Influence de différents traitements sur l'interface entre des particules lignocellulosiques et un liant minéral

V. Nozahic^{1*}, S. Amziane¹

¹Clermont Université, Laboratoire de Mécaniques et Ingénieries, Polytech'Clermont-Ferrand – 63174 Aubière Cedex.

* vincent.nozahic@polytech.univ-bpclermont.fr

RÉSUMÉ. L'élaboration de bétons de granulats lignocellulosiques légers, que nous nommeront agrobétons, a déjà été considérée du point de vue des caractéristiques physiques, chimiques ou encore hygrothermiques. Ils ont été étudiés macroscopiquement au titre de matériau du génie civil quand ils auraient pu être observés comme des matériaux composites. En réalité, les interfaces sont au même titre que celles du béton classique les points faibles de ces composites. En contact avec un milieu liquide, les particules végétales ont la capacité d'absorber de grandes quantités d'eau générant un important gonflement, suivi d'un retrait lors du séchage de l'agrobéton. Ces phénomènes sont couplés entre autres à l'attaque alcaline des granulats et l'effet des extractibles lignocellulosiques du végétal sur la prise de la matrice. Ils génèrent des problèmes à court et long terme dans une zone de transition ZT entourant chaque granulat.

Le principal objectif de cette étude a été de caractériser l'interface entre des particules végétales et un liant minéral durant les heures suivant le malaxage et après plusieurs jours. Les résultats soulignent l'importance de la gestion de l'eau et l'intérêt potentiel de traitements.

ABSTRACT. Engineering of ultra-lightweight lignocellulosic concretes had been already considered from the point of view of physical, chemical or hydrothermal characteristics. They have been studied macroscopically as a civil engineering material when it could also be observed as a composite material. In fact, interfaces are the weakest part of these composites. In contact with liquid media, particles have the ability to pump huge quantities of water leading to an important swelling, followed by shrinkage during concrete drying. These phenomenons are coupled with plant lignocellulosic extracts effect on the matrix setting and aggregates alkaline attack. They create short and long term problems in a so-called transition zone TZ.

Main goal of this study was to characterise the interface between vegetable particles and mineral binder during the first hours and after several days. Results underline water management as a key axe to solve partially interfacial problems. Particle coating shows interesting ability to improve samples TZ.

MOTS-CLÉS : béton, granulats, végétal, traitement, interface, contrainte de cisaillement.

KEY WORDS: concrete, aggregates, plant, treatment, interface, shear stress

Introduction

L'élaboration de bétons mélangeant un liant minéral et des végétaux lignocellulosiquesest délicate en raison de différentes incompatibilités. De nombreux auteurs rapportent des problèmes de retards voire d'absence de prise lorsque des particules végétales sont mélangées à un liant minéral. Dans d'autres cas, il est reporté un durcissement de surface en raison de la carbonatation du liant, le cœur du matériau restant à l'état de poudre. L'une des principales limites est la porosité des végétaux qui leur confère une capacité importante d'absorption d'eau par capillarité. Cet effet est couplé avec les importants phénomènes de gonflement et de retrait que subissent les granulats végétaux en fonction de l'humidité, très différents de ceux du liant. Cela engendre la création d'une zone de transition ZT complexe autour des particules, particulièrement après plusieurs cycles d'humidité séchage (Mohr et al., 2006). D'autres auteurs (Sedan et al., 2008) soulignent la capacité des pectines à complexer des ions Ca²⁺ dans leur structure polymérique, conduisant à un déficit dans la solution interstitielle. Les granulats lignocellulosiques dispersés dans le milieu alcalin subissent également uns solubilisation partielle. Les extractibles végétaux sont principalement des polysaccharides ou des hémicelluloses présents en surface. Plusieurs études rapportent l'effet retardateur de ces molécules sur la prise du ciment (Peschard et al., 2004). Les facteurs listés précédemment étant très certainement couplés et il est dès lors difficile de discerner leurs effets respectifs.

