-GAUFFINET S., NONAT A., "Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation.", *Journal of Crystal Growth*, **200**, 565-574, (1999).

GREENBERG S.A., CHANG T.N., "Investigation of the colloid hydrated calcium silicates, II- Solubility relationships in the calcium oxyde-silica-water system at 25°C.", *Journal of Physical Chemistry*, **69 (1)**, 182-188, (1965).

GUEVARA R., MOSLEMI A.A., "The effect of alkylene oxides furan resin and vinylpyrrolidinone on wood dimensional stability.", *Wood Science and Technology*, **18**, 225-240, (1984).

GÜMÜSKAYA E., USTA M., KIRCI H., "The effects of various pulping conditions on crystalline structure of cellulose in cotton linters.", *Polymer Degradation and Stability*, **81**, 559-564, (2003).

HILLIS W.E., "The role of wood characteristics in high temperature drying.", *Journal of the Institute of Wood Science*, **7(2)**, 60-67, (1975).

HSU W.E., SCHWALD W., SCHWALD J., SHIELDS J.A., "Chemical and physical changes required for producing dimensionally stable wood-based composites.", *Wood Science and Technology*, **22**, 281-289, (1988).

ISMAIL M.R., EL-HEMALY S.A.S., "Hydration kinetics of cement paste containing concrete admixture.", *Cement and Concrete Research*, **21**, 683-690, (1991).

JENNINGS H.M., "Aqueous solubility relationships for two types of calcium silicate hydrate.", *Journal of American Ceramic Society*, **69 (8)**, 614-618, (1986).

JIANG S.P., MUTIN J.C., NONAT A., "Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of cement setting. I. The fundamental processes involved during the cement setting.", *Cement and Concrete Research*, **25**, 779-789, (1995).

JIANG S.P., MUTIN J.C., NONAT A., "Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of cement setting. II. Physico-chemical parameters determining the goagulation process.", *Cement and Concrete Research*, **26**, 491-500, (1996).

JOLICOEUR C., SIMARD M.A., "Chemical admixture-cement interactions : Phenomenology and physico-chemical concepts.", *Cement and Concrete Composites*, **20**, 87-101, (1998).

JOSELEAU J.P., "Les hémicelluloses.", "Les polymères végétaux." *Edition Monties*, Bordas, 87-121, (1980).

KAAR W.E., COOL L.G., MERRIMAN M.M., BRINK D., "The complete analysis of wood polysaccharides using HPLC.", *Journal of wood Chemistry and Technology*, **11**, 447-463, (1991).

KÄÄRIK A.A., "Decomposition of wood.", "Biology of plant litter decomposition.", C.H. Dickinson & G.J.F., *Edition Pugh*, Academic Press, **Volume I**, 129-174, (1974).

KAI Y., "Chemistry of extractives.", "Wood and cellulosic chemistry.", *Marcel Dekker*, 215-255, (1991).

KALOUSTIAN J., PAULI A.M., PASTOR J., "Caractérisation par analyse thermique de la lignine, de la cellulose et de quelques uns de ses dérivés étherifiés.", *Journal of Thermal Analysis*, **46**, 91-104, (1996).

KELER R., "Le matériau bois, propriété, technologie, mise en œuvre.", Association pour la recherche sur le bois en Lorraine. Recueil des cours dispensés durant l'Ecole d'hiver sur le bois à Albe, (1983).

KNILL C.J., **KENNEDY J.F.**, "Degradation of cellulose under alkaline conditions.", *Carbohydrate Polymers*, **51**, 281-300, (2003).

KOSIKOVA B., **EBRINGEROVA A.**, **KACURAKOVA M.**, "Structural changes of spruce wood lignin-polysaccharide complex upon steaming.", *Drevarsky Vyskum*, **2**, 1-9, (1993).

KUO M.L., **McCLELLAND F.F.**, **LUO S.**, **CHIEN P.L.**, **WALKER R.D.**, **HSE C.Y.**, "Application of infrared photoacoustic spectroscopy for wood samples.", *Wood and Fiber Science*, **20 N°1**, 132-145, (1988).

LAI Y.Z., "Chemical degradation.", "Wood and cellulosic chemistry.", *Marcel Dekker*, **455-523**, (1991).

LAI Y.Z., **SARKANEN K.V.**, "In lignins.", "Occurrence, formation, structure and reaction.", *Edition Sarkanen K.V. et Ludwig C.H.*, Wiley Interscience, *Wiley Interscience*, 190, (1971).

LECOQ X., "Etude de l'hydratation à concentration contrôlée du silicate tricalcique Ca_3SiO_5 et des caractéristiques de ses produits de réaction.", Thèse Université de Bourgogne, UFR des Sciences et Techniques, (1993).

LIANG C.Y., **BASSETT K.H.**, **McGINNES E.A.**, **MARCHESSAULT R.H.**, "Infrared spectra of cristalline polysaccharides. VII. Thin wood sections.", *Tappi*, **43, N°12**, 1017-1024, (1960).

MAXIMILIEN S., **PERA J.**, **CHABANNET M.**, "Study of the reactivity of clinkers by means of the conductometric test.", *Cement and Concrete Research*, **27**, 63-73, (1997).

METCHE M., Girardin M., "Les tanins des végétaux.", "Les polymères végétaux.", *Edition Monties*, Bordas, 252-287, (1980).

MICHELL A.J., WATSON A.J., HIGGINS H.G., "An infrared spectroscopic study of delignification of *Eucalyptus regnans*.", *Tappi*, **48 N°9**, 520-532, (1965).

MILLER D.P., "Wood-cement composites : Interactions of wood components with Portland cement.", Thèse de l'University of Idaho, (1988).

MILLER D.P., MOSLEMI A.A., "Wood-cement composites : Effect of model compounds on hydration characteristics and tensile strength.", *Wood and Fiber Science*, **23(4)**, 472-482, (1991).

MILLER D.P., MOSLEMI A.A., "Wood-cement composites: species and heartwood-sapwood effects on hydration and tensile strength.", *Forest Products Journal*, **41 (3)**, 9-14, (1991).

MILLESTONE N.B., "Hydration of tricalcium silicate in the presence of lignosulfonates, glucose, and sodium gluconate.", *Journal of the American Ceramic Society*, **62 (7-8)**, 321-324, (1979).

MOLLAH M.Y.A., PALTA P., HESS T.R., VEMPATI R.K., COCKE D.L., "Chemical and physical effects of sodium lignosulfonate superplasticizer on the hydration of Portland cement and solidification/stabilization consequences.", *Cement and Concrete Research*, **25**, 671-682, (1995).

MOLLAH M.Y.A., YU W., SCHENNACH R., COCKE D.L., "A Fourier transform infrared spectroscopic investigation of the early hydration of Portland cement and the influence of sodium lignosulfonate.", *Cement and Concrete Research*, **30**, 267-273, (2000).

MONOSI S., MORICONI G., COLLEPARDI M., "Combined effect of lignosulfonate and carbonate on pure Portland clinker compounds hydration. III. Hydration of tricalcium silicate alone and in presence of tricalcium aluminate.", *Cement and Concrete Research*, **12**, 425-435, (1982).

MONOSI S., MORICONI G., PAURI M., COLLEPARDI M., "Influence of lignosulfonate, glucose and gluconate on the C3A hydration.", *Cement and Concrete Research*, **13**, 568-574, (1983).

MOSLEMI A.A., LIM Y.T., "Compatibility of southern hardwoods with portland cement.", *Forest Products Journal*, **34 (7)**, 22-26, (1984).

MULLER R.N., KALISZ P.J., KIMMERER T.W., "Intraspecific variation in production of astringent phenolics over a vegetation-resource availability gradient.", *Oecologia*, **72**, 211-215. (1987).

NEBESAROVA I., "Etude d'un procédé de traitement pour l'association bois-polymère.", Thèse de l'Ecole des Mines de Saint Etienne, Génie des procédés, (1996).

NIEMELÄ K., "Low-molecular-weight organic compounds in birch kraft black liquor.", Thèse de l'université de technologie d'Helsinki, Chimie, (1990).

NIEMELÄ K., SJÖSTRÖM E., "The conversion of cellulose into carboxylic acids by a drastic alkali treatment.", *Biomass*, **11**, 215-221, (1986).

NONAT A., "Hydratation et prise des liants hydrauliques. Parties I et II.", "Physique, Chimie et Mécanique des Matériau Cimentaires.", Ecole Thématique ATHIL, 2003.

ODLER I., ABDUL-MAULA S., "Possibilities of quantitative determination of the Aft- (ettringite) and Afm-(monosulfate) phases in hydrated cement pastes.", *Cement and Concrete Research*, **14**, 133-141, (1984).

ODLER I., DÖRR H., "Early hydration of tricalcium silicate. II. The induction period.", *Cement and Concrete Research*, **9**, 277-284, (1979).

PANSHIN A.J., de ZEEUW C., "Textbook of wood technology.". 4^{ème} Edition, *McGraw-Hill Publishing Compagny*, 722 p. (1980).

PLISKIN L., "Le ciment, constituant actif du béton.", "La fabrication du ciment.", *Eyrolles*, 177-195, (1993).

POUWELS A.D., EIJKEL G.B., BOON J.J., "Curie-point pyrolysis-capillary gas chromatography-high-resolution mass spectrometry of microcrystalline cellulose.", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **14**, 237-280, (1989).

RAMACHANDRAN V.S., "Concrete science.", "Concrete Admixtures Handbook, Second Edition.", *Noyes Publications*, 12-13, (1995).

RAMACHANDRAN V.S., "Water reducers/retarders.", "Concrete Admixtures Handbook, Second Edition.", *Noyes Publications*, 286-409, (1995).

RAMACHANDRAN V.S., BEAUDOIN J.J., "Thermal analysis.", "Handbook of analytical techniques in concrete science and technology.", *Noyes Publications*, 151-152, (2001).

RAMACHANDRAN V.S., LOWERY M.S. "Conduction calorimetric investigation of the effect of retarders on the hydration of Portland cement.", *Thermochimica Acta*, **195**, 373-387, (1992).

READING T.J., "Deleterious effects of wood forms on concrete surfaces.", *Concrete International*, **Nov**, 57-62, (1985).

ROWEL R.M., KAWAI S., INOUE M., "Dimensionally stabilized, very low density fiberboard.", *Wood and Fiber Science*, **27 (4)**, 428-436, (1995).

ROWELL R.M., TILLMAN A.A., ZHENG TIAN L., "Dimensional stabilization of flakeboard by chemical modification.", *Wood Science and Technology*, **20**, 83-95, (1986).

ROWELL R.M., YOUNGQUIST J.A., HYATT J.A., "Dimensional stability of aspen fiberboard made from acetylated fiber.", *Wood and Fiber Science*, **23 (4)**, 558-566, (1991).

SARKANEN K.V., LUDWIG C.H., "Definition and nomenclature in lignins.", "Occurrence, formation, structure and reaction.", *Edition Sarkanen K.V. et Ludwig C.H.*, Wiley Interscience, 11-18, (1971).

SAUVAT N., SELL R., MOUGEL E., ZOULALIAN A., "A study of Ordinary Portland Cement hydration with wood by isothermal calorimetry.", *Holzforschung*, **53 (1)**, 104-108, (1999).

SCHEFFER T.C., COWLING E.B., "Natural resistance of wood to microbial deterioration.", *Annual Review of Phytopathology*, **4**, 147-170. (1966).

SEGAL L., CREELY J.J., MARTIN A.E., CONRAD C.M., "An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer.", *Textile Research Journal*, **29**, 786-794, (1959).

SELIGMANN P., GREENING N.R., "Studies of early hydration réactions of Portland cement by X-ray diffraction.", *Highway Research Record*, **62**, 80-105, (1964).

SHA W., O'NEILL E.A., GUO Z., "Differential Scanning Calorimetry study of ordinary Portland cement.", *Cement and Concrete Research*, **29**, 1487-1489, (1999).

SILVA D.A., ROMAN H.R., GLEIZE P.J.P., "Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement.", *Cement and Concrete Research*, **32**, 1383-1390, (2002).

SIMATUPANG M.H., "Abbaureaktionen von glucose, cellobiose und holz unter dem einfluss von Portlandzementmörtel.", *Holzforschung*, **40**, 149-155, (1986).

SIMATUPANG M.H., LANGE H., KASIM A., SEDDING N., "Influence of wood species on the setting of cement and gypsum.", "International Congres on fiber and particleboard bonded with inorganic binders.", **Vol 1**, 33-42, (1988).

SINGLETON V.L., **ROSSI J.A.**, "Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents.", *American Journal of Enology and Viticulture*, **16**, 144-158, (1965).

SJÖSTRÖM E., "Cellulose derivatives.", "Wood chemistry. Fundamentals and applications.", Second Edition, *Academic Press*, 204-224, (1993).

SJÖSTRÖM E., "Wood polysaccharides.", "Wood chemistry. Fundamentals and applications.", Second Edition, *Academic Press*, 51-70, (1993).

STAMM A.J., **BURR H.K.**, **KLINE A.A.**, "Staybwood... Heat-Stabilized wood.", *Industrial and Engineering Chemistry*, **38 (6)**, 630-634, (1946).

TADROS M.E., **SKALNY J.**, **KALYONCU R.S.**, "Early hydration of tricalcium silicate.", *Journal of American Ceramic Society*, **59**, 344-347, (1976).

TAMÀS F.D., "Electrical conductivity of cement paste.", *Cement and Concrete Research*, **12**, 115-120, (1982).

TAMÀS F.D., **FARKAS E.**, **VÖRÖS M.**, **ROY D.M.**, "Low-frequency electrical conductivity of cement, clinker and clinker mineral pastes.", *Cement and Concrete Research*, **17**, 340-348, (1987).

TAPLIN J.H., discussion of paper by **VIVIAN H.E.**, "Some chemical addition and admixtures in cement paste and concrete.", Proceeding of 4th International Symposium on the Chemistry of Cement, Washington D.C., **VII-1**, 909-926, (1960).

TAYLOR H.F.W., "Hydration of Portland cement.", "Cement Chemistry", *Academic Press*, 201, (1990).

TAYLOR H.F.W., "The chemistry of Portland cement manufacture.", "Cement Chemistry.", *Academic Press*, 60-63, (1990).

THOMAS N. L., BIRCHALL J. D., "The retarding action of sugars on cement hydration.", *Cement and Concrete Research*, **13**, 830-842, (1983).

TONG Y., DU H., FEI L., "Comparison between the hydration processes of tricalcium silicate and beta-dicalcium silicate.", *Cement and Concrete Research*, **21**, 509-514, (1991).

VALLEE F., "Durabilité des composites polymères / ciment : Application au cas des enduits minces sur isolants.", Thèse INPG de l'école française de papeterie, (1999).

VALLET C., ALVEZ E., MILA I., POLLET P., WEILAND J.J., GUYONNET R., LAPIERRE C., "Rétification du pin maritime : structure des lignines et propriétés du bois.", *Les Cahiers Scientifiques du Bois*, **2**, 155-165, (2001).

WEATHERWAX R.C., TARKOW H., "Effect of wood on setting of Portland cement.", *Forest Products Journal*, **14 (12)**, 567-570, (1964).

WEATHERWAX R.C., TARKOW H., "Effect of wood on the setting of Portland cement : decayed wood as an inhibitor.", *Forest Products Journal*, **17 (7)**, 30-32, (1967).

WEI Y.M., ZHOU Y.G., TOMITA B., "Hydratation behavior of wood cement-based composite I : Evaluation of wood species effects on compatibility and strength with ordinary Portland cement.", *Journal of Wood Science*, **46**, 296-302, (2000).

WEI Y.M., ZHOU Y.G., TOMITA B., "Study of hydration behavior of wood cement-based composite II : effect of chemical additives on the hydration characteristics and strengths of wood-cement composites.", *Journal of Wood Science*, **46**, 444-451, (2000).

WEILAND J.J., "Etude physico-chimique du traitement thermique du bois. Optimisation de paramètres du procédé de réification.", Thèse de l'Ecole des Mines de Saint Etienne, Génie des procédés, (2000).

WHISTLER R.L., BEMILLER J.N., "Alkaline degradation of polysaccharides.", *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, **13**, 289-329, (1958).

WILDING C.R., WALTER A., DOUBLE D.D., "A classification of inorganic and organic admixtures by conduction calorimetry.", *Cement and Concrete Research*, **14**, 185-194, (1984).

YANG B.Y., MONTGOMERY R., "Alkaline degradation of glucose : effect of initial concentration of reactants.", *Carbohydrate Research*, **280**, 27-45, (1996).