Les granulats lignocellulosiques pourraient être considérés comme un substrat poreux sur lequel est posé le liant. Emmons et al. (1993) décrivent la compatibilité entre un mortier et un substrat poreux comme un équilibre entre les propriétés physiques, chimique et électrochimiques mais aussi les variations de dimensions. La compatibilité déformationnelle dépend des modules élastiques, du comportement au retrait et de la capacité de fluage de chacun des matériaux considérés (Morgan et al., 1995). A court-terme, l'adhésion est fortement dépendante des échanges en eau à l'interface mortier/support. Plusieurs études ont montré l'influence des propriétés de transfert par capillarité du substrat poreux sur la création d'une force de liaison (Sugo et al., 2001). Elles soulignent souvent la création d'une liaison optimum en fonction de la cinétique d'absorption du substrat (Groot et al., 1999). Courard (Courard, 2000) rapporte également une influence de l'humidité de surface du substrat pour créer une liaison entre un mortier de réparation et un béton.

1. Matériaux et méthodes

Le liant utilisé dans cette étude est basé sur l'association d'un sable ponceux et de chaux aérienne calcique CL90 utilisé comme activateur. Le choix de la ponce s'est imposé de part la proximité du Massif central, qui est une des plus vastes

régions volcaniques en Europe. Le choix du végétal s'est porté sur la tige de tournesol qui est un sous produit valorisable de cette culture alimentaire.

1.1. Matières premières et formulation du liant

Les granulats de tournesol ont été obtenus directement à partir des tiges brutes broyées dans un broyeur à hélice de laboratoire. Les particules ainsi obtenues ont ensuite été lavées à l'eau jusqu'à l'élimination des résidus de terre puis séchées pendant 48h dans une étuve maintenue à 60°C. Le passant obtenu par tamisage entre 1 et 5mm a été utilisé lors des expériences et sera appelé « granulat brut » dans ce papier. Les granulats ont été conditionnés dans une pièce à 20°C et 50%HR.

La chaux calcique utilisée pour le liant répond à la norme EN-459-1. Le choix de ce type de chaux plutôt que celui d'une chaux hydraulique a été effectué pour n'observer qu'une réaction pouzzolanique. Le sable ponceux trachytique a été obtenu directement en broyant la matière brute issue de carrière, préalablement étuvée 48h à 105°C, pendant 4h dans un broyeur à boulets.

Les caractéristiques physiques et chimiques de ces matériaux sont détaillées dans le Tableau 1. Les analyses chimiques proviennent du travail de Pichon (Pichon, 1992) sur le même gisement. Toutes les matières premières du liant sont stockées dans une pièce à 20°C et 50%HR.

Tableau 1. Composition chimique et densités des matières premières du liant.

Composant% en masse	CaO %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Na ₂ O %	K ₂ O %	Fe ₂ O ₃ %	$\rho_{VRAC}kg/m^3$	ρ_{ABSOLUE} kg/m^3
Sable ponceux	1.1	62.2	17.3	5.9	6.3	2.7	1050	2115
Chaux CL90	>96	-	-	-	-	-	450-500	2525

L'analyse de la bibliographie nous a conduit à choisir un rapport massique 80/20 entre la ponce et la chaux calcique. Du sulfate de sodium Na₂SO₄ a été ajouté à l'eau de gâchage à hauteur de 4% de la masse de poudres (Shi et al., 2000). Le rapport massique eau/liant E/L a été fixé à 0,4.

1.2. Traitements et propriétés des granulats

1.2.1. Traitements des granulats

Différents traitements des granulats de tournesol basés sur une modification de surface ou un dépôt ont été effectués. Le premier traitement a été un mélange sous agitation pendant 2H dans une solution de $CaOH_2$ à $40g.L^{-1}$. Deux autres traitements ont été effectués en utilisant des huiles de lin et de paraffine et sont décrites dans le Tableau 2. Pour le traitement à l'huile de lin, les granulats ont subit 20 jours d'oxydation à l'air libre avant expérimentation.

Notre démarche a été de considérer la masse du végétal comme référence même pour un granulat traité. Pour chaque traitement, nous pouvons définir un facteur de recouvrement Φ comme suit:

$$\Phi = 1 + \frac{m_T - m_R}{m_R}$$
[1]

Avec m_R et m_T les masses respectives des granulats bruts et traités.