YOUNG J.F., "A review of the mechanisms of set-retardation in portland cement pastes containing organic admixtures. ", *Cement and Concrete Research*, **2**, 415-433, (1972).

YOUNG J.F., "Reaction mechanism of organic admixtures with hydrating cement compounds.", *Transportation Research Record*, **564**, 1-9, (1976).

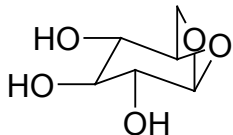
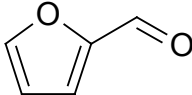
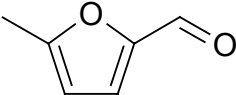
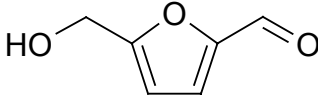
YOUNG J.F., "The influence of sugars on the hydration of tricalcium aluminate.", Proceedings of the Fifth International Symposium on Chemistry of Cement., **II-26**, 256-267, (1968).

YOUNGQUIST J.A., KRZYSIK A., ROWELL R.M., "Dimensional stability of acetylated aspen fiberboard.", *Wood and Fiber Science*, **18 (1)**, 90-98, (1986).

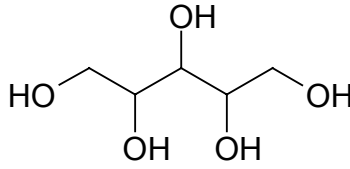
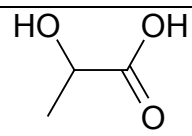
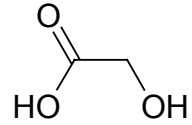
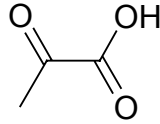
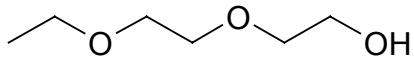
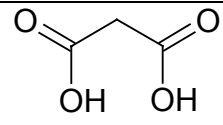
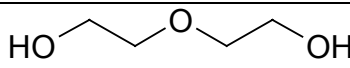
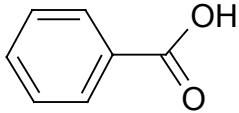
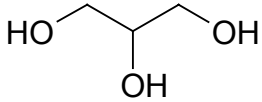
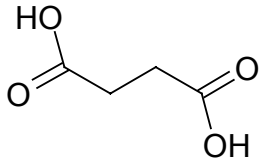
Annexes

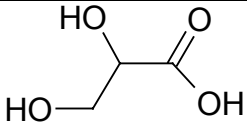
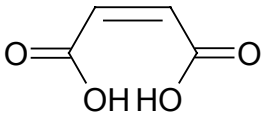
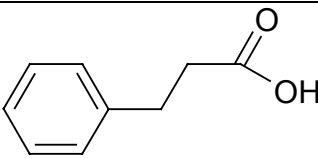
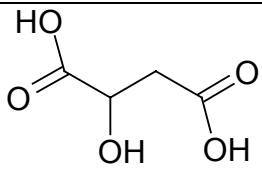
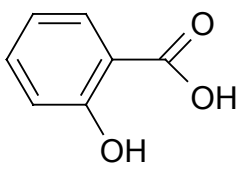
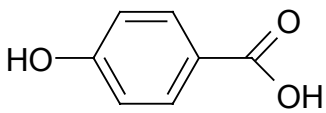
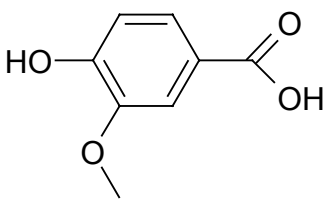
Annexe A : Glossaire des molécules organiques

Molécules issues de la pyrolyse du bois

Méthanol	$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$
Acétaldéhyde	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{matrix}$
Acide formique	$\text{HC}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$
Acide acétique	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$
Hydroxy acétaldéhyde	$\text{HO}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{H}_2 \end{matrix}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{matrix}$
1-Hydroxy-2-propanone	$\text{HO}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{H}_2 \end{matrix}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$
Lévoglucosane	
Furfural	
5-Méthylfurfural	
5-Hydroxyméthylfurfural	

Molécules issues de la dégradation alcaline du bois

Xylitol (étalon interne)	
Acide lactique	
Acide glycolique	
Acide pyruvique	
diéthylène glycol éthyle éther	
Acide malonique	
diéthylène glycol	
acide benzoïque	
glycérol	
acide succinique	

acide glycérique	
acide maléique	
acide hydrocinnamique	
acide malique	
acide o-salicylique	
acide p-salicylique	
acide vanillique	

Annexe B : Anatomie du bois

I. Anatomie macroscopique

De part son anisotropie et sa croissance radiale, l'apparence macroscopique du bois diffère selon les plans de coupe ou plans ligneux du tronc. Les plans sont toujours définis par rapport à l'axe de croissance de l'arbre (figure 101). Trois plans ligneux, LR : longitudinal-radial, LT : longitudinal-tangentiel et RT : radial-tangentiel qui désignent l'arrangement des cellules, sont définis à partir des trois directions, L : longitudinale, R : radiale et T : tangentielle.

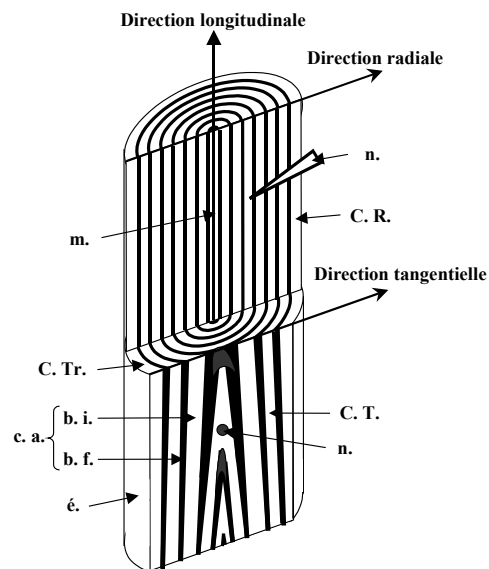


figure 101. Illustration des plans de coupe

C.Tr.	: coupe transversale	b.i.	: bois initial
	plan RT	b.f.	: bois final
C.R.	: coupe radiale	c.a.	: cerne annuel
	plan LR	é.	: écorce
C.T.	: coupe tangentielle	m.	: moelle
	plan LT	n.	: nœud

La coupe transversale d'un tronc d'arbre permet de différencier, de l'extérieur vers l'intérieur (figure 102) : l'écorce, le liber (ou phloème), le cambium et enfin le xylème qui correspond au bois à proprement parlé. Le xylème est composé de deux éléments :

- l'aubier, partie vivante de l'arbre où circule la sève et l'eau
- le cœur ou duramen.

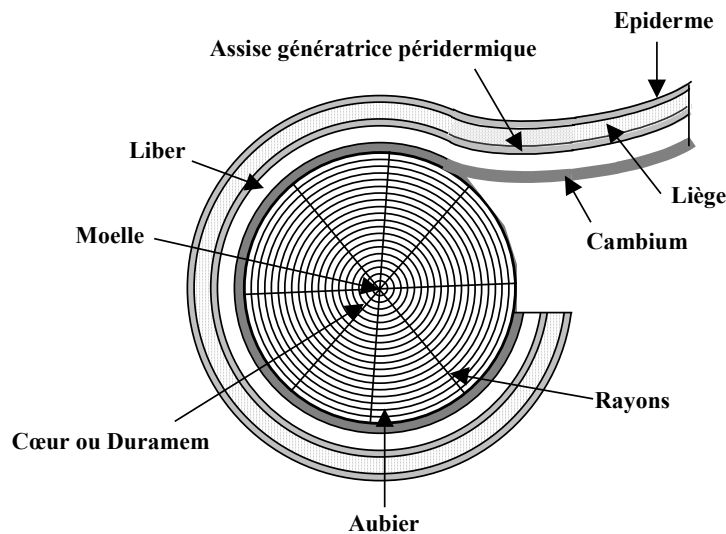


figure 102. Section transversale du tronc d'un arbre

L'écorce est là pour assurer le rôle de première défense contre les attaques biologiques. Le liber et le cambium, sont les parties de l'arbre en perpétuelle expansion puisque, par division cellulaire, leurs tailles augmentent chaque année d'une couche concentrique de matière ligneuse. L'aubier est la partie vivante et la plus jeune de l'arbre. Enfin, le duramen ou bois de cœur correspond à une zone morte formée à partir de l'aubier. L'obstruction des cellules conductrices et l'accumulation de substances poly-phénoliques polymérisées (duraminisation) lui confèrent de grandes résistances mécanique et biologique (champignons).

Une analyse plus fine de la section transversale du tronc révèle une croissance concentrique de l'arbre. Dans la plupart des essences, des anneaux ou cernes, sont observés et témoignent d'une différence de structure des cellules selon que ces dernières sont formées au printemps ou en été.

La croissance de l'arbre commence au printemps par la formation de cellules de gros diamètre à parois fines (bois de printemps ou initial) et s'achève au début de l'automne (bois d'été ou final) par des cellules de faible diamètre à parois épaisses [KELER 83].

II. Anatomie microscopique

Au niveau microscopique, la structure des deux types d'arbres (résineux et feuillus) se différencie.

L'anatomie des gymnospermes (résineux) est relativement simple (figure 103 a). Ils sont constitués à 95% de **trachéides**, cellules allongées fermées aux extrémités, qui communiquent entre elles par des **punctuations** [FENGEL 83]. Le bois de printemps présente des trachéides à parois fines et cavités internes (lumen) importantes alors que le bois d'été est constitué de trachéides à parois épaisses et cavités internes étroites.

Les angiospermes (feuillus) révèlent une organisation cellulaire plus complexe. Elle est constituée de **fibres**, de **vaisseaux** (cellules à lumen important) et de **cellules parenchymateuses** (figure 103 b).

- Les fibres, cellules allongées à parois épaisses, assurent le maintien mécanique du bois
- Les vaisseaux permettent la circulation de la sève
- Les cellules parenchymateuses jouent le rôle de stock en nutriment (amidon).

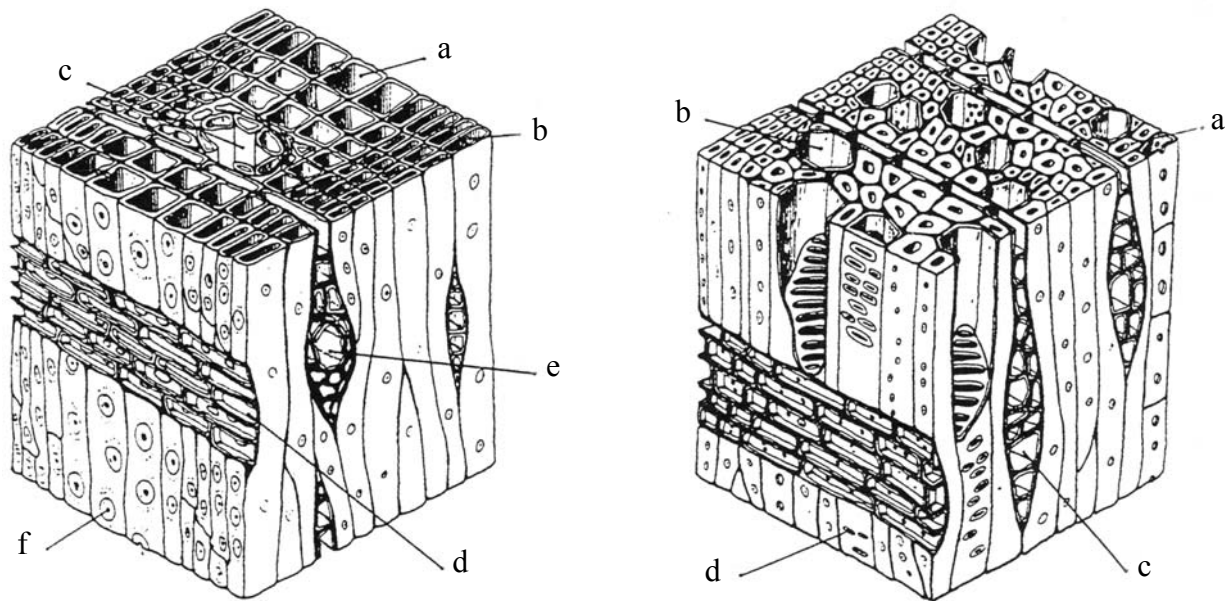


figure 103. a) Anatomie des résineux, b) Anatomie des feuillus

a - Trachéide (bois initial)

b - Trachéide (bois final)

c - Canal résinifère

d - Rayon ligneux

e - Rayon ligneux avec canal résinifère

f - Ponctuation

a - Fibre

b - Vaisseau

c - Rayon

d - Ponctuation

Chaque fibre présente une paroi cellulaire constituée de différentes couches (figure 104). Les cellules sont soudées entre elles par la **lamelle mitoyenne** ou **moyenne** qui assure la cohésion des tissus. Ensuite, la paroi primaire (0,1 à 0,2 μ m), composée de microfibrilles désordonnées de cellulose, joue le rôle d'interface entre la lamelle mitoyenne et la **paroi secondaire**. Cette dernière est formée de trois couches : **S1**, **S2** et **S3** qui diffèrent selon leur épaisseur et l'orientation des fibrilles.

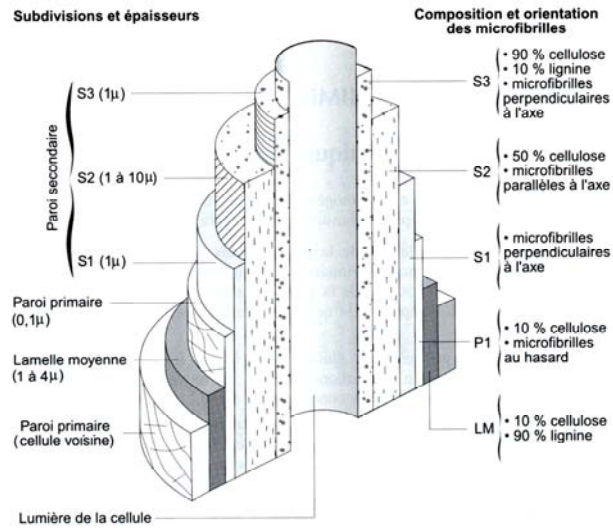


figure 104. Structure d'une fibre (source CTBA)

Annexe C : Principales bandes infrarouges du bois

Fréquence cm^{-1}	Attribution majeure	
3300	O-H lié [cisaillement]	Polysaccharides
2900	C-H [élongation symétrique]	Polysaccharides
1740	Groupe esters C=O [élongation symétrique]	Xylanes acétylés
1720	Groupes C=O non conjugués au cycle aromatique (aldéhydes et cétones)	Hémicelluloses
1660	Groupes C=O conjugués au cycle aromatique [élongation symétrique]	Lignines
1600	C=C cycle aromatique [élongation symétrique]	Lignines, tannins
1505	C=C cycle aromatique [élongation symétrique]	Lignines, tannins
1460	C-H de groupes méthyles et méthylènes [élongation asymétrique]	Lignines, Polysaccharides
1425	Déformation dans le plan de groupes C-H et vibration aromatique	Lignines, Polysaccharides
1370	Déformation dans le plan de groupes CH_2	Polysaccharides
1325	Vibration $\text{C}_{\text{aromatiques}}\text{-O}$ des unités syringyles et déformation dans le plan de groupes CH_2	Lignines, Polysaccharides
1275	Vibration $\text{C}_{\text{aromatiques}}\text{-O}$ des unités gaïacyles	Lignines
1240-1230	Déformation des groupes acétyles (xylanes) et vibrations des unités syringyles	Lignines, Polysaccharides
1160	Vibration C-O-C des hémicelluloses et de la cellulose [élongation asymétrique]	Polysaccharides
1110	Vibration O-H de la cellulose et des hémicelluloses	Polysaccharides
1050	Vibration C-O de la cellulose et des hémicelluloses	Polysaccharides
895	Vibration des liaisons glycosidiques	Polysaccharides
870	Vibration cycle aromatique trisubstitués (1,3,4)	Lignines conifères
830	Vibration cycle aromatique trisubstitués (1,3,4,5)	Lignines feuillus
810	Vibration cycle aromatique trisubstitués	Lignines conifères
680	Vibration de déformation dans le plan groupe C-OH	Cellulose

tableau 17. Principales bandes d'absorption infrarouge du bois [KURO 88]

Annexe D : Désommation des pics de DTG

La désommation des pics d'ettringite et de gypse est basée sur l'équation d'Arrhenius. Le bruit de fond est la racine du carré de la moyenne du bruit de fond. La variable notée « réelle » correspond aux valeurs expérimentales. La variable n représente le nombre de points, f le nombre de variables des pics et de la ligne de base, $n-f$ correspond donc au nombre de degrés de liberté (source *galactic*).

$$\chi^2 \text{réduit} = \frac{\sum_{i=0}^n \left(\frac{\text{réelle} - \text{calculée}}{\text{bruit de fond}} \right)^2}{n - f}$$

Récapitulatif de la quantification de l'ettringite et du gypse en fonction du type d'expérience.