Tableau 2. Effet des traitements sur le granulat brut de tournesol.

Traitement	Rapport Huile/Granulat	$\Phi_{\rm E}$ espéré	$\Phi_{\rm M}{\rm mesur\acute{e}}$
Brut	-	1	1
Chaux	-	-	0,996
Huile de lin	0,25	1,25	1,256
Huile de paraffine	0,5	1,5	1,46

Dans le cas du traitement à la chaux, le facteur Φ_M est inférieur à 1 en raison des extractions de composés végétaux comme les hémicelluloses dans le milieu alcalin. Le dépôt de chaux en surface ne compense pas ces extractions. Le facteur de recouvrement Φ_M par l'huile de lin est également plus élevé que celui attendu Φ_E ce qui confirme le phénomène d'oxydation.

1.2.2. Propriétés des granulats

La cinétique d'absorption des granulats de tournesol a été obtenue en immergeant 30g de granulats secs dans l'eau pendant 1, 2, 5, 10 et 30 minutes. Chaque expérience a été répétée 3 fois et le gain massique calculé dans chacun des cas. Le gonflement des particules dans leur direction tangentielle a été déterminé à l'aide d'un pied à coulisse d'une résolution de 0,01mm pour 6 particules. La masse volumique en vrac a également été déterminé sur une moyenne de 6 échantillons.

La masse volumique en vrac du granulat de tige de tournesol mesurée est de 103±0,5kg.m⁻³pour une teneur en eau de 7,4% dans les conditions de stockage20°C et 50%HR. La forte porosité et la structuration interne de la tige de tournesol sont responsables de fortes capacités d'absorption et de rétention en eau (Figure 1a, courbe 1). Une augmentation massique rapide est observée pendant les premières minutes. Après 30 minutes, environ 300% d'augmentation de la masse par rapport à la masse initiale est mesurée. Cette caractéristique essentielle, le taux d'absorption %W, induit une compétition entre les demandes en eau du végétal et du liant, influençant grandement les propriétés d'adhésion (Morgan, 1995). Dans le même temps, un gonflement important se produit en raison des pontages chimiques de l'eau avec les structures de la plante. Ce phénomène est cependant retardé par rapport à l'absorption, même si ils sont directement liés (Figure 1a, courbe 2).

Pour la mesure du taux d'absorption en eau %W des granulats traités, il est nécessaire de prendre en compte le gain massique induit par le traitement en appliquant un facteur de correction, qui n'est autre que le facteur de recouvrement :

$$\%W' = \%W.\Phi_{M}$$
 [2]

239



Figure 1. Gonflement tangentiel et comportement d'absorption en eau des granulats de tournesol bruts.

Les vitesses d'absorption en eau mesurées pour les granulats brut, traités à la chaux ou à l'huile de lin sont proches de 200%.min⁻¹. Si l'on considère l'importante dispersion des résultats, supérieur à 10%, pour obtenir l'intervalle de confiance à 95%, l'effet de ces deux traitements peut être négligé. De ce point de vue, le traitement à l'huile de paraffine est le seul qui démontre d'une efficacité avec une vitesse d'absorption de $67,2 \pm 4,6\%$.min⁻¹.

1.2.3. Analyse de surface des granulats

Les surfaces du granulat brut (épiderme et intérieur de la tige) ont été analysées en utilisant de façon couplée la réflectance totale atténuée (ATR) et la spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier (IRTF). Cette technique autorise l'analyse directe de particules sur 1µm d'épaisseur et donne des informations sur les groupements et liaisons chimiques. L'appareil utilisé est un Nicolet Magna IR600.



Figure 2. Analyses ATR-FTIR réalisées sur l'intérieur et l'épiderme d'une particule de tige de tournesol (a). Observation macroscopique de l'intérieur et de l'épiderme de la particule (b).