Maniabilité constante (rapport e/c variable), b/c=7,5%

Echantillons	Aire de TSA	Aire de Gypse	R ²	X ² réduit	Bruit de fond	Erreur	
C 1h -1	22,702	1,4478	0,972	63,7966	0,00344793	0,0274414	e/c = 0,33
C 1h -2	22,527	1,4564	0,972	25,5363	0,00547134	0,02755	
C 2h -1	25,319	1,2386	0,972	89,1657	0,00322442	0,0303388	
C 2h -2	26,297	0,8701	0,973	57,0,332	0,00390236	0,0293613	
C 4h -1	27,560	0,6704	0,974	127,408	0,00278854	0,0313635	
C 4h -2	26,811	0,5512	0,974	76,3029	0,00337598	0,0293799	

C+Pnat 1h -1	24,850	1,6870	0,97	26,7493	0,00376914	0,0315486	e/c = 0,38
C+Pnat 1h -2	25,202	1,6969	0,97	58,4749	0,00427681	0,0325876	
C+Pnat 2h -1	25,676	1,5620	0,972	32,6546	0,00412456	0,0361545	
C+Pnat 2h -2	26,341	1,7783	0,972	48,6831	0,00467699	0,0325165	
C+Pnat 4h -1	29,765	0,9654	0,973	74,2633	0,00394513	0,0294558	
C+Pnat 4h -2	30,397	1,0467	0,972	76,1102	0,00413421	0,0359331	
C+Pnat 8h -1	32,246	0,2889	0,923	0,863026	0,0470468	0,0435155	
C+Pnat 8h -2	31,318	0,0380	0,983	0,586039	0,0379575	0,0289857	

C+P240°C 1h -1	24,523	1,9670	0,97	63,2456	0,00390236	0,0293799	e/c = 0,37
C+P240°C 1h -2	23,638	2,0836	0,971	48,3335	0,00448485	0,0310685	
C+P240°C 2h -1	26,245	1,8030	0,973	56,3216	0,00337598	0,02755	
C+P240°C 2h -2	25,637	1,8581	0,972	241,011	0,00209765	0,032449	
C+P240°C 4h -1	30,654	0,8568	0,974	35,3213	0,00547134	0,0313635	
C+P240°C 4h -2	29,333	0,9391	0,973	46,3625	0,00521815	0,0354037	
C+P240°C 8h -1	36,989	0,0000	0,977	3,70489	0,026938	0,0397212	
C+P240°C 8h -2	29,266	0,3670	0,906	4133,99	0,00737881	0,047236	

C+P260°C 1h -1	24,321	2,2940	0,97	41,2164	0,00427681	0,0313635	e/c = 0,36
C+P260°C 1h -2	23,652	2,0343	0,973	71,8717	0,00352362	0,0297657	
C+P260°C 2h -1	26,456	1,7460	0,975	50,1634	0,00337598	0,0303388	
C+P260°C 2h -2	25,920	1,6335	0,974	200,942	0,00221301	0,0312584	
C+P260°C 4h -1	29,546	1,2010	0,972	21,1245	0,00344793	0,0359331	
C+P260°C 4h -2	29,710	1,2348	0,973	60,9752	0,00443861	0,0345307	
C+P260°C 8h -1	33,282	0,3545	0,916	0,827959	0,0519604	0,0470738	
C+P260°C 8h -2	33,015	0,1263	0,973	153,941	0,00307244	0,0379848	

Rapport e/c constant (e/c=0,4), b/c=7,5%

C 1h -1	28,325	1,1687	0,974	178,181	0,0023536	0,0313049
C 1h -2	28,895	0,9141	0,974	154,477	0,00263503	0,0326335
C 2h -1	30,279	0,6397	0,974	13481,4	0,0003008	0,0347964
C 2h -2	29,187	0,8491	0,976	273,459	0,0019533	0,0321857
C 4h -1	31,940	0,5556	0,974	53,0778	0,00473166	0,0343456
C 4h -2	30,014	0,7263	0,974	25468,4	0,000211504	0,0336333

C+Pnat 1h -1	29,535	0,9219	0,972	96,5353	0,00356213	0,034874
C+Pnat 1h -2	29,620	1,0278	0,972	114,049	0,00320678	0,0341193
C+Pnat 2h -1	30,533	0,9002	0,974	81,6432	0,00381607	0,0343578
C+Pnat 2h -2	30,474	0,9107	0,973	102,024	0,00339607	0,0341753
C+Pnat 4h -1	34,183	0,3101	0,975	88,8269	0,00388639	0,0364926
C+Pnat 4h -2	34,711	0,4522	0,972	179,688	0,00286292	0,038244
C+Pnat 8h -1	38,097	0,1256	0,992	12661,6	0,000330884	0,0370939
C+Pnat 8h -2	34,423	0,0922	0,978	0,876476	0,03757	0,0350199

Rapport e/c constant (e/c=0,4), b/c=20%

C+Pnat 1h -1	29,343	2,2579	0,968	30,6146	0,00703039	0,038755
C+Pnat 1h -2	25,462	2,7177	0,972	59,0117	0,00428182	0,0327752
C+Pnat 2h -1	30,386	2,5099	0,972	38,3167	0,00609713	0,0376013
C+Pnat 2h -2	28,445	2,5318	0,973	91,08	0,00368792	0,0350705
C+Pnat 4h -1	34,224	1,4927	0,974	55,1406	0,00534306	0,0395282
C+Pnat 4h -2	30,531	2,1268	0,976	61,603	0,00447804	0,0350217
C+Pnat 8h -1	37,241	0,5933	0,992	12,6829	0,0171768	0,0609295
C+Pnat 8h -2	34,097	0,4795	0,944	230,5	0,00265766	0,0401733
C+P240°C 1h -1	29,509	2,1748	0,933	60,5679	0,0058612	0,0454451
C+P240°C 1h -2	29,816	2,6334	0,974	579,983	0,00148237	0,0355672
C+P240°C 2h -1	34,146	2,4426	0,974	293,394	0,002331029	0,0394254
C+P240°C 2h -2	32,053	2,2975	0,976	393,785	0,00183851	0,036348
C+P240°C 4h -1	37,153	1,4941	0,976	43,1577	0,00611872	0,0400474
C+P240°C 4h -2	35,627	1,5101	0,977	167,365	0,002959	0,0381383
C+P240°C 8h -1	41,091	0,6393	0,979	676,096	0,00153786	0,0398387
C+P240°C 8h -2	39,920	0,6400	0,978	196,389	0,00287121	0,0400873
C+P260°C 1h -1	28,763	2,0031	0,971	98,1974	0,00381416	0,0376615
C+P260°C 1h -2	29,199	2,1560	0,971	83,9925	0,00409333	0,0373806
C+P260°C 2h -1	31,357	2,0825	0,972	48,2841	0,00553901	0,0383456
C+P260°C 2h -2	32,116	2,0614	0,972	39,5045	0,00630418	0,0394821
C+P260°C 4h -1	33,670	1,4220	0,976	88,4532	0,00403019	0,0377686
C+P260°C 4h -2	35,566	1,2874	0,975	228,105	0,00262648	0,0395209
C+P260°C 8h -1	39,498	0,4493	0,977	395,226	0,0020596	0,0407935
C+P260°C 8h -2	41,063	0,2186	0,977	301,984	0,00241551	0,0418209

Annexe E : Méthode de Rietveld

Quantification de la teneur en hydrates par la méthode de Rietveld. L'affinement est basé sur la minimisation par la méthode des moindres carrés de la fonction χ (résidu).

$$\chi = \sum_i^N w_i (y_{i \text{ mes}} - y_{i \text{ cal}})^2$$

$y_{i \text{ mes}}$ est l'intensité mesurée au $i^{\text{ème}}$ pas du diagramme, $y_{i \text{ cal}}$ est l'intensité calculée au $i^{\text{ème}}$ pas du diagramme, $w_i = 1/\sigma_i$ désigne le poids associé à l'intensité du $i^{\text{ème}}$ pas de mesure de variance σ_i .

La sommation porte sur tous les points du diagramme et les intensités calculées sont déterminées en sommant les contributions de tous les pics qui se superposent en chaque point avec celle du fond continu. L'intensité calculée $y_{i \text{ cal}}$ est une fonction définie de la manière suivante :

$$y_{i \text{ cal}} = y_{bi} + \sum_{\phi=1}^N \left[S_{\phi} \cdot \sum_{k=k_1}^{k=k_2} (j_{\phi k} \cdot Lp_{\phi k} \cdot O_{\phi k} \cdot C \cdot |F_{\phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\phi k}) \right]$$

avec : i = indice du point

ϕ = indice de la phase

k = indice des réflexions de Bragg

y_{bi} = intensité du fond continu à la position $2\theta_i$

S_{ϕ} = facteur d'échelle proportionnel à la fraction volumique de la phase ϕ

j_k = facteur de multiplicité de la $k^{\text{ème}}$ réflexion

$Lp_{\phi k}$ = facteur de polarisation de Lorentz

$O_{\phi k}$ = facteur d'orientation préférentielle

C = facteur de Debye-Waller

$F_{\phi k}$ = facteur de structure

$\Omega_{i\phi k}$ = facteur de forme

Annexe F : Influence du rapport e/c

Influence du rapport e/c sur l'évolution de la teneur en gypse, en ettringite, en C_4AH_{13} et en portlandite.

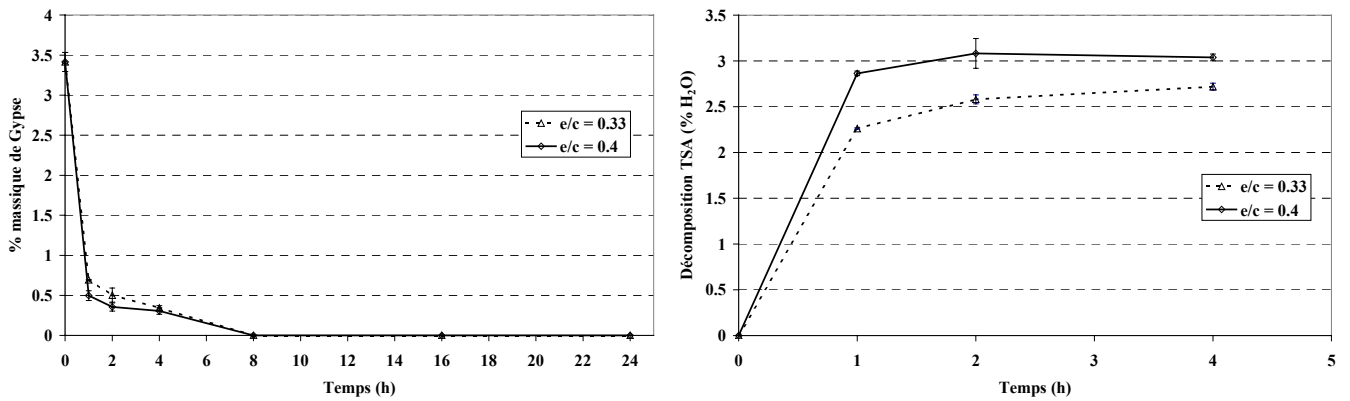


figure 105. a) Teneur en gypse, b) Teneur en ettringite en fonction du rapport e/c

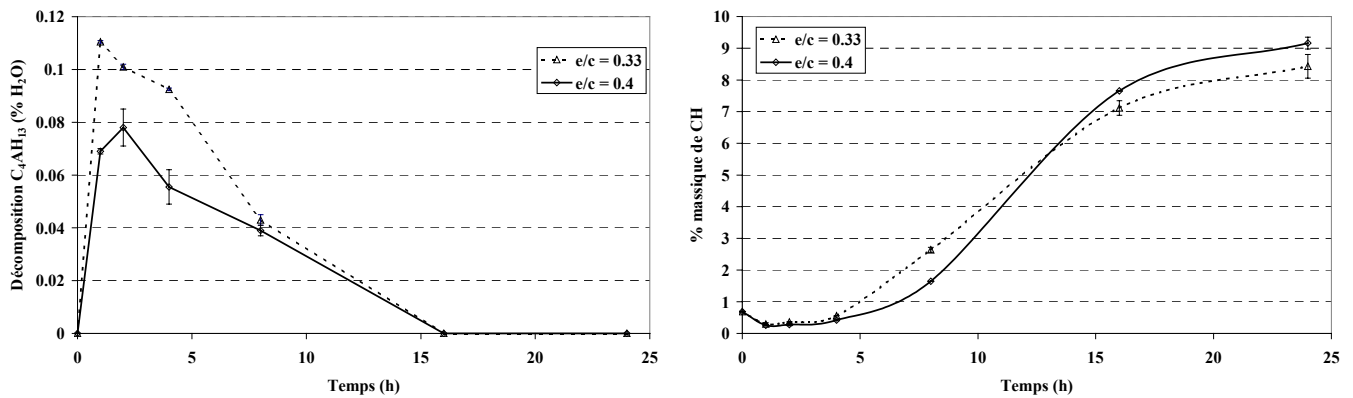


figure 106. a) Teneur en C_4AH_{13} , b) Teneur en portlandite en fonction du rapport e/c

Annexe G : Détermination de la référence des lixiviats dans la chaux

Nous avons vu que les concentrations des ions calcium et hydroxydes sont abaissées en présence du bois. Lors des lixiviations du peuplier dans la solution de chaux à 1g/L, les concentrations de ces ions sont diminuées en fonction du temps de macération par rapport à la solution de départ. Il paraît alors nécessaire de définir une ou des solutions de référence.

Divers résultats sont utilisés pour définir nos solutions de référence :

- Après 1 heure de macération du bois dans la solution de chaux, la concentration en calcium est constante. Cela permet de supprimer l'effet de la concentration en calcium pour les différentes durées de lixiviation. Seule la concentration en ions hydroxydes diminue avec la période de macération.
- Les ions les plus mobiles dans notre milieu sont les ions hydroxydes. Ils sont alors les plus représentatifs de la mesure conductimétrique.
- D'après les résultats obtenus lors de l'hydratation du ciment en présence de peuplier naturel, les ions hydroxydes sont les plus affectés par la présence du bois.

Nos solutions de référence sont basées sur la concentration en ions OH^- mesurée dans les lixiviats des deux extrêmes soit : 1 heure et 24 heures. Pour le lixiviat d'1 heure, la concentration en ions hydroxydes est de 7 mmol/L. Il est nécessaire de dissoudre environ 0,2 g de CaO dans 1 L d'eau pour atteindre cette concentration. Après 24 heures de lixiviation, la concentration en OH^- est abaissée à 2 mmol/L, correspondant à 0,06 g/L de CaO.

Les suivis conductimétriques sont effectués par hydratation du ciment avec ces solutions, ils sont présentés sur la figure 107. Les courbes issues de l'hydratation du ciment par les solutions de chaux à 0,06 et 0,2 g/L sont intermédiaires à celles générées par l'eau et la solution de chaux à 1g/L. Elles sont très proches l'une de l'autre avons décidé de prendre la moyenne des 2 comme référence des lixiviats dans la chaux.