Les spectres d'absorbance d'une plaquette de tournesol issue de la tige se révèlent être différentes entre la partie ligneuse intérieur et l'épiderme (Figure 2a). La partie intérieure est très riche en polysaccharides offrant des liaisons OH repérables sur le pic $3125-3600 \text{ cm}^{-1}$. Ces groupements OH ont notamment la capacité de complexer des ions divalents notamment les ions Ca²⁺, ce qui peut conduire à un appauvrissement du milieu réactif (Sedan et al., 2008). En comparaison de la partie interne de la tige, l'épiderme est riche en graisses (2850 cm⁻¹). Une observation macroscopique des particules (Figure 2b) montre que la partie interne est très poreuse, non-homogène et rugueuse, l'épiderme étant moins poreux et de surface lisse.

1.3. Méthodes d'analyse de l'interface

1.3.1. Contrainte de cisaillement interfaciales et mesures de retrait

Un dispositif simple a été utilisé pour suivre la prise du liant autour du végétal durant les 48 premières heures. Il est basé sur le travail de Amziane et al. (2008) qui ont développé la mesure pour suivre la sédimentation de suspensions non-Newtoniennes et les contraintes de cisaillement qu'elle exerce sur une plaque. Le dispositif est composé d'une plaque rigidement attachée sur un portique. La plaque est alors plongée dans un récipient contenant la suspension (Figure 3a). Un film

plastique étanche recouvre le récipient et impose les conditions endogènes à la pâte. La masse apparente de la coupelle posée sur une balance est enregistrée continuellement. La résolution de la balance est de 0,01 g.

Dans notre étude, la plaque est constituée d'une particule de tige de tournesol brute longueur L=30mm, largeur l=7mm, épaisseur e=2-3mm plongée dans 1500g de pâte du liant. La surface de particule est laissée volontairement brute. Afin d'améliorer la reproductibilité de la mesure, un rapport E/L de 0,5 a été choisi pour faciliter le placement autour de la particule. Une vibration de 30s d'une amplitude de 1,5 mm.g⁻¹ est appliquée à la coupelle avant arasement et mise en place du film plastique. La plaque est ensuite plongée dans la pâte avec une précision de 0,5mm.

Le retrait subit par le liant dans la coupelle lors de la prise a été suivi à l'aide d'un capteur de déplacement (Figure 3b).



Figure 3. Schéma des dispositifs de mesure de contrainte interfaciale (a) et de retrait du liant (b) en conditions endogènes.

1.3.2. Observation de l'interface

Les observations d'interfaces ou zones de transition ZT entre le liant et les particules lignocellulosiques ont été effectuées à l'aide d'un scanner Epson Perfection V330 d'une résolution de 4800dpi. Les échantillons ont été préparés en utilisant une pâte d'un rapport E/L de 0,4 placée dans un moule cylindrique (Ø25.4mm, h=20mm) et dans laquelle a été introduite une particule sous une vibration d'amplitude 1,5mm.g⁻¹pendant 30s. La découpe à mi-hauteur et le polissage des échantillons laissant apparaître une section transversale de particule ont été réalisés à sec après une période de cure de 30 jours.

2. Résultats et discussion

2.1. Contrainte de cisaillement interfaciale et mesure de retrait

La contrainte de cisaillement a été mesurée sur des plaquettes de tournesol brutes ou ayant subit un des traitements décrits précédemment(Tableau 3). Les influences de l'humidité et du taux de saturation du support poreux sur l'adhésion avec un

mortier étant couramment admise (Groot et al., 1999), des mesures ont été effectuées sur des plaquettes brutes préalablement immergées 5 minutes dans l'eau.

Variation de τ_{MAX} par τ_{MAX} moyenPPrémouillage emoyenmm rapport à la reference а % Plaque en plastique 2 10588 ± 484 +732,2 6118 ± 206 0 Brute 2,7 +335 min 8133 ± 601 Chaux 2,5 10174 ± 315 +66Huile de lin 2,8 5013 ±460 -18 -3 10216 ± 173 Huile de paraffine +67

Tableau 3. Caractéristiques des plaques et contrainte de cisaillement maximum.