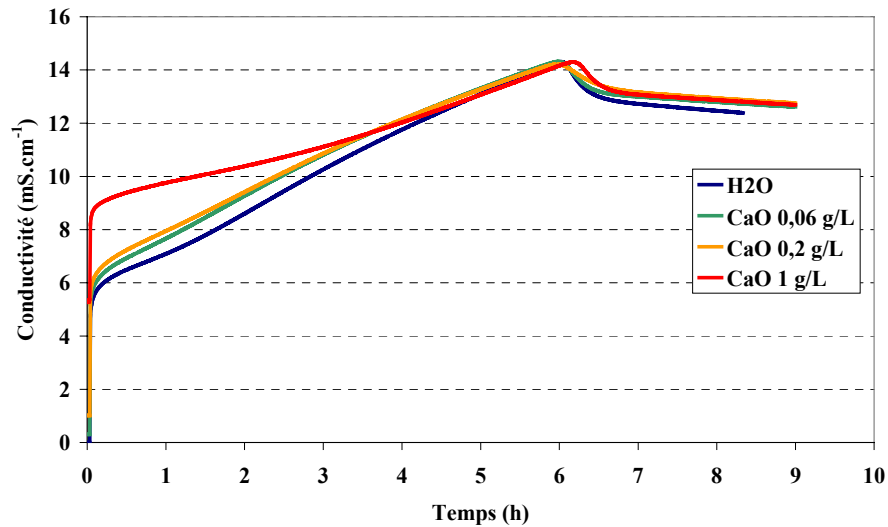


figure 107. Evolution de la conductivité du ciment hydraté avec des solutions de chaux à différentes concentrations

Annexe H : Impact des lixiviats des peupliers naturels et rétifés

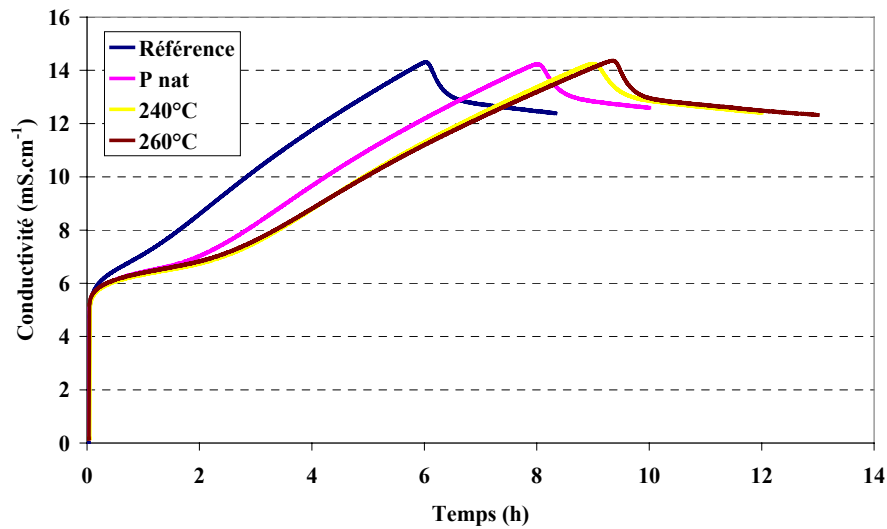


figure 108. Effet des lixiviats, effectués dans l'eau pendant 1 heure, du peuplier naturel et du peuplier rétifé sur l'hydratation du ciment par conductimétrie

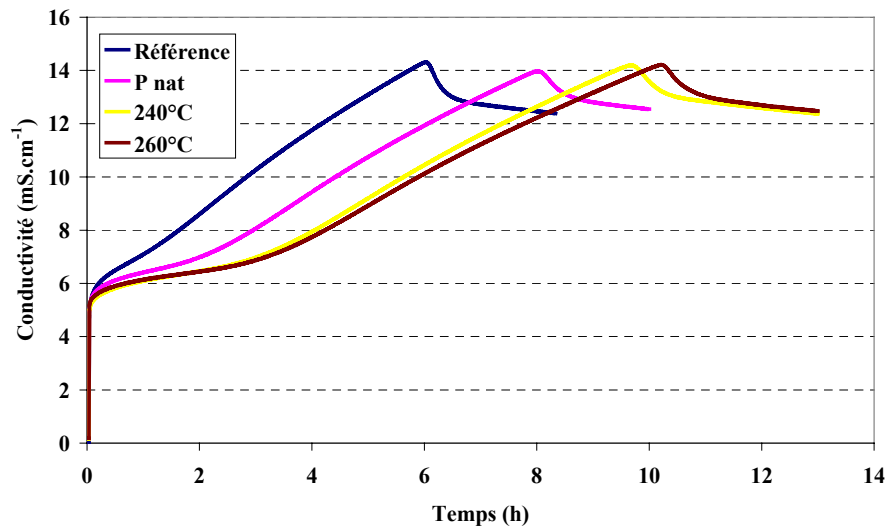


figure 109. Effet des lixiviats, effectués dans l'eau pendant 8 heures, du peuplier naturel et du peuplier rétifé sur l'hydratation du ciment par conductimétrie

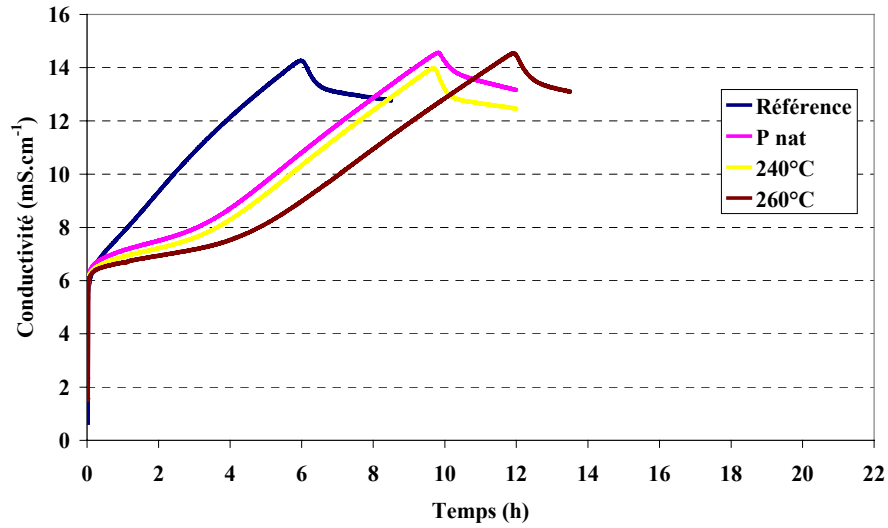


figure 110. Effet des lixiviats, effectués dans la chaux pendant 1 heure, du peuplier naturel et du peuplier rétifé sur l'hydratation du ciment par conductimétrie

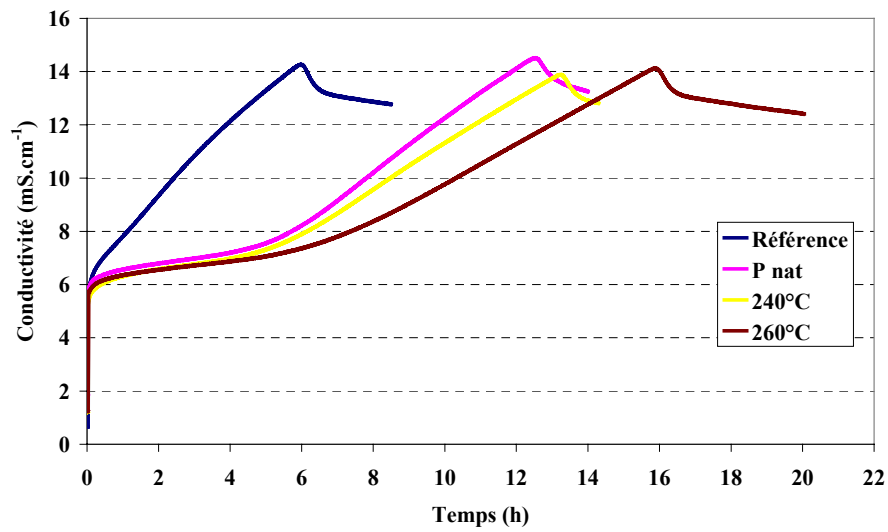


figure 111. Effet des lixiviats, effectués dans la chaux pendant 8 heures, du peuplier naturel et du peuplier rétifé sur l'hydratation du ciment par conductimétrie

Annexe I : Influence du condensat sur l'hydratation du ciment

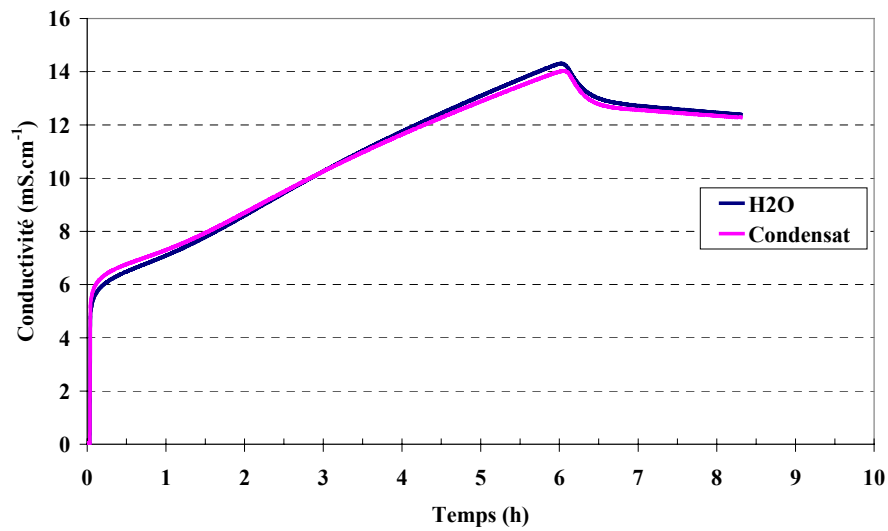


figure 112. Suivi par conductimétrie de l'hydratation du ciment avec le condensat issu de la lixiviation de peuplier 260°C dans la chaux à 1g/L