L'analyse des données est base sur le bilan des forces s'exerçant sur la plaquette. Les expériences ayant été réalisées en conditions endogènes, l'évaporation a été négligée. L'équilibre des forces peut s'écrire :

$$m(t) \vec{g} = \vec{F}_{GRAVITE} + \vec{F}_{ARCHIMEDE} + \vec{F}_{CISAILLEMENT}$$
[3]

où m(t) est la masse apparente de la plaque, $\overrightarrow{F_{GRAVITE}} = m_{AIR} \cdot \overrightarrow{g}$, $\overrightarrow{F_{ARCHIMEDE}}$ et $\overrightarrow{F_{CISAULEMENT}}$ étant respectivement les forces de gravité, de poussée d'Archimède et de cisaillement s'exerçant sur la plaque.

Le dispositif de mesure retourne la valeur $\Delta m(t)$ qui correspond à la masse de liant reportée sur la plaque lors de la structuration de la pâte en fonction du temps :

$$\Delta m(t) = m(t) - m_0$$
[4]

La contrainte de cisaillement à l'interface peut être calculée à partir de la relation:

$$\tau(t) = \frac{g}{2} \left[\frac{\Delta m(t)}{hl+e} - \frac{l.e.\rho}{l+e} \right]$$
[5]

où τ (t)est la contrainte de cisaillement locale à l'interface plaque/liant et ρ la masse volumique de la pâte.

Les mesures de la contrainte de cisaillement pendant les 45 premières heures démontrent la capacité des traitements à la chaux et à l'huile de paraffine à améliorer le développement des contraintes de cisaillement autour du végétal (Figure 4). Une contrainte de cisaillement maximale τ_{MAX} est détectable entre 30 et 40 heures. Cette contrainte augmente respectivement de 66 et 67% pour les plaquettes traitées à la chaux et à l'huile de paraffine en comparaison des plaquettes brutes (Tableau 3). Les valeurs sont alors proches de celles obtenues avec une plaque en plastique qui ne subit pas de gonflement. Le pré-mouillage de la plaque brute permet également une augmentation de 33% de τ_{MAX} .



Figure 4. Retrait linéaire du liant en comparaison de l'évolution de la contrainte de cisaillement exercée sur les plaques.

La comparaison entre les courbes de retrait et de contrainte de cisaillement montre les liens intéressants entre ces deux mesures physiques. Tout d'abord, le début de prise du liant s'effectue après environ 5h. Avant cette phase, le liant possède encore une faible viscosité expliquant la lente évolution des contraintes de cisaillement à l'interface. Après le début de prise, une augmentation constante de ces contraintes s'effectue jusqu'à 35-38 heures avant d'atteindre un palier correspondant à la fin du processus de prise. Le retrait du liant suit la même évolution et peut être relié directement au processus de création des contraintes de cisaillement. Après deux heures, le retrait du liant est environ 7 fois plus faible que le gonflement tangentiel des particules végétales (Figure 2). Les plaquettes subissent donc un confinement, d'autant plus important qu'elles ont subit un prémouillage ce qui explique l'augmentation de la contrainte de cisaillement observée.

2.2. Analyse de l'interface

Les images obtenues à partir du scanner permettent l'observation des problèmes inhérents au mélange d'une particule lignocellulosique avec un liant minéral. On peut clairement distinguer une zone de vide autour des particules (Figure 5a-c). Une classification qualitative de la largeur des bandes de vide autour des particules peut être effectuée : Brute sèche>brute prémouillée>huile de lin>chaux>huile de paraffine. Cette zone est crée principalement sur la partie interne de la particule en raison d'une meilleure adhésion à l'interface liant/épiderme. Les observations révèlent également des fissures autour des particules qui ont été insérées sèches dans le liant (Figure 5a, c et d). Elles pourraient être dues à la préparation des échantillons ou aux contraintes générées par le gonflement du granulat s'opposant au retrait du liant.



Figure 5. Observation après 30 jours des échantillons brut et sec (a), brut et prémouillé (b) traité à la chaux (c) et traité à l'huile de paraffine(d).Observation de la ZT d'un échantillon imprégné de résine puis coloré (e).

Plusieurs échantillonsont été imprégnés sous vide avec une résine epoxy utilise pour combler les vides et porosités. Après découpe à mi-hauteur et polissage des échantillons, la surface à observer a été colorée au bleu de méthylène. Une seconde auréole de couleur claire et d'une épaisseur de 0,5 à 2mm est visible autour des particulesFigure 5e. Il s'agit d'une zone de porosité différente du reste de la matrice dans laquelle a pu pénétrer la résine et qui n'a pu ensuite être colorée. La préparation réalisée n'a cependant pas permis une observation en microscopie électronique à balayage de cette porosité. Néanmoins, il est possible de déterminer une épaisseur de ZT en combinant les épaisseurs respectives de vide et de matrice affectée par la présence du végétal.

Conclusion

Les analyses ATR-IRTF ainsi que les observations d'échantillons scannés montrent comme l'adhésion entre un granulat biface et un liant minéral dépend des états de surface. L'épiderme de la tige de tournesol créé une meilleure liaison. Les traitements de surface appliqués aux granulats tendent globalement à améliorer la compatibilité, à l'exception de celui à l'huile de lin. Le dépôt de chaux permet

d'augmenter la contrainte de cisaillement et de diminuer la taille de la ZT. Le recouvrement à la paraffine est le plus efficace pour atténuer l'absorption en eau, limiter le phénomène de gonflement et améliorer la ZT. Cependant, seul les granulats traités à la chaux et ou prémouillés sont raisonnablement utilisables pour une utilisation dans les bétons de végétaux lignocellulosiques.

Il faut souligner les liens importants entre la création des contraintes de cisaillement et le retrait du liant. A l'inverse, le végétal subit un gonflement responsable de contraintes dans le liant en structuration, allant jusqu'à des départs de fissures aux angles des particules.

Les études futures essaieront de faire un lien entre les traitements de particules et les performances mécaniques. Une adjuvantation spécifique du liant pour améliorer les échanges d'eau entre le liant et les particules est aussi envisagée et devraient être couplées avec des tests d'adhésion.

Bibliographie

- Amziane S., Perrot A., Lecompte T., « A novel settling and structural build-up measurement method », *Measurement Science and Technology*, vol. 19, 2008, 8p.
- Courard L., « Parametric study for the creation of the interface between concrete and repair products », *Materials and Structures*, vol. 33, n°1, 2000, p. 65-72.
- Emmons E.H., Vaysburd A.M., McDonald J.E., «A rational approach to durable concrete repairs », *Concrete International*, vol. 15, n°9, 1993, p. 40-45.
- Groot C.J.W.P., Larbi L., « The influence of water flow reversal on bond strength development in young masonry », *Heron*, vol. 44, n°2, 1999, p. 63-78.
- Mohr B., Biernacki J., Kurtis K., «Microstructural and chemical effects of wet/dry cycling on pulp fiber-cement composites», *Cement and Concrete Research*, vol. 36, n°1, 2006, p. 1240-1251.
- Morgan D.R., « Compatibility of concrete repair materials and systems », *Construction and Buildings Materials*, vol. 10, n°1, 1995, p. 57-67
- Peschard, A., Govin, A., Grosseau, P., Guilhot, B., Guyonnet, R. 2004 "Effect of polysaccharides on the hydration of cement paste at early ages," Cement and Concrete Research, 34 : 2153-2158
- Pichon H., Le système «Pouzzolanes naturelles Chaux Eau » à 38 et 100°C», Thèse de doctorat, Université de Grenoble I, 1994.
- Sedan D., Pagnoux C., Smith A., Chotard T., « Mechanical properties of hemp fibre reinforced cement: Influence of the fibre/matrix interaction », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, n°1, 2008, p. 183–192.
- Shi C., Day R.L., «Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators: Part II -Reaction products», *Cement and Concrete Research*, vol. 30, n°4, p. 607-613
- Sugo H.O., Page A.W., Lawrence S.J., « The development of mortar/unit bond », *Actes du* 9^{ème} Symposium sur la maçonnerie Canadienne, Fredericktown, Canada, 4-6 Juin 2001.