Annexe J: Composition chimique des lixiviats

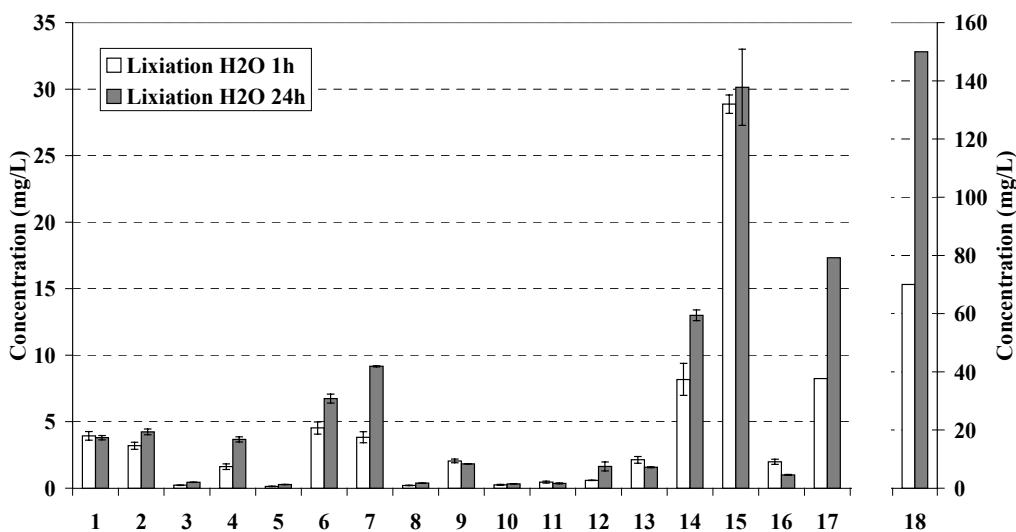


figure 113. Composition chimique des lixiviats de peuplier rétifé à 260°C après 1 et 24 heures de macération dans l'eau

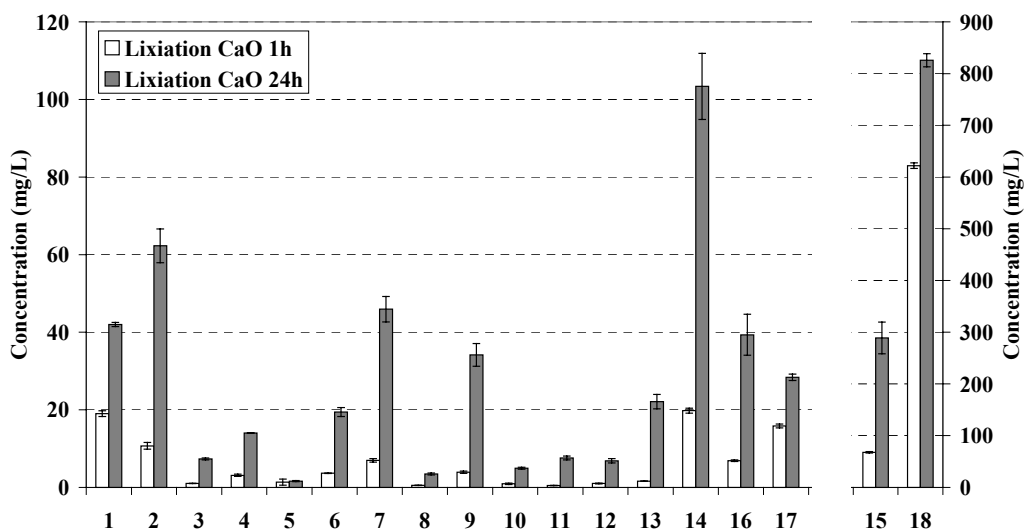


figure 114. Composition chimique des lixiviats de peuplier rétifé à 260°C après 1 et 24 heures de macération dans la chaux

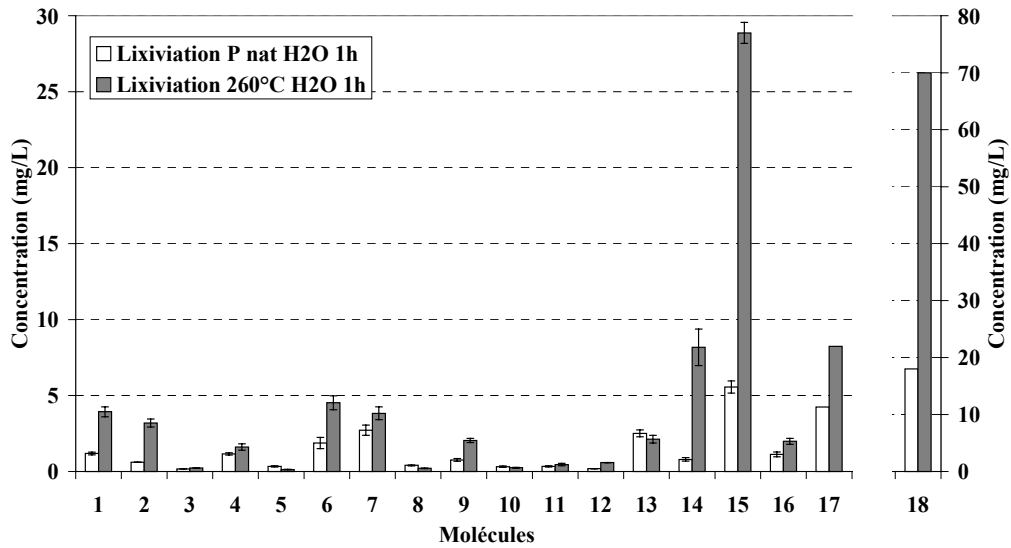


figure 115. Comparaison de la composition chimique des lixiviats du peuplier naturel et du peuplier rétifé à 260°C après 1 heure de macération dans l'eau

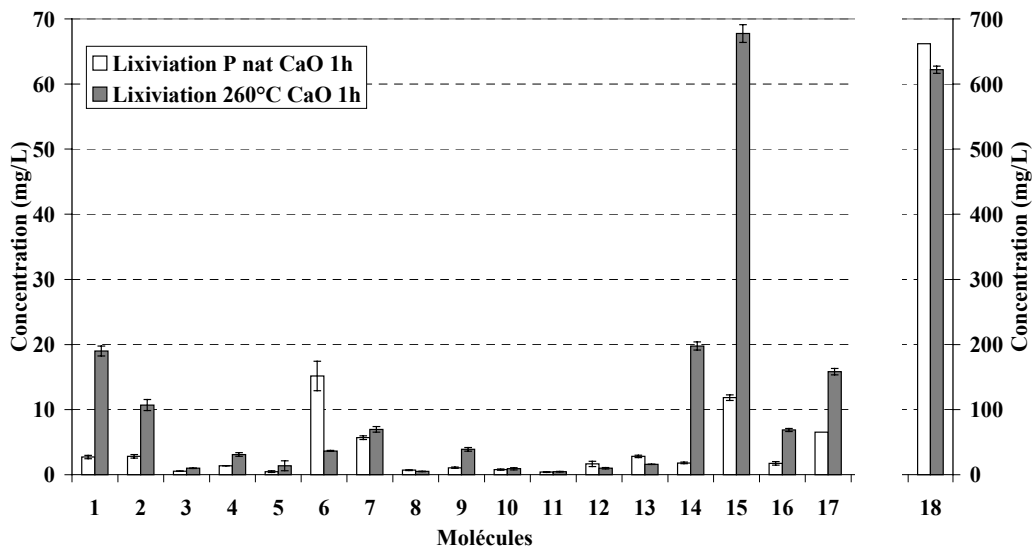


figure 116. Comparaison de la composition chimique des lixiviats du peuplier naturel et du peuplier rétifé à 260°C après 1 heure de macération dans la chaux